

УДК 662.311.1

В.И. Колесов*, В.С. Тюрина

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

* kolesov_2001@mail.ru

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗРЫВЧАТЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СМЕСИ ПЕРХЛОРАТА КАЛИЯ И ДВОЙНОЙ СОЛИ ФЕРРОЦИАНИДА КАЛИЯ-МАГНИЯ

Впервые определены свойства смеси перхлората калия и двойной соли ферроцианида калия-магния, в дальнейшем кратко называемой МСК/ПХК. Оценивались чувствительность смеси к удару на копрах К-44-I, К-44-II, к трению (К-44-III), чувствительность к электрическому разряду, теплота взрыва в калориметрической установке. Проведены ДСК и ТГА анализы смеси.

Ключевые слова: смесь перхлората калия и двойной соли ферроцианида калия-магния, теплота сгорания, воспламеняемый состав, чувствительность к механическим воздействиям.

В промышленности и военном деле более 100 лет успешно использовались инициирующие пиротехнические воспламеняемые составы (ВС) на основе соединений свинца, в частности, смеси ферроцианида свинца с перхлоратом калия, которые имели хорошие эксплуатационные свойства. В последнее время актуален поиск новых ВС с большой скоростью горения, простых и дешевых в производстве, обладающих меньшей чувствительностью, чем штатные ИВВ, и не содержащие токсичных и тяжелых металлов (Pb, Hg).

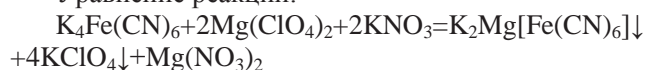
В прежних работах было установлено [1, 2], что смеси перхлората калия с желтой и красной «кровяными» солями (ферроцианид и ферроцианат калия) являются хорошим воспламеняемыми составами. Но так как «кровяные» соли гигроскопичны и гидролитически нестабильны, то стоит задача поиска более подходящих горючих.

Из литературы известна двойная соль - ферроцианид калия-магния $K_2Mg[Fe(CN)_6]$. Белый, с оттенком кремового цвета, малорастворимый кристаллический продукт. Малая растворимость (1,95 г/л при 17°C [3]) позволяла надеяться на малую гигроскопичность и на простой способ получения смеси путем совместного осаждения горючего и окислителя по обменной реакции.

Для получения смеси перхлората калия и двойной соли ферроцианида калия-магния, именуемой в дальнейшем для краткости МСК/ПХК, была разработана методика совместного осаждения горючего и окислителя по обменной реакции. К заранее смешанным растворам 1,84 г безводного $K_4Fe(CN)_6$ в 6 мл воды и 1,05г KNO_3 в 5,28 мл воды при перемешивании приливается раствор 3,32г $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в 2 мл воды. Образуется белая суспензия, наблюдается небольшой разогрев. Образовавшийся осадок фильтруют на воронке Бюхнера, промывают 3 раза дистиллированной водой по 10 мл и 1 раз 20 мл изопропилового спирта.

Полученный белый мелкокристаллический продукт сушат на воздухе.

Уравнение реакции:



Для определения размеров частиц полученной смеси применили фотографирование образцов через оптический микроскоп Motic DS-111. На рисунке 1 представлены частицы смеси МСК/ПХК, средний размер 3,7-4,6 мкм, что существенно меньше, чем при механическом измельчении компонентов ВС. То есть данный способ позволяет быстро и высокопроизводительно получать ВС лучшего качества, чем при традиционном способе.



Рис. 1. Фотография смеси МСК/ПХК под микроскопом

Полученная смесь при поджигании в количестве 5-10 мг очень быстро сгорала с глухим хлопком, яркой вспышкой и белым дымом, то есть демонстрировала свойства быстрогорящей пиротехнической смеси, и поэтому требовала подробного изучения ее взрывчатых свойств.

