

**Міністерство освіти і науки України
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ДНІПРОВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**

ФАКУЛЬТЕТ ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ І ТЕХНОЛОГІЙ

Кафедра хімії

РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДУ ВИБУХОВИХ РЕЧОВИН

Методичні рекомендації

до самостійного вивчення теми з дисципліни

«Основи хімії енергонасичених речовин»

студентами спеціальності

161 Хімічні технології та інженерія

Дніпро
НТУ
2020

О.Ю. Свєткіна

Реакції розкладу вибухових речовин. Методичні рекомендації для самостійного вивчення теми з дисципліни «Основи хімії енергонасичених речовин» для студентів спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія / О.Ю. Свєткіна, Є.Б. Устименко, О.Б. Нетяга, Г.В. Тарасова.– Д.: НТУ «Дніпровська політехніка», 2020. – 20 с.

Упорядники:

О.Ю. Свєткіна, проф. (Вступ, Розділ 3);
Є.Б. Устименко, проф.(Розділ 2)
О.Б. Нетяга, ст. викл. (Розділ 2);
Г.В. Тарасова, асистент (Розділ 1).

Затверджено методичною комісією спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія (протокол № 2 від 29.10. 2020 р.). за поданням кафедри хімії (протокол № 3 від 20.10 2020 р.).

Розглянуто основні відомості про промислові вибухові речовини, їх класифікацію, фізичні та хімічні властивості, кисневий баланс.

Відповідальний за випуск завідувач кафедри хімії, проф. О.Ю. Свєткіна.

ВСТУП

Бакалавр зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія повинен одержати необхідні знання, щоб вміти прогнозувати і моделювати прийняття рішень в умовах хімічних технологій; визначати раціональні шляхи підбору сировини в хімічних технологіях для отримання показників якості та безпечності хімічної продукції

При вивченні дисципліни «Основи хімії енергонасичених речовин» важливою є тема «Реакції розкладу вибухових речовин».

У майбутньому підвищення техніко-економічних показників усіх технологічних процесів пов'язаних з енергонасиченими матеріалами, у тому числі і вибуховими речовинами, значною мірою будеться на удосконаленні існуючих і створенні новітніх технологій іх виготовлення і використання. Для цього майбутній спеціаліст у галузі енергонасичених матеріалів повинен одержати сучасні знання про вибухові речовини: про властивості індивідуальних вибухових речовин та методи їх виробництва, методи розрахунків параметрів вибухового перетворення. Розуміти, що вибухове перетворення всіх сучасних промислових ВР засноване на окисненні горючих елементів (вуглецю й водню), що головною характеристикою будь-якої ВР є її кисневий баланс, тощо.

1. ВИБУХОВІ РЕЧОВИНИ

Вибуховими речовинами (ВР) називаються такі хімічні системи, які під впливом певного імпульсу можуть зі значною швидкістю переходити в інші системи з утворенням газів і виділенням тепла, яке нагріває гази до високої температури, що викликає розвиток надзвичайно високого тиску в місці розташування ВР.

Вибухові хімічні системи можуть являти собою:

1. Газові суміші (метан + повітря, ацетилен + кисень).
2. Суміші твердих або рідких речовин з газами (вугільний, деревний пил + повітря, суміш нафта + повітря).
3. Рідкі суміші (нітробензол + нітратна кислота).
4. Суміші твердих і рідких компонентів (динаміти: рідкий нітрогліцерин + селітра).
5. Оксиліквіти (рідкий кисень + тверде пальне).
6. Тверді вибухові сполуки або суміші (тринітротолуол, амоніти).

На практиці використовують дві останні групи, причому найбільше розповсюдження одержали тверді вибухові сполуки або суміші.

Усі ВР – хімічно малостійкі системи, які під впливом деякого зовнішнього імпульсу прагнуть до переходу в більш стійкий стан.

До сучасних промислових ВР ставляться такі вимоги:

- Достатня потужність, що забезпечує необхідний руйнівний ефект.
- Простота й безпека виготовлення.
- Зручність і безпека при використанні.
- Сталість властивостей.
- Безвідмовність дії при достатньому початковому імпульсі.
- Однорідність дії при вибуху.
- Порівняно мала вартість.

Для зручності оцінювання сили вибуху різних вибухових речовин існує поняття «тротиловий еквівалент».

Тротиловий еквівалент – міра енерговиділення високоенергетичних подій, яка виражається в кількості тринітротолуолу (ТНТ), що виділяє при вибуху таку ж саму кількість енергії.

