

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

К. К. АНДРЕЕВ и А. П. ГЛАЗКОВА

К ТЕОРИИ АНТИГРИЗУТНОСТИ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 15 VII 1952)

Общеизвестно, что современные взрывчатые вещества, предназначенные для взрывных работ в угольных шахтах, опасных по газу или пыли, включают в свой состав значительные количества (до 40%) инертных солей, обычно хлористого натрия. Роль этих солей до недавнего времени рассматривалась только с точки зрения поглощения ими при взрыве части тепла взрыва, что приводит к снижению температуры газообразных его продуктов (1). В результате этого газы взрыва не в состоянии при смешении с метано-воздушной смесью разогреть ее до возникновения воспламенения.

Однако давно уже одним из нас (2) указывалось на недостаточность и односторонность такого объяснения действия инертных солей и обращалось внимание на возможную их роль при обрыве цепей реакций окисления и воспламенения метана. В дальнейшем эти соображения получили экспериментальное подтверждение (3). Было показано, что действие различных инертных солей при введении их в состав взрывчатых веществ специфично и не может быть сведено к охлаждению продуктов взрыва.

Естественно было предположить, что действие инертных добавок, помимо теплопоглощения, заключается в обрыве цепей реакций, приводящих к воспламенению метано-воздушной смеси*. Сильное влияние состояния стенок сосуда и незначительных примесей на возникновение воспламенения метано-воздушной смеси (5), обычное при цепных реакциях, говорит также в пользу этого допущения.

Мы полагаем, однако, что роль инертных добавок не исчерпывается двумя указанными функциями. Существенным фактором, обуславливающим антигризутность взрывчатых веществ, следует считать также влияние добавок на течение процесса взрыва взрывчатых веществ.

Этот процесс можно рассматривать (6) как горение частиц взрывчатого вещества в атмосфере газообразных продуктов реакции, имеющих вначале высокое давление, падающее по мере расширения газов. Горение идет через ряд ступеней и, если условия для догорания благоприятны (прочная оболочка заряда, большой его диаметр, тонкое измельчение компонентов смеси), оно приводит к конечным продуктам реакции (при достаточном количестве кислорода во взрывчатом веществе — CO_2 , H_2O , N_2). В противном случае анализ газов взрыва обнаруживает промежуточные продукты, например CO и NO и даже неразложившееся взрывчатое вещество.

* К этому же выводу позже пришел и наиболее выдающийся сторонник тепловой точки зрения — Одибер (4).

Есть основания предполагать (7, 4), что некоторые промежуточные продукты горения взрывчатых веществ существенно стимулируют воспламенение метано-воздушной смеси. Если взрыв протекает так, что реакции неполностью завершаются до смешения продуктов взрыва с метано-воздушной атмосферой, то это обстоятельство будет облегчать воспламенение метана.

Третьей функцией добавок является их ускоряющее действие на горение взрывчатого вещества, приводящее к более полному завершению химических реакций при взрыве.

Это наше предположение подтверждается опытами, показывающими, что хлористый натрий (а также некоторые другие «инертные» примеси) значительно ускоряют в известных условиях горение аммиачно-селитренных смесей.

При атмосферном давлении и обычной температуре аммиачная селитра или смесь ее и тротила в соотношении 80 : 20 не горят даже при значительном (до 40 мм) диаметре заряда; не горит в этих условиях также смесь, содержащая 10% хлористого натрия.

Однако при повышенных давлениях содержание хлористого натрия существенно увеличивает воспламеняемость и скорость горения. Так, столбик спрессованной аммиачной селитры не загорается в манометрической бомбе от воспламенителя в 3 г черного пороха, в то же время такой же столбик селитры, содержащей 10% NaCl, безотказно воспламеняется от воспламенителя весом 2,5 г.

Средняя скорость горения в манометрической бомбе ($p_{\max} \cong 600$ ат) спрессованной шашки смеси аммиачной селитры с хлористым натрием (90 : 10) была в $2\frac{1}{2}$ раза больше, чем скорость горения шашки чистой селитры.

При горении под постоянным давлением скорость горения смеси аммиачной селитры с тротилом (80 : 20) составляла при 105 ат ~ 31 г/см² · мин; при содержании 9,1% NaCl она увеличилась до 52 г/см² · мин. При 210 ат скорость горения чистой смеси была равна 56 г/см² · мин, при наличии добавки ~ 200 г/см² · мин.

Еще более наглядно каталитическое действие «инертных» добавок может быть иллюстрировано на примере смесей аммиачной селитры с древесным углем, которые способны к горению даже при атмосферном давлении.

