

САМОПРОИЗВОЛЬНЫЙ ВЗРЫВ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ В КОНТАКТЕ С ОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ, ВЫДЕЛЯЮЩИМ АКТИВНЫЙ ХЛОР

© 2007 г. Б. С. Ермолаев¹, А. А. Сулимов¹, А. А. Борисов¹, Б. Л. Корсунский¹,
М. К. Сукоян¹, В. А. Фотеенков¹, П. В. Комиссаров¹,
Г. Н. Соколов¹, В. В. Неделько², А. В. Шагин², А. И. Казаков²,
Ю. И. Рубцов², А. Н. Прель³, Б. А. Хасанов³, П. Видаль³

¹Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва

E-mail: bse@center.chph.ras.ru

²Институт проблем химической физики Российской академии наук, Москва

³Лаборатория горения и детонации, Пуатье, Франция

Поступила в редакцию 28.11.2006

Изучены физическая картина и последствия взаимодействия аммиачной селитры с химически несовместимым органическим соединением дихлоризоциануратом натрия, выделяющим активный хлор при растворении в воде. Используются различные методы регистрации, включая калориметрию и термогравиметрию для изучения кинетики взаимодействия, масс-спектрометрический анализ газовых продуктов, визуальные наблюдения и термопарные измерения на открытом воздухе, а также скоростную фотографию, оптико-волоконные датчики и пьезометрию для изучения развития взрыва и детонации в образцах, помещенных в цилиндрические, стальные или пластиковые оболочки. Образцы массой от долей грамма до 25 кг готовили из исходных гранулированных или измельченных порошков в виде смеси или в виде отдельных слоев, уложенных один на другой. Увлажнение образцов приводило к самопроизвольным экзотермическим реакциям и разогреву. Во многих опытах наблюдались взрывы разной интенсивности, в том числе с параметрами, соответствующими низкоскоростной детонации. Отличительными особенностями процесса являются низкая энергия активации экзотермических реакций и образование малостойкого газа, предположительно трихлорида азота, разлагающегося со взрывом при температуре выше 115°C. Рассмотрено влияние, которое оказывают на интенсивность реакций и их последствия изменение условий экспериментов, в том числе содержание влаги и способ введения воды в образцы, начальная температура, дисперсность компонентов и масса образцов. Однако даже в максимально благоприятных условиях низкоскоростная детонация не переходит в нормальную детонацию.

ВВЕДЕНИЕ

Аммиачная селитра, твердый окислитель, широко используется как удобрение и как основной компонент промышленных ВВ. Она обладает высокой термической стойкостью и в обычных условиях производства, хранения и транспортировки не нуждается в особых мерах взрывобезопасности, которые применяются для ВВ. Имеются, однако, материалы, в контакте с которыми химическая стойкость аммиачной селитры резко падает. Такие материалы хорошо известны, и их перечень вместе с анализом механизмов, приводящих к снижению химической стойкости селитры, можно найти в [1–4]. В этом перечне можно обнаружить вещества, с которыми аммиачная селитра вступает в самоподдерживающееся превращение при комнатной температуре. К ним относятся минеральные кислоты, сера, сульфиды и некоторые хлорсодержащие соединения. Эти реакции обладают высоким экзотермическим эф-

фектом и создают реальную опасность самопроизвольного взрыва. Документы, регламентирующие правила безопасности при обращении с аммиачной селитрой, требуют исключения ее контакта с этими веществами. Вместе с тем, механизмы взаимодействия аммиачной селитры с вышеназванными веществами представляют определенный интерес как для уточнения физической картины взрыва и оценки возникающих опасностей, так и для изучения механизмов соответствующих химических реакций. Однако в литературе до последнего времени такие данные отсутствовали.

В данной статье приводятся результаты комплексных исследований, в которых в качестве материала, химически несовместимого с аммиачной селитрой, выбрано порошкообразное вещество дихлоризоцианурат натрия ($N_3C_3O_3Cl_2Na$), для краткости обозначенное как вещество "Н". Отличительная особенность этого вещества состоит в

гом, что при его растворении в воде образуется активный хлор. Взаимодействие аммиачной селитры с дихлоризоциануратом натрия исследовалось в [5] в связи с выяснением возможных причин катастрофического взрыва 300 т аммиачной селитры на заводе AZF в Тулузе (Франция) 21 сентября 2001 г. Опыты проводились на зарядах массой до 30 кг, которые помещались в прочные барабаны. Компоненты, предварительно разделенные, перемешивались благодаря медленному вращению барабана. Наиболее взрывоопасными признаны влажные компоненты, содержащие 1–2 вес. % воды. Взрывы разной мощности, некоторые с формированием воздушной взрывной волны, происходили спустя несколько десятков минут после начала вращения барабана. На стадии взаимодействия, предшествующей взрыву, с помощью спектрометрии в ультрафиолетовой и видимой областях обнаружен трихлорид азота, чрезвычайно нестойкое взрывчатое вещество.

