

УДК 662.215.5

**Оценка чувствительности к тепловому воздействию некоторых составов на основе аммиачной селитры**

*Е. П. Гаджиева, А. Е. Франтов, А. Н. Шушпанов, А. Я. Васин,  
Г. Г. Гаджиев*

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,  
Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В.  
Мельникова РАН  
г. Москва*

Отрасли, использующие аммиачную селитру как сырье для производства взрывчатых веществ (ВВ) являются вторым по емкости сегментом ее потребления на внутреннем рынке после сельского хозяйства. Наиболее широко в промышленности и горном деле применяются многокомпонентные смеси аммиачной селитры с различными видами углеводородных горючих материалов и взрывчатых веществ.

Работа посвящена определению пожаровзрывоопасных характеристик составов ИСУ-4К и ИСУ-5Р на основе аммиачной селитры полученных из ИПКОН РАН. Их состав представлен в таблице 1.

**Таблица 1. Содержание компонентов (масс. %) в ИСУ-4К и ИСУ-5Р**

Наименование компонента	Наименование состава и содержание, масс. %	
	ИСУ-4К	ИСУ-5Р
Селитра аммиачная гранулированная	86,0±0,5	93,5±0,5
Селитра аммиачная дробленая	2,5±0,5	2,0±0,5
Дизельное топливо	4,5±0,5	2,25±0,5
Мелочь коксовая	7,0±0,5	-
Резиновая крошка	-	2,25±0,5

Для исследования составов в первую очередь использовали метод дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК). Термические характеристики образцов получены на приборе NETZSCH для синхронного анализа ТГ/ДСК NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. Термограммы были сняты при разных скоростях нагрева. На рисунке 1 представлена типичная термограмма на примере ИСУ-4К. На данной термограмме видны эндотермические пики при температурах 50°C, 95°C, 132°C, 167°C, соответствующие фазовым переходам чистой аммиачной селитры, которые были получены методом ДСК при 2°C/мин (52,5°C, 89°C, 127°C, 169°C) [1]. При 225°C начинается интенсивный экзотермический эффект, сопровождаемый резкой потерей массы, что связано с термоокислительными реакциями, в которых аммиачная селитра проявляет

себя как окислитель, а восстановителем являются органические компоненты. В таблице 2 приведены данные, полученные при обработке термограмм ИСУ-4К, ИСУ-5Р, а также чистой аммиачной селитры, снятых при разных скоростях нагрева.

При анализе термограмм видно, что с увеличением скорости нагрева пики смещаются вправо, что согласуется с [2]. Термостойкость ИСУ 4К ниже чем термостойкость ИСУ 5Р, что связано с большим содержанием органических компонентов. При сравнении составов с чистой аммиачной селитрой так же наблюдается снижение термостойкости, а экзотермические пики становятся более интенсивными и характеризуются более резкой потерей массы.

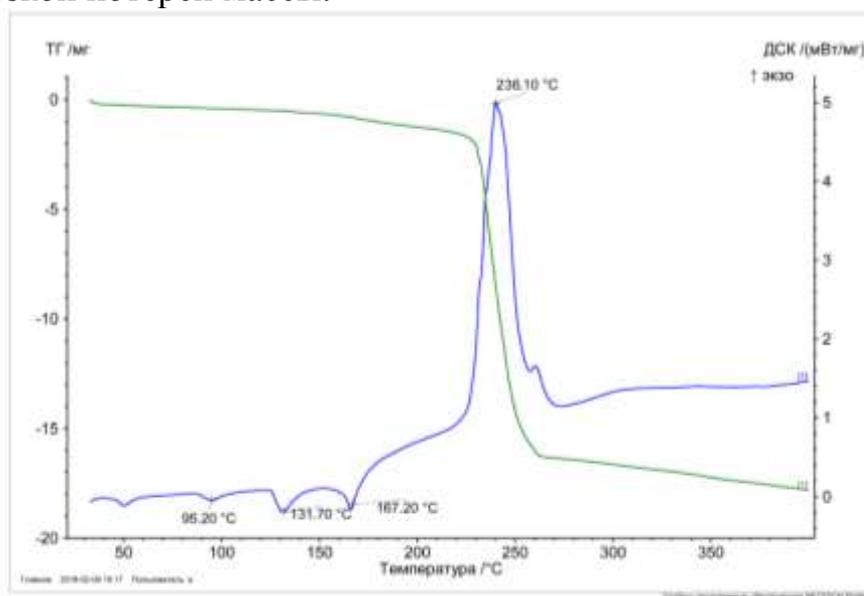


Рис.1. Термограмма ИСУ-4К при скорости нагрева 5 °С/мин.