Таким чином тротиловий еквівалент вибухових речовин являє собою коефіцієнт, який показує у скільки разів сильніша чи слабша дана речовина в порівнянні з тротилом.

Питома енергія вибухового розкладання тринітротолуолу залежно від умов проведення вибуху варіює в діапазоні 980-1100 кал/г. Для порівняння різних видів ВР умовно прийняті значення 1000 кал/г або 4184 Дж/г, похідними величинами яких є:

1 грам тринітротолуолу виділяє 1000 термохімічних калорій, або 4184 джоулів;

1 кілограм ТНТ = $4,184 \cdot 10^6$ Дж;

1 тона ТНТ = $4,184 \cdot 10^9$ Дж;

1 кілотона (кт) ТНТ = $4,184 \cdot 10^{12}$ Дж;

1 мегатона (Мт) ТНТ = $4,184 \cdot 10^{15}$ Дж;

1 гігатона (Гт) ТНТ = $4,184 \cdot 10^{18}$ Дж.

Ці одиниці використовуються для оцінки енергії, що виділяється при ядерних вибухах, підривах хімічних вибухових пристрій, падіннях астероїдів і комет, вибухах вулканів та ін.

2. КЛАСИФІКАЦІЯ ВИБУХОВИХ РЕЧОВИН

Усі ВР можуть бути класифіковані за наступними ознаками: фізичний стан, хімічний склад, галузь використання, умови використання, характер дій на навколошнє середовище, механічний стан.

З точки зору хімії особлива увага приділяється класифікації ВР за хімічним складом, в якій всі вибухові речовини поділяються на два основні класи:

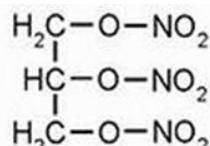
- вибухові хімічні сполуки;
- вибухові суміші.

2.1. Вибухові хімічні сполуки

Клас вибухових хімічних сполук може бути розділений на такі групи:

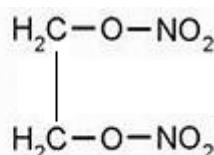
1. Азотнокислі ефіри спиртів:

- нітрогліцерин – $C_3H_5(ONO_2)_3$,

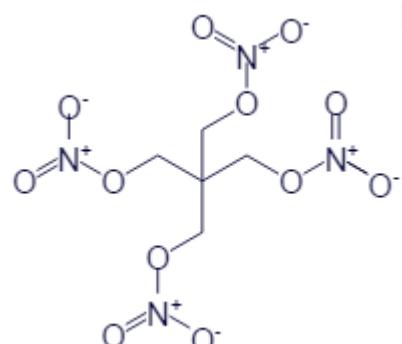


РЕШУЕГ.РФ

- нітрогликоль – $C_2H_4(ONO_2)_3$,



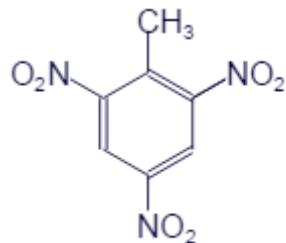
- пентаеритрит (тетранітрат або тен) $C_5H_8(ONO_2)_4$.



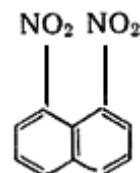
2 Нітратні (азотнокислі) ефіри клітковин: колодійна бавовна $C_{24}H_{31}O_{11}(ONO_2)_3$, що є складовою частиною динамітів.

3. Нітросполуки:

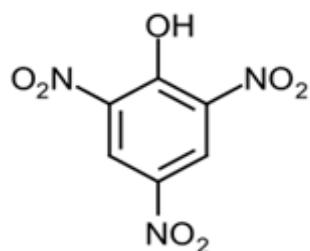
– тротил $C_6H_2(ONO_2)_3CH_3$



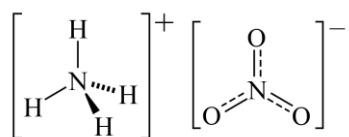
– динітронафталін $C_{10}H_6(ONO_2)_2$,



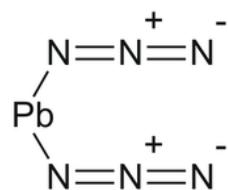
– пікринова кислота $C_6H_2(ONO_2)_3OH$,



4. Солі нітратної кислоти: аміачна селітра NH_4NO_3



5. Солі нітридної кислоти: азид свинцю $Pb(N_3)_2$



Ці солі поміщаються у детонатори як первинний снаряд, вони також застосовуються у детонуючих шнурах у суміші з бризантними ВР («бризантність» – здатність ВР під час вибуху подрібнювати та пробивати

середовища, прилеглі до заряду ВР. Вона обумовлена ударною дією продуктів детонації).