Наше исследование проводилось независимо и почти одновременно с работой [5]. Физическая картина взаимодействия между аммиачной селитрой и веществом “Н” была изучена как для смесей, так и для отдельных, неперемешанных слоев. Смесей готовили при весовом соотношении 1 : 1, что примерно соответствует стехиометрии. В слоевых образцах порошки компонентов размещали один над другим слоями одинаковой толщины. Толщина слоев варьировалась в зависимости от массы образца и площади сечения сосуда. Были проведены визуальные наблюдения и измерения разогрева при атмосферных условиях, опыты в манометрической бомбе с регистрацией диаграммы давление-время, а также опыты по развитию взрыва и детонации в зарядах, заключенных в стальные или пластиковые трубы с фотографической, оптико-волоконной и пьезометрической регистрацией. Масса образцов, в зависимости от вида исследования, изменялась от 0.03 г до 25 кг. При анализе и объяснении наблюдаемых эффектов были использованы данные, полученные в ходе термохимических исследований и измерений ударно-волновой чувствительности.

Опыты проводили на аммиачной селитре (Франция) гранулометрической плотностью около 700 кг/м³, предназначенной для промышленных ВВ и состоящей из пористых сферических гранул средним диаметром 1–2 мм. Вещество “Н” – полидисперсный порошок со средним размером частиц около 0.8 мм. Компоненты использовали либо в исходном гранулированном виде, либо в виде фракций с размером частиц 0.63–1.25 мм и 0.25–0.63 мм, которые получали дроблением и рассевом с помощью сит. Перед опытом компоненты тщательно высушивали. Для увлажнения применяли разные способы: воду вводили непосредственно в готовый сухой образец с помощью шприца или специального инжектора либо ком-

поненты еще до приготовления образца выдерживали во влажной атмосфере, определяя количество поглощенной влаги по увеличению веса. В отдельных опытах готовую смесь сухих компонентов всыпали в сосуд, на дне которого находилось некоторое количество воды.

ФИЗИЧЕСКАЯ КАРТИНА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ С ВЕЩЕСТВОМ “Н” ПРИ АТМОСФЕРНЫХ УСЛОВИЯХ

Образцы, приготовленные из тщательно высушенных компонентов, в виде отдельных слоев, уложенных один на другой, не проявляют видимых следов экзотермического взаимодействия, по крайней мере, при наблюдении в течение нескольких часов в диапазоне от комнатной температуры до 64°C. Термогравиметрические и калориметрические измерения, выполненные с этими образцами массой около 30 мг, показали, что интенсивное взаимодействие с заметной убылью массы образца происходит при нагреве до 140–145°C.

Оба компонента гигроскопичны и в исходном состоянии могут содержать от 0.2 до 2% влаги. Поведение образцов небольшой массы при содержании влаги менее 4% почти не отличается от сухих образцов. Однако если изменить условия опыта, наблюдается иная картина. В атмосфере воздуха 100%-ной влажности содержание воды в образцах быстро растет. К примеру, в этих условиях при температуре 35°C образцы аммиачной селитры массой около 30 мг набирают 25%-ный прирост за 3–4 ч, а образцы вещества “Н” – за 16–17 ч. Если аналогичный опыт проводить на слоевом образце, то диаграмма изменения веса во времени на фоне в целом возрастающей зависимости, связанной с поглощением влаги, обнаруживает участки, на которых наблюдается потеря веса. Это, очевидно, объясняется выделением газов, образующихся в результате взаимодействия компонентов.

Визуальные наблюдения показывают, что увлажнение образца приводит к выделению газов, образованию пены, изменению цвета и заметному увеличению объема, занятого образцом. Термопарные измерения регистрируют разогрев, величина которого оказывается различной в зависимости от поверхности контакта компонентов, способа увлажнения и количества введенной воды. На слоевых образцах массой до 300 г разогрев не превышает 25°C. На смесевых образцах даже заметно меньшей массы (2–5 г) при добавлении воды в количестве более 5 вес. % термopарa регистрирует разогрев на 40–70°C с последующим охлаждением. При массе смесевых образцов 20 г и более при добавлении воды температура быстро (в течение 30–70 с) достигает 100°C, затем