Чувствительность к удару определялась на копре К-44-I и К-44-II [4]. При определении чувствительности к удару на копре К-44-I (для ИВВ) наблюдалось 100% отказов с максимальной возможной высоты падения груза. На копре К-44-II по стандартной пробе находили процент взрывов из 25 параллельных испытаний при сбрасывании груза 10 кг с высоты 25 см. Масса образца составляла 20 мг. Применялся прибор №1 и ролики с фаской. В результате испытаний получено значение чувствительности, равное 4%. То есть по чувствительности к удару МСК/ПХК находится на уровне ТНТ [5].

Чувствительность к трению (скользящему удару) изучалась на копре К-44-III (копер Козлова). По принятой методике за нижний предел

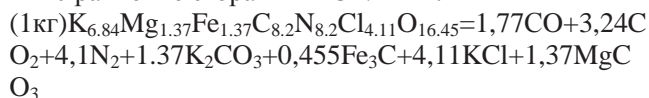
чувствительности вещества к трению (P_0) принимали максимальное значение давления прижатия 20 мг навески между двумя роликами, при котором не происходило ни одного взрыва (из 10 опытов) при ударном сдвиге роликов [6]. По результатам испытаний нижний предел чувствительности составил $P_0=7000$ ат. То есть чувствительность к трению у смеси МСК/ПХК меньше, чем у ТНТ с $P_0=4000$ ат [5].

Определение теплоты сгорания смеси МСК/ПХК проводили в стандартном калориметре В-08М ТУ 50-229-80 [7]. Использовалась модифицированная калориметрическая бомба из нержавеющей стали ($V=210,5$ см³), имеющая толстые стенки (15мм) и способная выдержать взрыв до 2 г мощного ВВ. Калориметр предварительно тарировался сжиганием навесок бензойной кислоты квалификации ОСЧ К-2. Определение теплоты взрыва и объема продуктов взрыва МСК/ПХК осуществлялось в среде гелия, поджигание нихромовой проволокой. Расчет теплоты сгорания производился по стандартным калориметрическим алгоритмам с учетом всех необходимых поправок и приведением к стандартным условиям. Средняя теплота сгорания $Q_v = 3940 \pm 40$ Дж/г; средний объем газов $V_o = 199 \pm 17$ л/кг.

Так как при получении смеси часть ПХК вымывается при водной промывке, то при теоретическом расчете теплоты сгорания оперировали количеством ПХК в смеси.

Расчет проводился по термодинамической программе "Real" в условиях постоянного объема и температуры закалки продуктов взрыва $T_{\geq} 1300$ К.

Уравнение сгорания МСК/ПХК:



Расчет объема газов:

$$V = 22,4 * N_g = 22,4 * 9,12 = 204,3 \text{ л/кг.}$$

Расчетная теплота сгорания $Q_v = 3921$ кДж/кг

При совпадении расчетной и теоретической теплоты сгорания получилось неплохое соответствие экспериментального и теоретического объема газообразных продуктов, что свидетельствует о правильности нашего предположения о составе смеси. Теплота сгорания МСК/ПХК на 30% превышает значение для применяемой смеси ферроцианида свинца с перхлоратом калия (3000 кДж/кг).

Для ВС требуется минимальная гигроскопичность. С целью проверки на гигроскопичность часть смеси была оставлена в эксикаторе над насыщенным раствором нитрата калия при комнатной температуре (относительная влажность 94%). Регулярно проводилось взвешивание смеси. Полученные значения привеса

свидетельствуют о том, что смесь МСК/ПХК негигроскопична в данных условиях.

Для установления кинетики термораспада данного вещества, были проведены серии опытов по ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) и ТГА (термогравитационного анализа), иллюстрирующих процесс распада МСК/ПХК при разных скоростях нагрева. Анализ производился на термоанализаторе Simultaneous DSK-TGA QSeries TMSDTQ600, газовая среда – воздух. Скорость нагрева 5-10-20°C/мин. Ниже представлен пример кривых ДСК и ТГА.