6. Солі грумучої кислоти, з яких широко відома грумуча ртуть $\text{Hg}(\text{CNO})_2$.



2.2. Вибухові суміші

Вибухові суміші містять у собі всі ВР, що представляють систему із двох або декількох сполук як вибухових, так і невибухових, які хімічно не пов'язані між собою. До цього класу належать: динаміти, амоніти, оксиліквіти, динамони та інші ВР, які відомі у гірництві.

Усі промислові ВР можуть бути поділені на шість груп залежно від своєї природи або від складових компонентів, що надають їм характерні властивості:

- аміачноселітрові ВР (амоніти і динаміти);
- нітрогліцеринові;
- нітропохідні ароматичного ряду;
- на основі рідкого кисню (оксиліквіти);
- хлоратні;
- чорний (димний) порох.

Найважливіші – ВР перших двох груп.

2.2.1 Аміачноселітрові ВР

Аміачна селітра (амонійна) з емпіричною формулою NH_4NO_3 є носієм кисню. Кількості його вистачає для окиснення пального (водню) самої селітри, а також залишається надлишок:



Одержано селітру синтетичним шляхом:

1 стадія – синтез аміаку з водню й азоту



2 стадія – окиснення аміаку до нітроген (ІІ) оксиду з поглинанням його водою

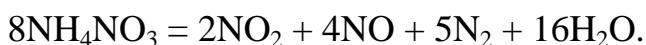


Отриманий нітроген (II) оксид окиснюється в нітроген (IV) оксид для одержання нітратної кислоти, що надалі реагує з аміаком і утворює амоній нітрат NH_4NO_3 (аміачну селітру):



Аміачна селітра – сипкий, кристалічний порошок білого кольору, дуже гігроскопічний, легко розчиняється у воді з поглинанням великої кількості тепла.

Сумарна реакція розкладу аміачної селітри при вибуху найімовірніше протікає за рівнянням:



Наведене рівняння характеризує вибух чистої селітри, тобто коли є надлишковий кисень. У сумішах селітри з речовинами, що мають нестачу кисню (амоніти і динамони), розклад при вибуху відбувається в напрямку використання кисню селітри для окиснення горючих елементів, що є в наявності у надлишку в другому компоненті суміші.

Аміачна селітра, що не містить домішок, у нагрітому стані не загоряється, тому що для реакції розкладу потрібна більша кількість тепла, ніж та, що виділяється при реакції (сумарний процес розкладу при температурах менше 260 °C проходить з поглинанням тепла), тому аміачну селітру використовують для приготування ВР у сумішах (амоніти, динамони, ігданіти).

Амонітами називаються механічні суміші аміачної селітри з нітропохідними ароматичного ряду (тротил, динітронафталін), що не містять нітроефірів. Часто в таких сумішах міститься деяка кількість целюлозних матеріалів (деревне борошно, борошно бавовняної макухи), що одночасно служать і як розпушувачі, і як пальне. Теплота вибуху амонітів від 2,1 до 8,4 Мдж/кг (від 500 до 2000 ккал/кг). Амоніти порівняно з іншими вибуховими речовинами мають малу чутливість до механічних дій (удар, тертя), високу хімічну стійкість, відносну безпеку у виробництві та зберіганні; недоліки: гігроскопічність, низька водостійкість, здатність до злежування.

Динамонами називають механічні суміші аміачної селітри з невибуховими паливними твердими домішками (борошно із соснової кори, торф, вижимки тощо). Основні властивості динамонів подібні до властивостей амонітів при деякій незначній відмінності – динамони більш водостійкі ніж амоніти.

Ігданітами називається гранулювану амонійну селітру, насычену рідкими паливними домішками (нафта, дизельне паливо тощо) у кількості до 6% від маси селітри.

2.2.2 Нітрогліцеринові ВР

Нітрогліцеринові ВР відрізняються присутністю в їх сполуках нітрогліцерину й розділяються на динаміти і низькопроцентні нітрогліцеринові ВР.

Вміст нітрогліцерину в динаміті коливається від 40 до 93%, а в низькопроцентних нітрогліцеринових ВР – від 11 до 30 %.