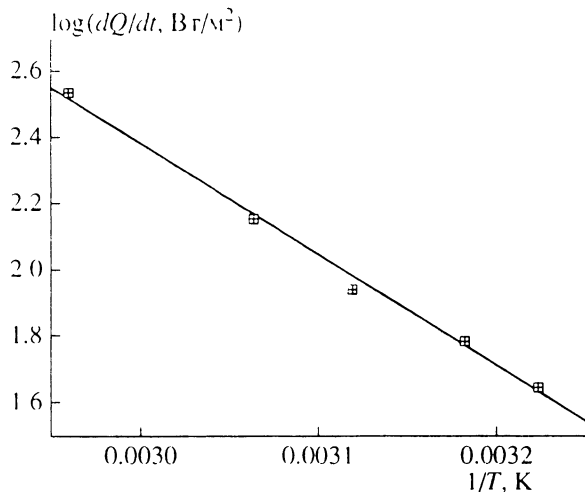


Рис. 1. Зависимость скорости тепловыделения (отношенной к площади поперечного сечения образца и усредненной за первые 10 мин взаимодействия) от обратной начальной температуры. Автоматический дифференциальный калориметр ДАК-1-1. Слой вещества "Н" массой 0.1 г с добавкой 12% воды уложен на слой 0.1 г сухой аммиачной селитры (6%-ная влажность в расчете на образец).

происходит взрыв с разрушением стакана и выбросом содержимого.

Калориметрические исследования, выполненные на увлажненных слоевых образцах массой около 0.25 г при содержании влаги (в расчете на образец) от 2 вес. % и выше, показали, что тепловыделение имеет резкий пик скорости в первые несколько минут после приготовления образца и введения его в ампулу. Затем тепловыделение резко замедляется. В открытых ампулах, когда газообразные продукты реакции и пары воды уходят в атмосферу, химическое превращение прекращается задолго до полного потребления реагентов. Данные по максимальной величине скорости тепловыделения, измеряемой в каждом опыте, несмотря на имеющийся разброс, обнаруживают влияние влажности и начальной температуры. Наиболее высокая скорость тепловыделения наблюдается при 3–5%-ном содержании воды (в расчете на образец). При более высокой влажности дальнейшего роста скорости тепловыделения не наблюдается. При увеличении начальной температуры (в диапазоне от 20 до 74°C) скорость тепловыделения растет, подчиняясь аррениусовой зависимости с низкой энергией активации (30–65 кДж/моль), обычно присущей обменным или окислительно-восстановительным реакциям. Пример такой зависимости показан на рис. 1.

Видеосъемку процесса, происходящего при увлажнении, проводили на смесевых образцах, приготовленных из измельченных компонентов фракции 0.25–0.63 мм. Образцы массой около 2 г поме-

щали в стакан из плексигласа диаметром 10 мм. Сухая смесь легко зажигается спиралью накаливания, помещенной сверху на образец, и горит со средней скоростью около 0.6 мм/с в беспламенном режиме, выделяя белый дым и оставляя серовато-белый пористый каркас. Если увлажнить образец, вводя сверху с помощью шприца 0.2–0.3 г воды, то это инициирует интенсивное образование пены, которое приводит к увеличению объема, занятого вспененной массой, в 4–5 раз. Подъем пены длится в течение 5–10 сек и происходит со скоростью около 5 мм/с. Если теперь подать напряжение на спираль накаливания, которая благодаря подъему уровня пены оказывается погруженной в смесь, то происходит взрыв с выбросом значительной части увлажненной смеси. После этого взрыва в массе смеси, оставшейся в стакане, продолжают более слабые, локальные взрывы – хлопки и выбросы вещества.

Очевидно, что вспенивание увлажненной смеси происходит благодаря выделению газов. Если установить спираль накаливания на 30–50 мм выше уровня поднявшейся пены и подать напряжение, то взрыв произойдет в газе, вызывая последующий взрыв в пене и серию более слабых, локальных взрывов – хлопков вблизи дна стакана. Хотя в большинстве опытов после завершения эксперимента стакан оставался целым, в нескольких опытах взрыв пены оказался гораздо более мощным, вызвав разрушение стакана и оставив вмятину в стальной пластине, поддерживающей стакан, в том месте, где в момент взрыва, согласно видеосъемке, находилась верхняя граница пены, контактирующая с чистым газом.

Чтобы определить температуру, при которой инициируется взрыв в газовой фазе, мы провели аналогичные опыты с приподнятой спиралью накаливания, вклеив в нее спай хромель-копелевой термопары. Эти опыты показали, что газ, выделяемый увлажненной смесью, не воспламеняется, если температура спирали ниже 115°C. При более высоких температурах газ разлагается со взрывом.

Полигонные испытания с образцами массой от 6.4 до 25 кг показали следующее. В случае слоевых образцов, уложенных на поддоне площадью 0.4 м² двумя слоями толщиной по 4 см каждый, взаимодействие компонентов началось спустя 3 с после запуска устройства для увлажнения образца 1.2 л воды. Начало взаимодействия было достаточно бурным и сопровождалось интенсивным выделением белого дыма. После того, как термопара, размещенная на границе контакта слоев, показала рост температуры до 40°C, произошло несколько громких хлопков и начались периодические, локальные выбросы реагирующего вещества. Через 20 мин взаимодействие прекратилось.

