



УДК 662.2

© 2010

Л. Н. Шиман, В. В. Соболев

Получение высокоэнергетических продуктов в процессе глубокой переработки твердого ракетного топлива

(Представлено академиком НАН Украины Г. Г. Пивняком)

Досліджено високоенергетичні продукти, які одержують з твердого ракетного палива, на чутливість до удару, тертя, електростатичного розряду, детонаційного імпульсу, вібронавантаження і дії капсуля-детонатора, а також хімічну стабільність, термічну стійкість та інші фізико-хімічні параметри. Наведено деякі результати цих досліджень, показано область повторного ефективного використання одержаного октогену, перхлорату амонію і калію.

Процесс утилизации ракет с истекшими сроками гарантийного хранения и непригодного для дальнейшего применения твердого ракетного топлива (ТРТ) заключается в разборке ракет и их двигателей, извлечении ТРТ с последующей его переработкой. Начиная с 60-х годов прошлого столетия, наибольший вклад в научное обеспечение и развитие технологий утилизации ракетного топлива внесли США [1]. В течение многих лет специализированные предприятия России и Украины проводят работы по утилизации и обычных видов боеприпасов, непригодных для дальнейшего использования [2]. Такие боеприпасы представляют техногенную и экологическую опасность, которая может возникнуть в случае аварийной ситуации при длительном хранении.

Одной из задач утилизации является исследование, создание и организация новых технологических процессов, направленных не на уничтожение материальных ресурсов, заложенных в ТРТ и боеприпасах, а на их возврат в экономику государства. Этот подход особенно актуален для таких материальных ресурсов, производство которых в Украине либо отсутствует, либо является опасным, экологически вредным и экономически нецелесообразным. К таким продуктам относятся некоторые компоненты, входящие в рецептуру эмульсионных взрывчатых веществ (ЭВВ), высоkobризантные ВВ октоген и гексоген, протехнические вещества для изготовления некоторых элементов неэлектрических систем иницирования (НСИ) зарядов промышленных ВВ.

Цель работы — исследовать характеристики и оценить возможность получения высокоэнергетических продуктов в результате глубокой переработки ТРТ для изготовления элементов неэлектрической системы иницирования зарядов ВВ.

Материалы и методы исследований. В экспериментальных исследованиях использовались высокоэнергетические продукты, полученные в процессе утилизации ТРТ межконтинентальных баллистических ракет РС-22 и некоторых боеприпасов: октоген, перхлорат аммония или калия и гексоген, извлеченный из боеприпасов. Перечисленные вещества исследовались на чувствительность к удару, трению, электростатическому разряду, детонационному импульсу, вибронгрузкам и к действию капсуля-детонатора, химическую и термическую стойкость, тротиловый эквивалент и влажность извлеченного ТРТ. Испытания к удару и трению проводились по методике [3] с использованием копра БИМ 782–0000 и фрикционного прибора БИМ 781–0000 (Германия). Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводился для всех продуктов, предназначенных для изготовления элементов НСИ и ЭВВ. Исследования проводились с применением дифференциального термоанализатора L81 немецкой фирмы LINSEIS и дифференциального гравиметрического термоанализатора Diamond TG/DTA компании Perkin Elmer (США). Определение плотности вещества осуществлялось с использованием устройства для измерения удельного веса на базе аналитических весов AX-200 с приставкой SMK. Термографический и термогравиметрический анализы, определение плотности и удельного веса продуктов утилизации ТРТ и боеприпасов производились в соответствии с методиками, описанными в работах [4, 5].

Октоген, перхлорат аммония (ПХА) или перхлорат калия (ПХК) являются компонентами твердого топлива утилизируемых межконтинентальных баллистических ракет (МБР) РС-22. Гексоген и октоген содержатся в некоторых видах боеприпасов. В процессе утилизации вооружений установлено, что некоторые высокоэнергетические компоненты, извлеченные из ТРТ, и ВВ боеприпасов могут быть использованы в качестве продуктов для производства неэлектрической системы инициирования и промышленных эмульсионных ВВ.

При проведении массовых взрывов одной из наиболее безопасных и удобных в обращении является неэлектрическая система инициирования “Нонель” [6] и другие аналогичные системы, которые наиболее широко используются при добыче полезных ископаемых и в строительстве [7]. Основными элементами НСИ являются капсуль-детонатор (КД) и трубка-волновод, снаряженные такими высокоэнергетическими веществами как гексоген или ТЭН. В составе вещества-замедлителя КД используется, в частности, перхлорат калия.