Основні властивості нітрогліцеринових ВР визначаються властивостями їх головного компонента – нітрогліцерину, а також нітрогліколю, який додається для зниження температури замерзання суміші. Нітрогліцерин $C_3H_5(ONO_2)_3$ є продуктом нітрації триатомного спирту – гліцерину, який отримують етерифікацією гліцерину сумішшю концентрованої нітратної та сульфатної кислот. Процес змішування кислот можна виразити наступною реакцією:



Рівняння етерифікації гліцерину нітратною кислотою в присутності сульфатної кислоти можна записати наступним чином:



Нітрогліцерин у чистому вигляді являє собою безбарвну прозору рідину маслянистої консистенції, схильну до переохолодження; технічний продукт має слабке живутувате забарвлення. Він змішується з органічними розчинниками, майже не розчиняється у воді, швидко розкладається лугами, гідролізується при нагріванні з водою до 80 °C. Нітрогліцерин токсичний, всмоктується через шкіру, викликає головний біль. Температура спалаху близько 200 °C. Теплота вибуху 6,535 МДж/кг. Температура вибуху 4110 °C. Густота 1,595 г/мл, в твердому вигляді – 1,735 г/мл.

Нітрогліцерин містить у собі великий запас схованої енергії, що досить швидко звільняється під впливом тертя, удару або при швидкому нагріванні.

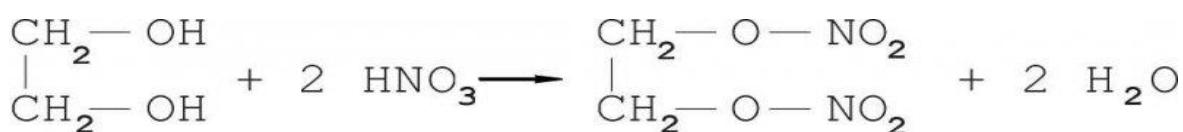
При вибуху нітрогліцерин повністю розкладається на газоподібні продукти, утворюючи вільний кисень:



Тонкий шар нітрогліцерину надзвичайно легко детонує від удару залізом по залізу, залізом по каменю, порцеляною по порцеляні й т.п.

Нітрогліколь $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ONO}_2)_2$, або динітрогліколь, є продуктом нітрації двоатомного спирту – гліколю і являє собою безбарвну прозору рідину з густиною 1,496 г/мл при температурі 15°C, $t_{\text{пл}} - 20$ °C. Нітрогліколь важко розчинний у воді, але добре змішується з органічними розчинниками. Теплота вибуху 6,8 МДж/кг.

Нітрогліколь отримують нітрацією етиленгліколю нітруючою сумішшю за реакцією:



При детонації нітрогліколь розкладається на вуглеводневий газ, воду та азот:



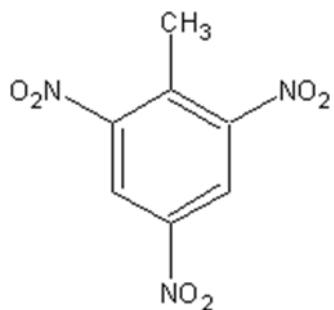
У хімічному відношенні нітрогліколь більш стійкий, ніж нітрогліцерин. Нітрогліколь надзвичайно чутливий до початкового імпульсу й так само як і нітрогліцерин вибуває від будь-якого теплового та механічного впливу. Чутливий до удару, тертя, вогню, іскри, являє собою складову частину нітрогліцеринових вибухових речовин, що використовується для зниження температури замерзання. Нітрогліколь токсичний.

Динамітами називаються суміші нітрогліцерину $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$ (у чистому вигляді або в суміші з нітрогліколем $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ONO}_2)_2$) з калієвою (KNO_3), натрієвою (NaNO_3), іноді аміачною (NH_4NO_3) селітрами, з добавками деревного борошна й стабілізаторів.

2.2.3. Нітропохідні ароматичного ряду

Тротил (тринітротолуол) $\text{C}_6\text{H}_2(\text{ONO}_2)_3\text{CH}_3$ – це одна з найбільш поширеніх близантних вибухових речовин. Він являє собою жовтувату кристалічну речовину з температурою плавлення 80,85 °C (плавиться в дуже гарячій воді), температурою спалаху 290 °C і густиною 1654 кг/м³. Теплота вибуху тротилу становить 4228 кДж/кг, він менш чутливий до тертя й нагрівання, ніж багато інших вибухових речовин, наприклад, динаміт, і спалахує тільки при температурі 290 °C, тому може бути відносно безпечно

нагрітий до температури плавлення. Графічна формула тринітротолуолу має вигляд:



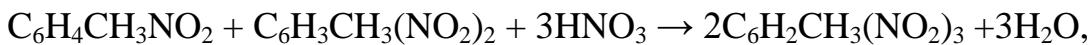
Він являє собою продукт нітрації толуолу, що отримують у дві стадії.