Полигонные испытания со смесью аммиачной селитры и вещества "Н" проводили в пластиковых баках объемом 35 л. Во всех опытах увлажнение смеси приводило к самопроизвольным экзотермическим реакциям и разогреву. Последствия этих реакций различались от опыта к опыту (без каких-либо систематических закономерностей), охватывая диапазон от вялотекущего процесса, который начинался слабым хлопком и выбросом облака белого дыма с последующим плавлением и загоранием стенки контейнера, до энергичного взрыва, приводящего к разрушению установки, дроблению стенок пластикового контейнера на мелкие осколки размером несколько сантиметров и образованию кратера. Непосредственно перед взрывом отсутствовали какие-либо заметные проявления, кроме роста температуры, которая чаще всего поднималась до 100°C и выше. Однако большое количество непрореагировавшего вещества, разбросанного в результате взрыва и покрывающего землю в радиусе 25 м вокруг кратера, и умеренный бризантный эффект взрыва свидетельствуют об отсутствии полноценной детонации.

Детальное обсуждение химического механизма рассмотренного взаимодействия выходит за рамки данной статьи, и мы сделаем лишь несколько замечаний. В водном растворе происходит частичная диссоциация аммиачной селитры с образованием аммонийного катиона и аниона азотной кислоты [6] и гидролиз вещества "Н", в ходе которого появляется целый ряд активных хлорсодержащих веществ. В их число могут входить гипохлориты, молекулярный хлор, Cl_2O и др. Следующий наиболее вероятный шаг – взаимодействие хлорсодержащих веществ с аммонийным ионом, порождающее в качестве промежуточных продуктов реакции набор хлораминов: монохлорамин NH_2Cl , дихлорамин NHCl_2 и трихлорид азота NCl_3 . Известно [7, 8], что хлорамины обладают чрезвычайно высокой активностью: монохлорамин взрывается уже при температуре -40°C , а трихлорид азота, хотя его и удается выделить в виде жидкости или пара при комнатной температуре, разлагается со взрывом по разветвленно-цепному механизму при температурах выше 100°C . Разложение хлораминов, сопровождающееся выделением энергии, а также образование газообразного трихлорида азота, способного накапливаться, пока температура реагирующего вещества не превысила 100°C , позволяет дать рациональную интерпретацию тем наблюдениям, которые были изложены выше.

Несомненно, предложенная схема включает лишь малую часть химических реакций, составляющих полный механизм взаимодействия увлажненной аммиачной селитры с веществом "Н". Однако ключевая роль реакций, входящих в эту схему, и, в частности, роль реакций хлоринации

аммонийного иона находит подтверждение в некоторых дополнительных опытах.

Так, был проведен масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов, который дал следующие результаты. Газовая проба, отобранная при температуре 116°C в ходе контролируемой реакции, содержала азот, N_2O , пары воды, а также HCl , Cl_2 и ClCN . В аналогичной пробе, которая была отобрана при температуре 140°C в ходе бурно протекающей реакции, появились CO и CO_2 , HCl и Cl_2 отсутствовали, а содержание ClCN снизилось в 4 раза. Наличие азота в первой пробе указывает на глубокую степень окисления аммонийного иона при реакциях в области низких температур, а наличие CO и CO_2 и отсутствие HCl и Cl_2 во второй пробе означает, что при более высоких температурах реакции включают разложение вещества "Н", а большая часть хлора остается связанной в конденсированных продуктах.

Кроме того, были проведены опыты, в которых аммиачная селитра была заменена порошкообразным хлоридом аммония. В водном растворе хлорида аммония присутствует аммонийный катион, но, очевидно, нет аниона азотной кислоты. Термогравиметрические измерения и визуальные наблюдения за поведением сухой и увлажненной смеси вещества "Н" с хлоридом аммония обнаружили картину взаимодействия, которая почти не отличалась от изложенной выше для смесей аммиачной селитры и вещества "Н". И, напротив, в других опытах, когда аммиачная селитра была заменена нитратом натрия, чтобы исключить присутствие катиона аммония, не убирая анион азотной кислоты, вообще не было обнаружено какого-либо взаимодействия.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ С ВЕЩЕСТВОМ "Н" В УСЛОВИЯХ ВОЗРАСТАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ

В этой серии исследований опыты проводили с зарядами массой от 100 г до нескольких килограммов из компонентов в исходном гранулированном виде. Использовали манометрическую бомбу и оболочки цилиндрической формы с закрытым нижним торцом, снабженные датчиками давления и термопарами. Эти опыты должны были ответить на вопрос о последствиях взаимодействия компонентов в тех случаях, когда газообразные продукты реакции остаются в контакте с образцом.