Таблица 2. Температурные данные, полученные для составов методом ДСК

Характер эффекта	ИСУ-4К				ИСУ 5Р				Аммиачная селитра	
	Скорости нагрева °С/мин									
	2,5	5	10	20	2,5	5	10	20		10
эндо	45	50	50	57	45	50	-	55	55	
эндо	91	95	95	96	92	94	95	99	93	
эндо	127	132	129	133	126	130	133	136	129	
эндо	164	167	166	167	165	166	166	169	164	
экзо	220	236	245	252	232	237	249	261	298	

На основании термограмм, полученных при разных скоростях нагрева, можно определить кинетические параметры термического распада в неизотермических условиях ИСУ 5Р и ИСУ 4К с использованием метода

Киссинджера [3], которой был также использован для определения кинетических параметров в работах [4-6].

В соответствии с этим методом, температура максимума экзотермического пика, определяемая по кривой ДСК, связана со скоростью нагрева следующим уравнением:

$$\ln \frac{\phi}{T_{max}^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_{max}}$$

где  $\phi$  - скорость нагрева, °C/с;  $T_{max}$  - температура максимума экзотермического пика, К; А - предэкспоненциальный множитель, с<sup>-1</sup>;  $E_a$  - энергия активации, Дж/моль; R - универсальная газовая постоянная, Дж/моль · К

В таблице 3 приведены данные по температурам максимума экзотермического пика и скоростям нагрева ИСУ-5Р и ИСУ-4К, а также значения, которые использовались при построении зависимости  $\ln \frac{\phi}{T_{max}^2}$  от  $1/T_{max}$ , представленной на рис. 2.

Таблица 3. Данные для расчета кинетических параметров термического распада ИСУ-5Р и ИСУ-4К

$\phi$ , К/мин	$\phi$ , К/с	$t_{max}$ , °C	$T_{max}$ , К	$1/T_{max}$	$\ln \frac{\phi}{T_{max}^2}$	k, с <sup>-1</sup>	ln k
<b>ИСУ-5Р</b>							
2,5	0,0416	232	505	0,00198	-15,627	0,00283	-5,867
5	0,0833	237	510	0,00196	-14,953	0,00555	-5,193
10	0,167	249	522	0,00191	-14,307	0,01059	-4,546
20	0,333	261	534	0,00187	-13,659	0,02025	-3,899
<b>ИСУ-4К</b>							
2,5	0,0416	220	493	0,00202	-15,579	0,00266	-5,927
5	0,0833	236	509	0,00196	-14,949	0,00500	-5,298
10	0,167	244	517	0,00193	-14,287	0,00969	-4,636
20	0,333	252	525	0,00190	-13,625	0,01879	-3,973

Тангенс угла наклона прямой равен коэффициенту в полученном уравнении прямой (он составляет 17329 для ИСУ-5Р и 15544 для ИСУ-4К) и равен  $E_a/R$ , а свободный член в уравнении равен  $\ln \frac{AR}{E_a}$ . Отсюда для ИСУ-5Р  $E_a = 144,1$  кДж/моль (34,4 ккал/моль) и  $\lg A = 12,4$ . Для ИСУ-4К получили  $E_a = 129,2$  кДж/моль (30,9 ккал/моль) и  $\lg A = 11,1$ .