Решением Правительства Украины Павлоградский химический завод проводит утилизацию размещенных на территории Украины МБР РС-22 гидромеханическим способом, обеспечивая таким образом безопасность технологического процесса в целом. Целесообразность использования этого способа извлечения подтверждается результатами, полученными в США и за более чем 10-летний опыт работы специалистами Украины [8]. Способ гидромеханического извлечения ТРТ в наибольшей степени удовлетворяет комплексу технических, технологических, экономических, социальных и экологических требований. Возврат извлеченных и регенерированных компонентов в промышленное производство позволяет изготавливать новые и модернизировать существующие образцы ракетного вооружения и боеприпасов. При этом исключается необходимость создания экологически вредных и аварийно опасных производств высокоэнергетических компонентов на территории Украины или экспортных поставок таких компонентов.

Таким образом, для утилизации ТРТ, по существу, принята технология, состоящая из комплекса различных методов, которые включают гидромеханическое извлечение топлива из корпуса двигателя, механическое измельчение полученного продукта, глубокую химичес-

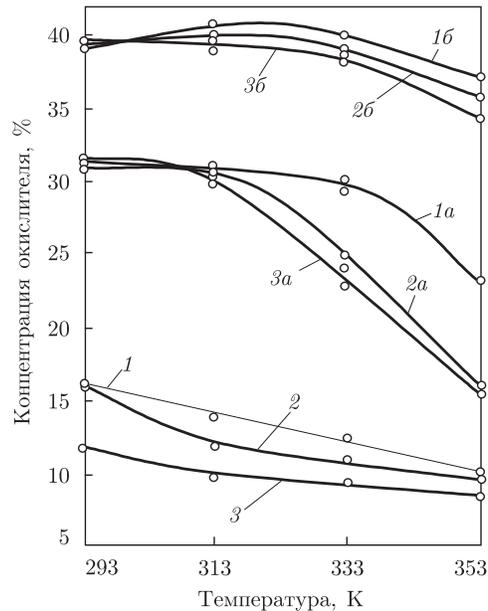


Рис. 1. Зависимость концентрации перхлората аммония от размеров образца наполнителя, температуры водной среды и продолжительности воздействия водной среды на образцы наполнителя, приготовленные различным способом: 1, 2, 3 — стружка ($7 \times 5 \times 1$ мм); 1а, 2а, 3а — кубик ($2 \times 2 \times 2$ мм); 1б, 2б, 3б — брусок ($6 \times 6 \times 3$ мм); 1, 1а, 1б; 2, 2а, 2б и 3, 3а, 3б — образцы наполнителя, выдержанные при фиксированной температуре 20, 40 и 60 мин соответственно

кую переработку топлива с выделением окислителей и высокоэнергетических компонентов. Такой подход в наибольшей степени удовлетворяет комплексу технических, технологических, экономических, социальных и экологических требований.

Способность ПХА переходить из полимерного связующего в водный раствор исследовалась в зависимости от типа и размеров образцов ТРТ, временных режимов воздействия водной среды на образцы ТРТ и влияния параметров термоциклирования на интенсивность вымывания окислителя и др. На рис. 1 приведены зависимости концентрации ПХА от способа изготовления образцов ТРТ, температуры воды и продолжительности вымывания при фиксированной температуре. Во всех экспериментах наиболее эффективными переходами окислителя характеризуются образцы ТРТ, приготовленные в виде стружки. Следующими по величине концентрации растворенных окислителей являются образцы, приготовленные в виде кубиков. Худшие показатели концентрационных зависимостей относятся к образцам в виде брусков. Наибольшая химическая активность образцов в виде стружки является следствием того, что в процессе образования стружки (в отличие от других способов механического воздействия) ТРТ запаслось наибольшей дополнительной внутренней энергией. Этот вывод подтверждается наибольшей плотностью дислокаций и соответствует большей концентрации парамагнитных центров.

Изменение концентрации в растворе водорастворимого окислителя при термическом циклировании исследовалось на образцах ТРТ, приготовленных в виде стружки $7 \times 5 \times 1$ мм. Образцы подвергались семикратному воздействию водных сред (циклированию) при температурах 293, 333 и 353 К. Каждый последующий цикл выполнялся с применением навески свежего топлива. После каждого цикла в образцах топлива и водных средах определяется содержание компонентов наполнителя, растворимых и не растворимых в воде. Продолжи-

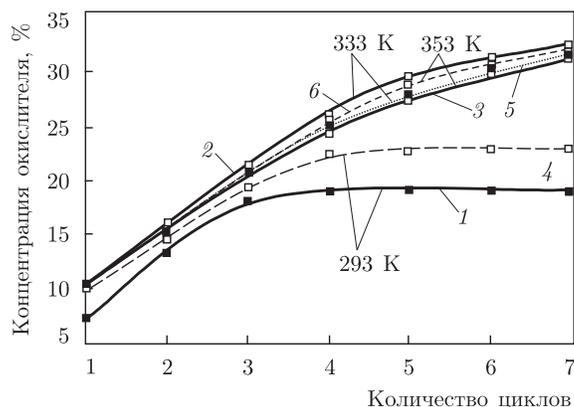


Рис. 2. Изменение концентрации ПХА в растворе при семикратном воздействии водных сред на образцы ТРТ: 1, 2, 3 — экспериментальные данные; 4, 5, 6 — расчетные значения концентраций