Опыты со слоевыми зарядами массой 100 г проводили в бомбе объемом 0.64 л. Толщина слоя каждого из двух компонентов составляла около 7 мм. Вода в количестве 5–6 г с помощью специального устройства вводилась в область контакта слоев. После введения воды температура, измеря-

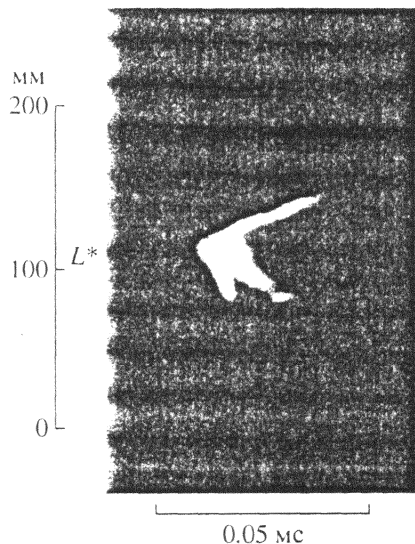


Рис. 2. Фоторазвертка свечения при взрыве, возбуждаемом в результате самовоспламенения при введении 20 г воды в смесь гранулированной аммиачной селитры и вещества "Н". Заряд в прозрачной пластиковой оболочке длиной 260 мм.

емая в области контакта слоев с помощью двух термопар, возрастала в течение 1.5–2 мин от комнатной температуры до 38–41°C. (В некоторых опытах, когда спай термопары, по-видимому, оказывался в слое аммиачной селитры, росту температуры предшествовал спад на 8–15°C, связанный с эндотермическим процессом растворения аммиачной селитры.) Затем температура снижалась. Датчик давления регистрировал рост давления, который продолжался и после завершения роста температуры. Прирост давления составил 0.3–0.6 атм за время около 20 мин.

Опыты с измерением параметров взрыва, инициируемого впрыскиванием воды, проводили на смесевых образцах, засыпаемых в стальные или прозрачные пластиковые цилиндрические оболочки. Смесь массой около 300 г готовили из сухих гранулированных компонентов; воду в количестве 10 или 20 г вводили инжектором через закрытый нижний торец оболочки. Пластиковые трубы имели внутренний диаметр 35 мм, длину 260 мм и стенки толщиной 12 мм. Стальные трубы внутренним диаметром 32 мм, длиной 460 мм и стенками толщиной 7 мм имели ряд отверстий для фотографической регистрации. Чтобы усилить светимость реагирующего вещества, отверстия заполняли мелкодисперсным тэном. Оболочки устанавливали вертикально. Во всех опытах после впрыскивания воды происходил взрыв через 30–70 с. Примеры фотографической регистрации приведены на рис. 2 и 3. В случае пластиковой оболочки (рис. 2) ярко светящийся процесс возникает на расстоянии около 110 мм от дна

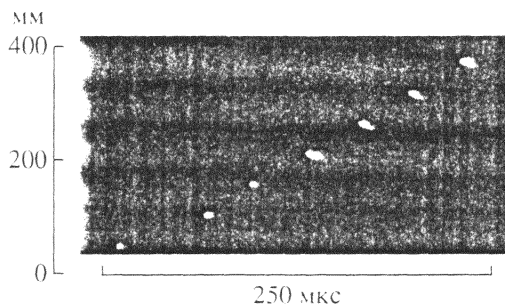


Рис. 3. Фоторазвертка распространения низкоскоростной детонации, возбуждаемой в результате самовоспламенения при введении 20 г воды в смесь гранулированной аммиачной селитры и вещества "Н". Стальная труба длиной 460 мм с рядом отверстий через каждые 50 мм.

(точка L^*) и распространяется вверх и вниз по заряду на прилегающие слои. Волна, бегущая вперед, к открытому торцу, представляет собой затухающую низкоскоростную детонацию. Ее первоначальная скорость составляет около 1100 м/с. Затем скорость снижается, свечение ослабевает. Ретонационная волна бежит в обратном направлении со скоростью около 2000 м/с. Резкое прекращение свечения связано с разрушением оболочки. В случае стальной оболочки (рис. 3) низкоскоростная детонация возникает на расстоянии около 140 мм от дна и распространяется устойчиво на оставшуюся длину образца со скоростью около 1500 м/с. Давление в волне, измеренное в параллельных опытах с помощью высокочастотного пьезо кварцевого датчика типа "Kistler", составило 0.5–0.8 ГПа. Детонация вызвала разрушение оболочки на крупные продолговатые осколки, которые характерны для низкоскоростной детонации.