Перша стадія – нітрування толуолу сумішшю нітратної та сульфатної кислот:



сульфатна кислота використовується як водовід'ємний агент.

Друга стадія – суміш отриманих моно- і динітротолуола нітрують нітратною кислотою в присутності олеуму:



Олеум також використовується як водовід'ємний агент. Надлишок кислоти від другої стадії можна використовувати для першої.

2.2.4. Оксиліквіти

Оксиліквіти – вибухові суміші, що складаються із рідкого кисню та твердого горючого поглинача. Як пальне застосовуються різні вуглецевоміщуючі речовини, що мають поглинаючу властивість. До них належать деревне вугілля, сажа, деревне та пробкове борошно, мох, торф та деякі синтетичні речовини (карбен, або купрен – продукт полімерізації ацетилену).

Маючи у своєму складі рідкий кисень, що швидко випаровується (температура кипіння – 183 °C), оксоліквіти являють собою фізично нестійкі ВР; їх близантна дія через випаровування кисню швидко зменшуються до нуля. Природа поглинача обумовлює також і вибухові властивості оксоліквітів. Замінюючи поглинач, можна отримати цілу серію ВР, починаючи з металевого, сталого за дією димного пороху, та закінчуючи сильними близантними.

Оксиліквіт на основі берилію – одна з найпотужніших вибухових речовин, що відомі на сьогодні.

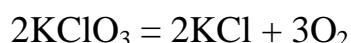
До оксиліквітів можна віднести й вибухові речовини на основі рідкого озону чи його суміші з рідким киснем, але практичного застосування такі суміші не мають у зв'язку з дорожнечею і нестійкістю озону, однак, при необхідності створення надпотужних вибухових речовин, існує можливість застосування такого варіанту.

Основними позитивними якостями оксиліквітів є необмежена сировинна база та незначна вартість.

2.2.5. Хлоратні ВР

Хлоратні ВР це вибухові речовини на основі калій хлорату $KClO_3$ (бертолетової солі). Крім окисника вони містять горючі добавки: тверді (парафін) та рідкі (газ та ін.). Хлоратні ВР чутливі до удару, тертя та вогню. Мають порівняно високу бризантність. Вибухове перетворення цих сумішей являє собою реакцію окиснення, що протікає дуже швидко (десятитисячні частки секунди). Необхідною умовою для перебігу реакції з такою величезною швидкістю є досить тісне зіткнення частинок пального і окиснювача між собою, що може бути досягнуто подрібненням і змішуванням складових частин суміші. При цьому реакція протікає тим швидше, чим тонше подрібнення компонентів суміші і чим тісніше вони змішані.

Хлорат калію багатий киснем і здатний легко віддавати його при вибуху:



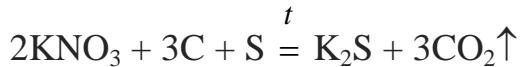
Отже, усі суміші калій хлорату з горючими речовинами, узятими в певних співвідношеннях, є вибуховими.

2.2.6. Чорний порох

Основними компонентами ***чорного (димного) пороху*** є калій нітрат, сірка й деревне вугілля; калій нітрат є окиснювачем (сприяє швидкому горінню), деревне вугілля – пальним, а сірка – додатковим компонентом (також як і вугілля, що є паливом у реакції, вона через невисоку температуру запалення поліпшує спалахуваність). Звичайно порохові суміші мають такий склад: 75 % KNO_3 (калієва селітра) 15 % С (деревне вугілля) і 10 % S (сірка).

Димний порох легко запалюється під дією полум'я й іскри, (температура спалаху $300 ^\circ C$), тому в зберіганні небезпечний. Він гігроскопічний, при вмісті

вологи понад 2% погано запалюється. Процес виробництва димних порохів передбачає змішування тонкоподрібнених компонентів й обробку отриманої порохової м'якоті до одержання зерен заданих розмірів. Побічним продуктом згоряння є сульфатна й сульфітна кислоти. Реакцію горіння димного пороху має наступний вигляд:



Ефективність горіння димного пороху багато в чому пов'язана зі ступенем подрібнювання компонентів, повнотою змішування й формою зерен у готовому продукті.