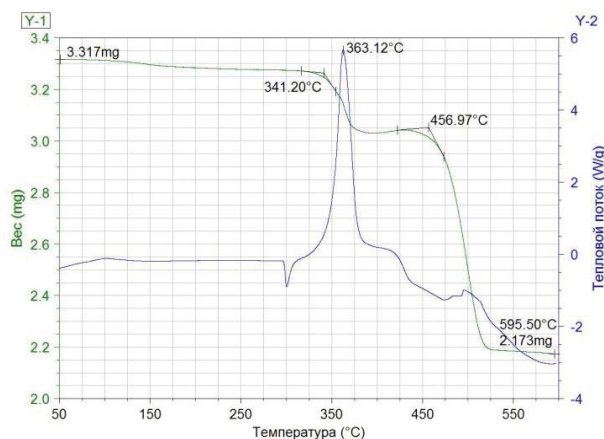


Рисунок 2. Кривые ДСК и ТГА МСК/ПХК при скорости нагрева 5°/мин.

Из дериватограммы видно, что термораспад с интенсивным тепловыделением и потерей веса начинается после 340°C, что свидетельствует о высокой термостойкости ВС. Формальную кинетику распада смеси МСК/ПХК рассчитывали по методу Киссинжера [8]. Уравнение для константы распада смеси МСК/ПХК выглядит так: $k = A * e^{(-E/RT)} = 4,4 * 10^{10} * e^{(-147653/RT)} \text{ с}^{-1}$

В заключение можно сказать, что в данной работе нам удалось провести предварительное изучение взрывчатых и термохимических параметров ВС МСК/ПХК. Смесь получена по способу совместного осаждения, что гораздо быстрее и безопаснее, чем принятый способ механического смешения горючих и окислителей. По чувствительности к механическим воздействиям ВС МСК/ПХК находится на уровне малочувствительных взрывчатых веществ, что способствует повышению безопасности при ее производстве и применении. Определена теплота сгорания ВС МСК/ПХК, которая в 1,3 раза больше, чем у типичных ВС. Это позволит уменьшить заряд в изделии с сохранением эффективности. Термическая стойкость ВС МСК/ПХК достаточно высока для применения в условиях высоких температур.

Колесов Василий Иванович к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Тюрина Вероника Серафимовна студент V курса кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Fronabarger J.W., "Igniter composition comprising a perchlorate and potassium hexacyano cobaltate III", US pat. 3793100, Feb. 19, 1974
2. Козак Н.Д. "Исследование свойств быстрогорящей пиротехнической смеси", дипломная работа, РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2015.
3. Robinson F. W. - Double and triple ferrocyanides // Journal of the chemical society - 1909. Vol. XCV. - P.1353.
4. ГОСТ 4545-48
5. Андреев К.К., Беляев А.Ф. Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз, 1960. - С.595
6. ГОСТ 50835-95
7. ГОСТ 147-95 (ИСО 1928-76)
8. Синдицкий В.П., Серушкин В.В. Термическое разложение энергетических материалов. М.: РХТУ им. Менделеева, 2012. - С. 151.

*Kolesov Vasilij Ivanovich**, *Tyurina Veronika Serafimovna*

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia.

* kolesov_2001@mail.ru

DETERMINATION OF EXPLOSIVE CHARACTERISTICS FOR MIXTURE OF POTASSIUM PERCHLORATE AND FERROCYANIDE OF POTASSIUM-MAGNESIUM DOUBLE SALT

Abstract

Properties of mixture potassium perchlorate and ferrocyanide of potassium-magnesium double salt are for the first time determined. Were estimated sensitivity of mixture to impact, to friction, electric discharge, heat of combustion. DSK and TGA analyses of the mixture were carried ou.

Keywords: mixture of potassium perchlorate and ferrocyanide of potassium-magnesium double salt, heat of combustion, ignition mixtures, sensitivity to mechanical influences.