Образование взрывчатого газа играет важную роль в формировании и ускорении волн реакции в ходе развития взрывного процесса, однако эту роль не следует переоценивать. В качестве примера рассмотрим рис. 4, где приведены результаты двух параллельных опытов, проведенных со смесью измельченных компонентов фракции 0.25–0.63 мм. Образцы в виде слоя небольшой длины (70 мм) помещали в стальные трубы внутренним диаметром 15 мм и длиной 250 мм с 4 отверстиями под датчики давления, размещенными по длине трубы. Процесс горения инициировали с помощью воспламенителя МБ-2 у закрытого торца трубы. Различие между двумя опытами состояло в том, что в одном использовалась сухая смесь, а в другом опыте сухую смесь увлажняли впрыскиванием воды за 30 с до инициирования. В течение этого времени в смеси протекают физико-химические превращения, и целью этих экспериментов было изучить эффект этих превра-

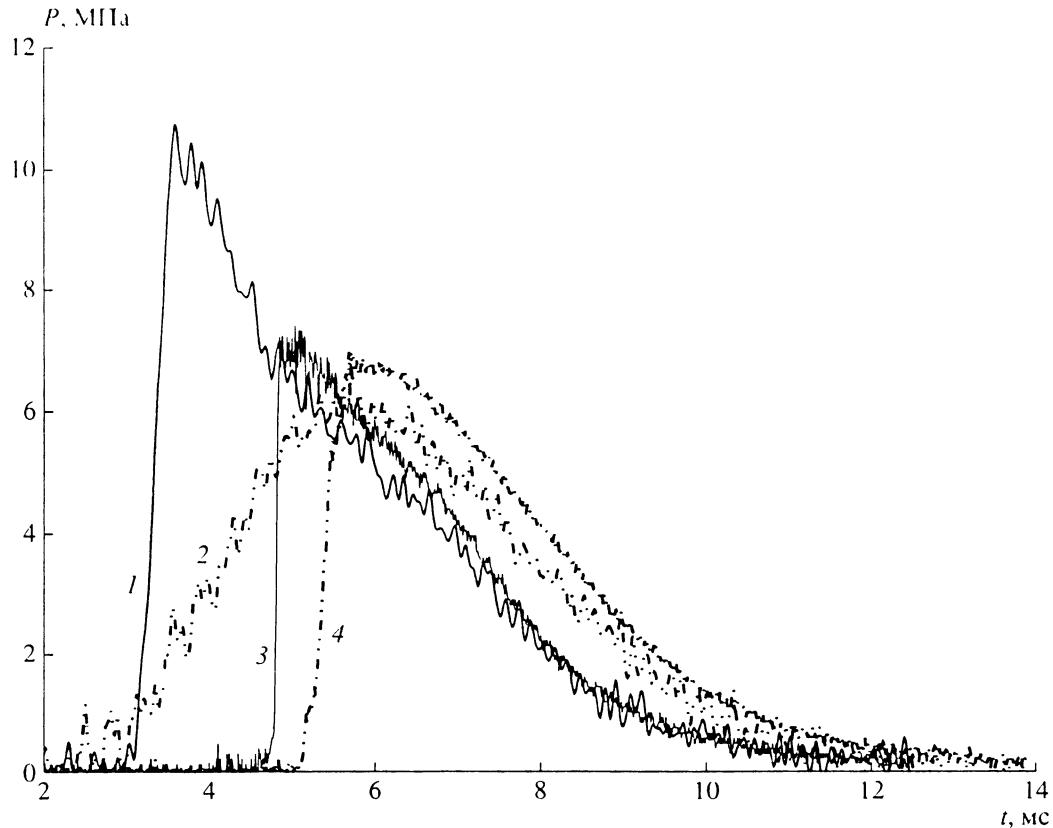


Рис. 4. Профили давление-время, полученные в двух точках по длине заряда на расстояниях 40 и 145 мм от закрытого торца в двух опытах с сухой (кривые 2 и 4) и увлажненной (кривые 1 и 3) смесями при инициировании процесса воспламенителем.

щений в условиях, когда из-за небольшой длины заряда и выброса реагирующей смеси в свободный объем трубы и далее в атмосферу рост давления в волне горения окажется ограниченным. Видно, что в случае увлажненного заряда уже на начальном участке (в точке 40 мм) формируется волна с очень крутым передним фронтом; параметры этой волны, несомненно, связаны с взрывным разложением образовавшегося взрывчатого газа. Амплитуда волны вдвое превышает максимальное давление, зарегистрированное в этой точке в случае сухой смеси. Однако на расстоянии 145 мм различие исчезает, и волны, образованные в сухой и увлажненной смеси, оказываются почти одинаковыми и по крутизне фронта, и по амплитуде давления.

Таким образом, взрыв газа не приводит в данных условиях к интенсификации химического превращения смеси. Численные расчеты показывают, что взрывное разложение газа с параметрами трихлорида азота, заполняющего поровое пространство в рассматриваемой смеси, не обладает достаточной энергией, чтобы инициировать горение частиц нитрата аммония. Для инициирования необходимо, чтобы количество газа, нако-

пившегося в порах, существенно возросло, достигнув парциального давления, по крайней мере, в несколько атмосфер. Другая, более реальная альтернатива состоит в том, что пена, которая содержит раствор активных продуктов реакции, обладает более высокой восприимчивостью к инициированию, чем исходная аммиачная селитра, и может обеспечить усиление волны, образующейся при взрыве газа.