тельность каждого цикла составляла 30 мин. Результаты эксперимента представлены на рис. 2. Концентрация окислителя в растворе существенно увеличивается с каждым последующим циклом, причем этот показатель приобретает наибольшее значение при температурах 333 и 353 К.

Растворенный в процессе циклирования перхлорат аммония извлекался двумя способами: упариванием на водяной бане насыщенного водного раствора и кристаллизацией растворенного продукта при низких температурах [7]. Полученный кристаллический продукт был проанализирован на содержание основного вещества и массовой доли влаги, были определены стандартные параметры безопасности (табл. 1).

Минимизация выбросов в атмосферу и предотвращение попадания вредных продуктов в почву обеспечивается организацией замкнутого технологического цикла рабочей жидкости. В этом процессе технологическая рабочая жидкость подвергается фильтрации и обработке для отделения твердых компонентов и нерастворимых частиц, в том числе октогена и перхлората калия (рис. 3).

Перхлорат калия и октоген как высокоэнергетические компоненты наиболее опасных и ответственных элементов НСИ должны строго соответствовать определенным требованиям, предъявляемым к фракционному составу и степени чистоты микрокристаллов. Экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что эти параметры в максимальной степени отвечают за чувствительность к иницирующему импульсу и температурному воздействию, за полноту протекания химических реакций, а в целом определяют точность сра-

Таблица 1. Основные параметры конверсионных и товарного качества высокоэнергетических компонентов

Наименование продукта	Температура разложения, К	Плотность, кг/м ³	Условная теплота разложения, кДж/кг	Чувствительность к механическим воздействиям	
				удар, Дж	трение, Н
Октоген:					
конверсионный по ОСТ	551 более 551	1,89 более 1,87	5920 более 5800	5,0 5,0	120 более 48
ПХК:					
конверсионный по ОСТ	853 более 833	2,51 2,52	625 627	не чувствит. не чувствит.	не чувствит. не чувствит.



Рис. 3. Технологическая схема выделения высокоэнергетических компонентов из ТРТ

батывания капсуля-детонатора, надежность, безопасность и другие важнейшие параметры НСИ. После проведения первого этапа конверсии компонентов ТРТ и их экстрагирования были выполнены технологические процессы доведения свойств ПХК и октогена до требуемых физико-химических параметров.

Отфильтрованная из рабочей жидкости твердая фаза с октогеном обрабатывается растворителем для экстрагирования и перевода в раствор октогена, а нерастворимая часть, содержащая полимерное связующее и алюминиевый порошок, используется в качестве энергетической добавки для изготовления эмульсионных ВВ.

Октоген выделяют из раствора в виде кристаллического продукта, образованного путем проведения водного высаживания. После первого экстрагирования частицы октогена отличаются по форме и размерам, являются некондиционными, но после перекристаллизации размеры частиц не превышают 40 мкм, частицы становятся однородными по форме, имеют высокую степень чистоты и в их составе практически отсутствуют игольчатые кристаллы, характеризующиеся высокой чувствительностью к механическим воздействиям. Октоген используется как вторичное инициирующее ВВ в капсулях-детонаторах и как активное вещество в трубке-волноводе НСИ.

Чистота и выход октогена, полученного в процессе регенерации, составил более 98%. Средняя продолжительность процесса переработки — 24 ч. Полученные данные обеспечили четкие показатели качества продукта, основанные на сравнении с параметрами, предусмотренными отраслевым стандартом, в том числе и значениями военной спецификации США. Предыдущий опыт показал, что материалы, соответствующие требованиям уровня чистоты, отвечают также требованиям уровня кислотности и количества твердого остатка (нерастворимых веществ). Из оценки экономической целесообразности регенерации октогена следует, что благоприятный срок окупаемости составляет 3,6 года.

После фильтрации рабочая жидкость представляла собой раствор перхлората аммония. Для получения перхлората калия раствор ПХА обрабатывался щелочными растворами. Для использования в качестве замедляющего состава полученный перхлорат калия измельчался и просеивался до получения требуемого фракционного состава. Полученные частицы ПХК размером до 150 мкм практически не отличались от частиц товарной продукции (см. табл. 1).