3. КИСНЕВИЙ БАЛАНС І ЙОГО ЗНАЧЕННЯ. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИБУХОВОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ ВР

Вибухове перетворення всіх сучасних промислових ВР засноване на окисненні горючих елементів (вуглецю й водню). Окиснювачем служить кисень, що у тій або іншій формі обов'язково вводиться до складу кожного ВР.

Крім того, до складу молекули вибухової хімічної сполуки входить азот, що зв'язує кисень.

Вибухові суміші, якими є всі сучасні промислові ВР, складаються не менше, ніж з двох компонентів. Одним із цих компонентів повинна бути речовина, що містить у надлишку горючі елементи (С і Н), а інший компонент повинен містити надлишковий кисень.

Як носій кисню в сучасні промислові ВР вводиться аміачна селітра. Іноді до складу ВР включаються з тією ж метою інші види селітри (натрієва, калієва і кальцієва), а також калій й натрій хлорат, калій й амоній перхлорат тощо.

Головною характеристикою будь-якої ВР є її кисневий баланс.

3.1 Кисневий баланс ВР

Кисневий баланс (K_δ) – це відношення маси надлишку чи нестачі кисню у вибуховій речовині для повного окиснення горючих елементів до молярної маси ВР

$$K_\delta = \frac{m_K}{M_{BP}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де m_K – маса кисню у ВР, г; M_{BP} – молярна маса ВР, г/моль.

Якщо склад ВР записати у вигляді елементної формули

$$\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{Al}_d\text{N}_e, \quad (2)$$

то для кисневого балансу цієї ВР у відповідності з (1) отримуємо формулу

$$K_6 = \frac{\left[c - \left(2a + \frac{b}{2} + \frac{3}{2}d \right) \right] \cdot 16}{M_{BP}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

де 16 –молярна маса атома Оксігену, г/моль.

У залежності від надлишку чи нестачі кисню розрізнюють ВР з нулевим, негативним чи позитивним кисневим балансом.

Кисневий баланс вважається **нульовим**, якщо кількість кисню у складі ВР дорівнює тій кількості, котра потрібна для повного окиснення усіх горючих елементів даної ВР, тобто

$$c = 2a + b/2 + 3d/2.$$

Випадок нульового кисневого балансу прослідковується на прикладі реакції вибухового перетворення нітрогліколю:

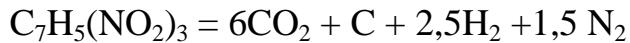


при цьому утвориться вуглекислий газ, пара води і зв'язаний азот.

Якщо кількість кисню у складі ВР недостатня для повного окиснення, то **кисневий баланс** звєтється **негативним**

$$c < 2a + b/2 + 3d/2.$$

Реакція вибухового перетворення при негативному кисневому балансі йде з утворенням карбон (ІІ) оксиду й іноді з виділенням елементарного вуглецю, що видно на прикладі хімічного перетворення тротилу:



Кисневий баланс є позитивним, якщо у складі ВР є надлишок кисню

$$c > 2a + b/2 + 3d/2.$$

При позитивному кисневому балансі реакція відбувається з виділенням вільного кисню, що видно із вибухового перетворення нітрогліцерину:



Чисельні значення кисневого балансу деяких ВР та їх компонентів наведені у табл.1.

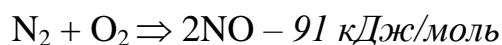
Таблиця 1
Кисневий баланс ВР та їх компонентів

Речовина	Хімічна формула	$K_\delta, \%$
Аміачна селітра	NH_4NO_3	+ 20
Калієва селітра	KNO_3	+ 39,6
Натрієва селітра	NaNO_3	+ 47
Калій хлорат	KClO_3	+ 39,2
Натрій хлорат	NaClO_3	+ 45
Калій перхлорат	KClO_4	+ 46,2
Натрій перхлорат	NaClO_4	+ 52,2
Борошно деревне	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$	- 137
Борошно злаків	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	- 132
Клітковина	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	- 118,5
Парафін	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$	- 346
Динітронафтальін	$\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NO}_2)$	- 139,4
Вуглець	C	- 266,7
Тротил	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$	- 74
Тен	$\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4$	- 10,1
Тетрил	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_4\text{NCH}_3$	- 47,4
Нітроглицерін	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$	+ 3,5
Динітрогліколь	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{ONO}_2)_2$	0
Гексоген	$(\text{CH}_2\text{NNO}_2)_3$	+ 21,6
Гримуча ртуть	$\text{Hg}(\text{CNO}_2)_2$	- 11,3
Алюміній	Al	- 89

Кисневий баланс має велике практичне значення. ВР з нульовим кисневим балансом вибухають з максимальним виділенням енергії. Окрім того, в залежності від величини позитивного або негативного кисневого балансу при вибуху ВР створюється значна кількість тих чи інших отруйних газів. При нестачі кисню створюється карбон (ІІ) оксид, хімічна реакція при цьому відбувається з меншим виділенням енергії:



При надлишку кисню створюється нітроген (ІІ) оксид, і хімічна реакція супроводжується поглинанням енергії:



3.2 Реакції вибухового перетворення ВР.