Экспериментальным подтверждением высокой активности пены может служить видеосъемка картины взрыва, описанная в предыдущем разделе статьи. Напомним, что в этих опытах газообразные продукты разложения, истекающие из стакана, частично заполненного увлажненной смесью, поджигались спиралью накаливания, расположенной на высоте 30–50 мм над стаканом. В нескольких опытах волна горения, бегущая от спирали по взрывчатому газу к стакану, вызывала мощный взрыв, достигнув границы контакта между газом и пеной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены физическая картина и последствия взаимодействия между аммиачной селитрой и химически несовместимым веществом, в качестве которого выбрано твердое органическое соединение дихлоризоцианурат натрия, обозначенное в статье как вещество "Н". Отличительная особенность этого вещества состоит в том, что при его растворении в воде образуется активный хлор, легко вступающий в химическое взаимодействие с аммиачной селитрой. Пористая гранулированная аммиачная селитра и гранулированный полидисперсный порошок вещества "Н" использовались в исходном виде или в виде мелкодисперсных фракций, которые получали путем дробления и отсева с помощью сит. Из компонентов готовили смесь в пропорции 1 : 1 по массе либо слоевые образцы, укладывая компоненты один на другой отдельными слоями равной толщины.

Стремясь получить разностороннюю информацию, мы применили комплекс методов регистрации, исследуя поведение образцов в широком диапазоне масс от 0.03 г до 25 кг. Кинетика взаимодействия изучалась с помощью калориметрии и термо-гравиметрии на образцах массой менее 0.25 г. Визуальные наблюдения на открытом воздухе проводили с помощью видеосъемки, которую дополняли термодатными измерениями. В лабораторных опытах использовали образцы массой от нескольких грамм до 300 г. Аналогичные опыты с образцами большой массы проводили на полигоне. Волновые характеристики процесса определяли, помещая образцы массой до 300 г в стальные цилиндрические оболочки, имеющие отверстия для проведения скоростной фотосъемки, а также в прозрачные пластиковые оболочки.

Суммируем результаты исследования.

1. Образцы, приготовленные из тщательно высушенных компонентов, не проявляют видимых следов экзотермического взаимодействия, по крайней мере, при наблюдении в течение нескольких часов в диапазоне от комнатной температуры до 64°C.

2. На влажных образцах при содержании влаги 2 вес. % и выше наблюдаются потеря веса, вспенивание, выделение тепла и газов.

3. Хотя химическое превращение может длиться несколько десятков минут, максимум скорости выделения тепла приходится на первые минуты взаимодействия, затем скорость резко снижается.

4. Интенсивность взаимодействия зависит от многих факторов. К ним относятся содержание и способ введения воды, площадь поверхности контакта компонентов и масса образца, начальная температура, наличие поверхностей и оболочек, ограничивающих свободный отток газообразных продуктов реакции в атмосферу. При увеличении начальной температуры скорость тепловыделе-

ния растет, подчиняясь аррениусовой зависимости с низкой энергией активации (в интервале 30–65 кДж/моль), присущей обменным или окислительно-восстановительным реакциям.

5. Смешивание и измельчение компонентов, увеличение массы образцов и наличие оболочек приводит к более высокому разогревам и увеличивает риск взрывного завершения процесса. Взрыв с наибольшей вероятностью происходит в первые 1–2 мин после введения воды в образец, взрыву предшествует быстрый рост температуры, нередко достигающий 100°C и выше. Однако полноценная детонация отсутствовала даже на образцах большой массы в тех нескольких опытах, когда был зарегистрирован энергичный взрыв с разрушением установки, дроблением стенок пластикового контейнера на мелкие осколки размером несколько сантиметров и образованием кратера. Об этом свидетельствовало большое количество непрореагировавшего вещества, разбросанного в результате взрыва и покрывающего землю в радиусе 25 м вокруг кратера, и умеренный бризантный эффект взрыва. В остальных опытах, проведенных с образцами большой массы, взрывы либо отсутствовали вовсе, либо носили локальный характер, приводя лишь к частичным выбросам реагирующего вещества. Последствия химических реакций проявлялись в виде бурного вспенивания, выделения газов и белого дыма, отдельных хлопков и сильных разогревов, иногда заканчивавшихся воспламенением пластиковых и деревянных деталей применяемых устройств.