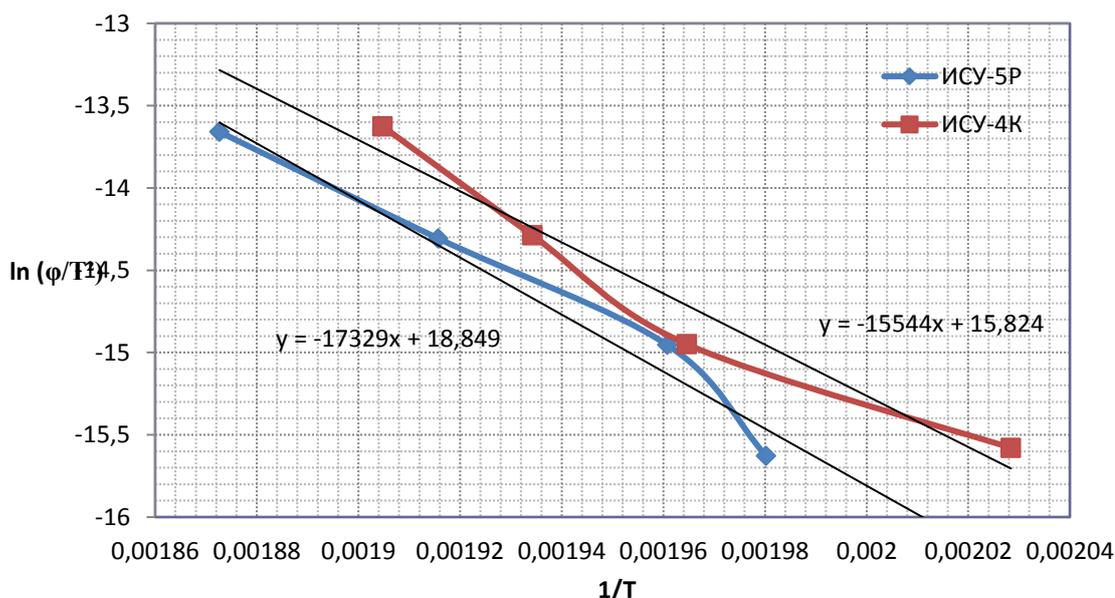


Рис. 2. Зависимость  $\ln \frac{\varphi}{T_{max}^2}$  от  $\frac{1}{T_{max}}$  для ИСУ 5Р и ИСУ-4К

С помощью установки ОТП была определена температура, при которой задержка вспышки смесей составила 60 с.

Непосредственно перед вспышкой во всех случаях наблюдалось обильное выделение белых паров в течение нескольких (до 5) секунд. ИСУ-5Р вспыхивал без дымовыделения при температурах свыше 396 °С, а образец ИСУ-4К свыше 349 °С. Во всех случаях после вспышки у ИСУ-5Р наблюдалось догорание вещества в течение нескольких секунд (3-5 с.), а у ИСУ-4К при горении – наблюдался сильный выброс искр в вертикальный ток горячих газов. Температура вспышки с задержкой 60 секунд составила: для ИСУ-5Р – 396 °С, а для ИСУ-4К – 349 °С. Для получения полной оценки пожаровзрывоопасности требуется дальнейшее исследование вещества.

### Список литературы:

1. Т.С. Бабкина. Фазовые равновесия в бинарных и тройных системах на основе нитрата аммония и мочевины: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – М., 2014. – 75-79с.
2. Уэндландт. Термические методы анализа = Thermal Methods of Analysis / Пер. с англ. под ред. В. А. Степанова и В. А. Берштейна. — М.: Мир, 1978. — 18 с.
3. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis, Anal. Chem., 1957, Vol.29 (11), pp. 1702-1706
4. С.А. Платонова, А.Я. Васин, А.Н. Шушпанов, Г.Г. Гаджиев. Пожаровзрывоопасность гидрохлорида 5-аминолевулиновой кислоты и его полупродукта синтеза // Материалы международной н/п конференции молодых ученых по проблемам техносферной безопасности, М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2017, с 14-17

5. С. А. Платонова, А. Н. Шушпанов, А. Я. Васин, Г. Г. Гаджиев. Исследование пожаровзрывоопасных свойств гидрохлорида 5-аминолевулиновой кислоты и его полупродукта синтеза // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXI, № 13, Москва. — Т. 31 из 13. — РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. — С. 78–80.
6. Васин А.Я., Гаджиев Г.Г., Райкова В.М., Аносова Е.Б., Шушпанов А.Н. О взрывоопасности некоторых органических соединений с explosiforными группами // Химическая промышленность сегодня, 2016, № 12, с. 51-55.