Рівняння реакцій вибухового перетворення ВР мають важливе значення: по-перше, за рівнянням вибухового розкладу можливо визначити кількість енергії, що виділяється; по-друге, за цим рівнянням підбирають рецептуру ВР для вибухових робіт у підземних умовах. Рівняння перетворення для окремих ВР наведені у табл.2.

Таблиця 2

Рівняння реакцій вибухового розкладу ВР

Тип ВР	Реакція розкладу	K ₆ , %
Аміачна селітра	$2\text{NH}_4\text{NO}_3 \Rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 20
Тротил	$2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3 \Rightarrow 3\text{N}_2 + 7\text{C} + 7\text{CO} + 5\text{H}_2\text{O}$	- 74
Тен	$\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4 \Rightarrow 2\text{N}_2 + 2\text{CO} + 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	- 10,1
Тетрил	$2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_4\text{NCH}_3 \Rightarrow 5\text{N}_2 + 3\text{C} + 11\text{CO} + 5\text{H}_2\text{O}$	- 47,4
Нітрогліцерін	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2) \Rightarrow 6\text{N}_2 + \text{O}_2 + 12\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$	+ 3,5
Динітрогліколь	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{ONO}_2)_2 \Rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0
Гексоген	$(\text{CH}_2\text{NNO}_2)_3 \Rightarrow 3\text{N}_2 + 3\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$	- 21,6

З точки зору рівнянь вибухового розкладу ВР розподілені на три групи:

- 1) ВР з кількістю кисню, достатньою для повного окислення горючих елементів;
- 2) ВР з кількістю кисню, недостатньою для повного згоряння, але достатньої для повного газоутворення;
- 3) ВР з кількістю кисню, недостатньою для повного газоутворення.

До першої групи відносяться ВР, для яких виконується умова

$$c \geq 2a + b/2 + 3d/2 \quad (4)$$

До цієї групи відносяться, наприклад, нітрогліцерін, нітрогліколь, нітрородігліколь, а також більшість промислових сумішних ВР.

Відношення ВР до другої та третьої групи визначається за умов

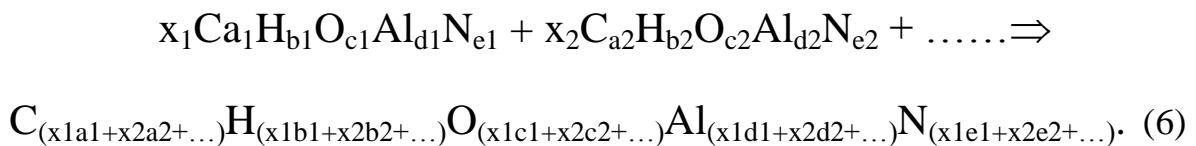
$$c < 2a + b/2 + 3d/2. \quad (5)$$

Різниця між другою та третьою групами полягає у тому, що у результаті вибухового розкладу ВР другої групи повністю перетворюються у гази, а продукт вибуху ВР третьої групи окрім газів містять тверді речовини (частіше над усе вільний вуглець у вигляді сажі).

Таким чином, продукти вибуху ВР другої групи можуть складатися з продуктів повного окиснення (H_2O , CO_2), продуктів неповного окиснення (CO) та елементарних газів (N_2 , H_2). Прикладом такого вибухового розкладу є тен. Одним з представників ВР третьої групи є тротіл (див.табл.2).

3.3 Розрахунок співвідношення компонентів у сумнішої ВР за заданою величиною кисневого балансу

Склад сумнішої ВР у загальному випадку записують у вигляді



За отриманою умовою елементною формулою (6) записують вираз (3) для кисневого балансу, задаються величиною умової молярної маси (звичайно її приймають $M_{BP} = 1000$ г/моль), та величиною одного з коефіцієнтів x_1 або x_2 . Зазвичай невідомим залишається коефіцієнт компонента з надлишком кисню, який і розраховують.