6. Наиболее вероятной причиной взрывов разной интенсивности, которые наблюдались в опытах с увлажненными компонентами, является образование в качестве газообразного продукта взаимодействия малостойкого вещества, предположительно трихлорида азота, который разлагается со взрывом при температуре выше 115°C. Очевидно, что последствия взрыва будут тем серьезнее, чем большее количество этого газа накопится в системе в ходе начальной стадии взаимодействия, пока температура не достигнет указанного предела. И напротив, если количество взрывчатого газа невелико из-за небольшой поверхности контакта компонентов, беспрепятственного оттока и перемешивания газа с окружающим воздухом или быстрого роста температуры, процесс может ограничиться серией слабых хлопков. Эта связь между условиями опыта и накоплением трихлорида азота позволяет понять, почему, согласно выводам работы [5], наибольшую взрывоопасность представляют компоненты 1–2%-ной влажности, хотя, согласно результатам нашего исследования, при более высокой влажности скорость выделения тепла существенно возрастает. Дело, скорее всего, в том, что при интенсивном выделении тепла реагирующее вещество быстро нагревается, "проскакивая" тот сравнительно уз-

кий температурный диапазон, в котором только и может происходить образование и накопление трихлорида азота. В результате задержка взрыва уменьшается, однако сам взрыв оказывается локальным и менее мощным.

7. Однако сам по себе взрыв трихлорида азота не обладает достаточной энергией, чтобы с очевидностью вызвать инициирование нитрата аммония и дальнейшее усиление взрывной волны до уровня детонационных давлений. Такую возможность представляет пена, которая образуется в ходе первичного разложения смеси. Пена содержит раствор активных продуктов реакции, обладает более высокой восприимчивостью к инициированию, чем исходная аммиачная селитра, и может обеспечить усиление волны, образующейся при взрыве газа.

8. Опыты с измерением параметров взрыва, инициируемого впрыскиванием воды в сухую смесь, засыпаемую в стальные цилиндрические оболочки, показали, что волна реакции возникает на расстоянии 110–140 мм от места ввода воды и распространяется вдоль заряда в форме устойчивой низкоскоростной детонации со скоростью около 1500 м/с и давлением выше 0.5 ГПа. Замена стальной оболочки на пластиковую приводит к спаду начальной скорости низкоскоростной детонации и ее быстрому затуханию по длине заряда.

9. Химический механизм рассмотренного взаимодействия очень сложен. Следующая цепочка представляется наиболее вероятной и позволяет понять результаты наблюдений. В водном растворе происходит частичная диссоциация аммиачной селитры с образованием аммонийного катиона и гидролиз вещества "Н", в ходе которого появляется целый ряд активных хлорсодержащих веществ. В их число могут входить гипохлориты, молекулярный хлор, Cl_2O и др. Следующий шаг – взаимодействие хлорсодержащих веществ с аммонийным ионом – запускает экзотермические реакции и порождает в качестве промежуточных продуктов набор хлораминов, в том числе и трихлорид азота NCl_3 . Разложение хлораминов, в том числе и взрывное, происходящее по мере роста температуры и сопровождающееся значительным выделением энергии, способно привести к

формированию волновых фронтов, распространяющихся по свежему веществу. Однако низкая реакционная способность аммиачной селитры оставляет открытым вопрос об условиях, необходимых для перехода процесса к нормальной детонации.

10. Как подтвердили опыты с заменой нитрата аммония на хлорид аммония, взаимодействие иона аммония с активным хлором, которое лежит в основе самопроизвольного взрыва для пары нитрат аммония-дихлоризоцианурат натрия, может иметь место и для других пар веществ, приводя к почти аналогичным последствиям и делая их также потенциально опасными. В работе активное участие принимали Р.Е. Ельшин, М.А. Силакова, Р.Х. Ибрагимов и Е.Л. Кудряшова, которым авторы статьи выражают искреннюю признательность.

Публикация статьи в немалой степени обязана поддержке Российским фондом фундаментальных исследований и Национальным центром научных исследований Франции CNRS (гранты № 06-03-22002-НЦНИ и № 06-03-32097а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будников М.А., Быстров И.Б., Левкович Н.А. и др. Взрывчатые вещества и пороха. М.: ГИОП, 1955.
2. Глазкова А.П. Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976.
3. Поздняков З.Г., Росси Б.Д. Справочник по промышленным взрывчатым веществам и средствам взрывания. М.: Недра, 1977.
4. Дубнов Л.В., Бахаревиц И.С., Ромашов А.И. Промышленные ВВ. М.: Недра, 1988.
5. Guengant Y., Della Pietra P., Dervaux M. et al. Proceedings of 28th Annual General Meeting of the Federation of European Explosives Manufacturers (FEEM). Copenhagen, Denmark, 2004.
6. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996. С. 223.
7. Руководство по органическому синтезу / Под ред. Брауера Ж. М.: Мир, 1985.
8. Рубцов Н.М. Дисс. ... д-ра хим. наук. М.: Ин-т структурной макрокинетики РАН, 1995. 326 с.