Установлено, что при использовании полученных продуктов в элементах НСИ “Прима-ЕРА” характеристики по передаче инициирующего импульса соответствуют служебным режимам тех образцов неэлектрических систем инициирования, которые изготавливаются с использованием товарных марок высокоэнергетических компонентов [9].

В элементах системы “Прима-ЕРА” вместо гексогена или ТЭНа использовано одно из наиболее мощных ВВ — октоген, выделенный из ТРТ. В результате удалось повысить термическую стабильность трубки-волновода и капсуля-детонатора, степень безопасности в обращении с ними, снизить удельный расход ВВ и в целом улучшить служебные характеристики системы инициирования.

Таким образом, разработана технология и организовано производство по утилизации твердого ракетного топлива, состоящее из комплекса различных этапов и включающее гидромеханическое извлечение топлива из корпуса двигателя, механическое измельчение полученного продукта, глубокую химическую переработку топлива с выделением окислителей и высокоэнергетических компонентов. Выбор такой технологии в наибольшей степени удовлетворяет техническим, технологическим, экономическим, социальным и экологическим требованиям.

Организация и комплексное сочетание таких технологических этапов как замкнутый водооборот, очистка сточных вод, отсутствие условий для образования и выделения вредных веществ, извлечение и последующее использование компонентов ТРТ в промышленных целях создают экономически целесообразный, экологически чистый и относительно безопасный технологический процесс утилизации различных видов ТРТ.

Впервые в результате утилизации ТРТ получены такие продукты как перхлорат аммония, перхлорат калия и октоген. Продукты исследовались на чувствительность к удару, трению, электростатическому разряду, детонационному импульсу, вибронагрузкам и действию капсуля-детонатора, а также на химическую и термическую стойкость, тротильный эквивалент и др. Установленные физико-химические и взрывчатые характеристики соответствуют эксплуатационным требованиям и критериям безопасности, установленным к элементам неэлектрической системы “Прима-ЕРА”.

1. *Бурдюгов С. И., Карипанов М. А., Кузнецов Н. П.* Утилизация твердотопливных ракетных двигателей. – Москва: Ин-т регуляр. и хаот. динамики; Ижевск. ин-т компьютерных исслед., 2008. – 511 с.
2. *Леонов В. С., Устименко Е. Б., Дубина В. Е., Шиман Л. Н.* Использование продуктов утилизации боеприпасов и СТРТ в производстве промышленных ВВ // Пробл. производства промышленных ВВ на современном этапе и утилизация боеприпасов. – Междунар. конф., 12–15 мая 1997 г.: Тез. докл. – Павлоград, 1997. – С. 27–29.
3. *Рекомендации по перевозке опасных грузов, руководство по испытаниям и критериям.* – Методика ООН 5(а). – ООН, 1995. – 246 с.
4. *Шестак Я.* Теория термического анализа. – Москва: Мир, 1987. – 128 с.
5. *Афанасьев Г. Т., Боболев В. К.* Иницирование твердых взрывчатых веществ ударом. – Москва: Наука, 1968. – 174 с.
6. *Густафссон Р.* Шведская техника взрывных работ / Пер. с англ. под ред. проф. Г.П. Демидюка. – Москва: Недра, 1977. – 264 с.
7. *Барон В. Л., Кантор В. Х.* Техника и технология взрывных работ в США. – Москва: Недра, 1989. – 376 с.
8. *Устименко Е. Б., Шиман Л. Н., Подкаменная Л. И., Кириченко А. Л.* Опыт использования продуктов переработки ТРТ, извлекаемого гидромеханическим методом из корпусов ракетных двигателей, в составах промышленных водосодержащих ВВ // Комплексная утилизация обычных видов боеприпасов. – Междунар. конф., 19–21 сент. 2007 г.: Тез. докл. – Красноармейск, 2007. – С. 211–215.

9. Шyman Л. Н., Устименко Е. Б., Подкаменная Л. И., Терещенко И. П. Опыт применения неэлектрической системы инициирования марки “Прима-ЕРА” для взрывания скважинных зарядов взрывчатых веществ на нерудных и рудных карьерах // Вісн. КДПУ. – 2007. – Сер. 5. – С. 87–90.

ГП НПО “Павлоградский химический завод”
Национальный горный университет, Днепропетровск

Поступило в редакцию 23.09.2009

L. M. Shyman, V. V. Soboliev

Production of high-energy substances in the process of thorough treatment of hard rocket fuel

The high-energy products taken from hard rocket fuel are explored on the sensitivity to a shock, friction, electrostatic discharge, detonation impulse, vibroloads, and capsule-detonator activity. Their chemical stability, thermal stability, and other physicochemical parameters are studied. The field of a recurring effective utilization of gained octogene, ammonium, and potassium perchlorate is shown.