Для визначення складу двокомпонентної ВР із **нульовим кисневим балансом**, у котрій одна речовина має нестачу кисню, а друга – надлишок, приймаємо коефіцієнт для компонента з нестачею кисню $x_1=1$ (один моль). Оскільки кисневий баланс прийнятий нульовим, то чисельник формули (3) дорівнює нулю. Таким чином отримуємо наступне рівняння для визначення кількості молів компонента з надлишком кисню x_2 :

$$x_2 [c_2 - (2a_2 + b_2/2 + 3d_2/2)] = -[c_1 - (2a_1 + b_1/2 + 3d_1/2)] \quad (7)$$

Наприклад, для двокомпонентної ВР, яка складається з аміачної селітри і тротилу, для повного окиснення одного молю тротилу $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$ киснем аміачної селітри NH_4NO_3 необхідно x_2 її молів. Робимо розрахунок відповідно (7) при $d_1=d_2=0$ і отримуємо:

$$x_2[3 - (2 \cdot 0 + 4/2 + 3 \cdot 0/2)] = -[6 - (2 \cdot 7 + 5/2 + 3 \cdot 0/2)], \\ x_2 = 10,5.$$

Таким чином рівняння вибухового розкладу такої ВР має вигляд:



У процентному співвідношенні склад цієї ВР визначають так:

– вміст тротилу:

$$\Delta_T = \frac{M_T}{10,5M_{A.C.} + M_T} \cdot 100\% = \frac{227}{10,5 \cdot 80 + 227} \cdot 100\% = 21,275\%,$$

де $M_T = 227$ г/моль – молярна маса тротилу; $M_{A.C.} = 80$ г/моль – молярна маса аміачної селітри;

– вміст аміачної селітри:

$$\Delta_{A.C.} = 100\% - \Delta_T = 100\% - 21,275\% = 78,725\%$$

З промислових ВР наближені до цього складу амоніт N 6ЖВ і грамоніт 79/21. Обидві ВР містять по 79% аміачної селітри та 21% тротилу. Ці ВР мають невеличкий позитивний (0,4%) кисневий баланс.

Питання для самоперевірки

1. Надати визначення поняття «вибухова речовина».
2. Що називають тротиловим еквівалентом?
3. За якими ознаками класифікують ВР?
4. Як класифікують ВР за хімічним складом?
5. Чим відрізняються амоніти від динамонів?
6. Які вибухові хімічні сполуки використовуються в промисловості?
7. Як отримується аміачна селітра?
8. Що таке кисневий баланс ВР?
9. Який кисневий баланс ВР вважається нульовим?
10. Що можна визначити за рівнянням вибухового розкладу ВР?

Перелік рекомендованих посилань

1. Симанович Г. А. Руйнування гірських порід вибухом: навч. посіб / Г. А. Симанович, О. Є. Хоменко, М. М. Кононенко. — Д. : НГУ, 2014. — 207 с.
2. Руйнування гірських порід вибухом: Навч. посібник/ Г.А. Симанович , В.П. Меліхов.— Дніпропетровськ: Національний гірничий університет, 2003.— 116 с.
3. Викторов С.Д., Демидюк Г.П. Простейшие взрывчатые вещества// Вестн. АН СССР. – 1985. – № 7.– С. 102– 111.
4. Дубнов Л.В., Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. – М.: Недра, 1988. – 358 с.
5. ДСТУ EN 13631-1:2008...ДСТУ EN 13631-15:2008 (EN 13631-1...EN 13631-15, IDT) Вибухові речовини для цивільного застосування. Бризантні вибухові речовини. — регламентують вимоги, методики перевірки та визначення характеристик бризантних вибухових речовин.
6. Шевцов М. Р. Руйнування гірських порід вибухом / М. Р. Шевцов, П. Я. Таранов, В. В. Левіт, О. Г. Гудзь. — Донецьк : ДонНТУ, 2003. — 248 с.

Свєткіна Олена Юріївна

Устименко Євгеній Борисович

Нетяга Ольга Борисівна

Тарасова Ганна Володимирівна

РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДУ ВИБУХОВИХ РЕЧОВИН

Методичні рекомендації

до самостійного вивчення теми з дисципліни

«Основи хімії енергонасичених речовин»

студентами спеціальності

161 Хімічні технології та інженерія

В редакції авторів

Підписано до друку Формат 30x42/4.

Папір офсет. Ризографія. Ум. друк. арк. 1,4.

Обл.-вид. арк. 1,1. Тираж прим. Зам. №

НТУ «Дніпровська політехніка»
49005, м. Дніпро, просп. Д. Яворницького, 19.