В стеклянных трубках диаметром около 10 мм смесь аммиачной селитры с углем (84 : 16) при кубической плотности около 0,9 г/см³ горит при давлении ~ 3 ата со скоростью 3,3 г/см² · мин; при содержании 6,5% NaCl скорость горения смеси составляет 5,4 г/см² · мин, при 6,5% BaCl₂ — 5,3 г/см² · мин. Аналогичное влияние оказывает присутствие хлористого натрия на горение тройной смеси аммиачной селитры, тротила и угля (76 : 19 : 5).

Во всех рассмотренных опытах речь идет об увеличении скорости горения при содержании добавок. Вряд ли можно сомневаться, что это увеличение скорости горения имеет причиной более быстрое и более полное протекание химических реакций, происходящих при горении. Прямое доказательство этого было получено определением состава газов, образующихся при горении смеси (84 : 16) селитры с углем (кубическая плотность 1,4—1,6 г/см³) при атмосферном давлении (см. табл. 1).

Мы видим, что присутствие хлоридов натрия и бария резко снижает содержание окиси азота в продуктах горения*. Разумеется, нельзя считать, что окись азота (или даже двуокись азота, которая является одним из вероятных начальных молекулярных продуктов распада аммиачной

* С этим выводом согласуется и им объясняется установленное в ряде работ пониженное количество ядовитых газов (NO и CO), образующихся при подрыве в окружении песка зарядов антигрязутных взрывчатых веществ на основе хлористого натрия (8), а также аммонитов, содержащих калиевую селитру (9).

Таблица 1

Добавка	Состав газов в объемн. %						
	CO ₂	NO	O ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂
Без добавки	23,1	27,2	0,5	5,9	1,3	0,1	41,9
	20,3	32,1	0,1	6,4	1,0	0,2	39,9
	18,5	32,0	0,2	5,0	1,9	0,4	42,0
Среднее . . .	20,6	30,4	0,3	5,8	1,4	0,2	41,3
6,5% NaCl	24,6	9,2	0,6	7,7	1,5	2,1	54,3
	22,4	7,4	0,6	8,2	1,8	4,3	55,3
Среднее . . .	23,5	8,3	0,6	8,0	1,7	3,2	54,8
6,5% BaCl ₂	15,1	0,0	1,1	10,7	0,7	2,3	70,1
	20,2	0,2	1,3	5,5	2,7	2,3	67,8
Среднее . . .	17,7	0,1	1,2	8,1	1,7	2,3	68,9
6,5% NH ₄ Cl	23,2	25,4	0,5	6,3	0,2	0,2	44,2
	22,1	26,9	0,6	7,0	0,5	0,0	42,9
Среднее . . .	22,7	26,2	0,6	6,7	0,4	0,1	43,6

селитры) представляет собою именно тот и единственный промежуточный продукт, который стимулирует воспламенение метано-воздушной смеси. Наличие окиси азота в продуктах горения мы рассматриваем как простейший признак незавершенности реакции, которая (незавершенность) уменьшается в присутствии «инертных» добавок.

Таким образом, установленное увеличение скорости горения аммиачно-селитренных смесей и большая полнота протекания реакции их горения в присутствии хлоридов некоторых металлов говорят в пользу нашей гипотезы о том, что указанное влияние добавок является (наряду с теплопоглощением и торможением воспламенения метана) существенным фактором, обуславливающим антигрозутность взрывчатых веществ.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
11 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Audibert, *Revue de l'industrie minérale*, No. 373, 683 (1936); E. Audibert, R. Cheradame, *ibid.*, No. 399, 134 (1937). ² К. К. Андреев, *Сборн. Взрывное дело*, в. 34/35. Антигрозутные взрывчатые вещества, 33 (1938). ³ А. И. Гольбиндер, *ДАН*, 59, 261 (1948); Л. В. Дубнов, *Уголь*, 24, № 2, 17 (1949). ⁴ E. Audibert, *USA Bureau of Mines, Bull.*, No. 489 (1950). ⁵ E. Audibert, *Ann. des mines et carburants, Mém.* 135, № 8—9, 3 (1946). ⁶ А. Я. Апин, *ДАН*, 24, 922 (1939); *ЖФХ*, 20, 1367 (1946). ⁷ К. К. Андреев, М. А. Рабинович, *ЖФХ*, 24, 655 (1950). ⁸ А. И. Гольбиндер, К. К. Андреев, *Антигрозутные взрывчатые вещества*, 1947, стр. 110. ⁹ К. К. Андреев, М. М. Пуркалн, *ДАН*, 51, 445 (1946).