

УДК 662.1+ 235

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРХЛОРАТА КАЛИЯ И ВЗРЫВЧАТЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОСТАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

В. Р. Закусило, А. Н. Романченко, Р. В. Закусило

Шосткинский институт Сумского государственного университета
ул. Институтская, 1, г. Шостка, 41100, Украина. E-mail: zakusilo_vr@ukr.net

Представлены результаты исследований термического разложения перхлората калия с катализаторами разложения окислами меди, железа, никеля, титана, магния, хрома и марганца. Дифференциально-термическим анализом установлено, что из исследованных катализаторов наиболее высокой каталитической активностью обладают окислы CuO и MnO, они снижают температуру разложения перхлората калия с 566 до 500 °С. Экспериментально исследовано влияние составов на основе перхлората калия с катализаторами разложения на взрывчатые характеристики. Состав перхлората калия с 5 % дизельного топлива обеспечивает критический диаметр детонации от 5 до 19 мм в зависимости от дисперсности перхлората калия, а скорость детонации составляет от 1,89 до 2,13 км/с. Указанный состав надежно детонирует от штатных средств инициирования – электродетонатора ЭД–8 и детонирующего шнура ДШЭ–12. Перхлорат калия без каталитических добавок практически не выходит на стационарный режим детонации от штатных средств инициирования даже при значительном повышении диаметра заряда. Расчетами показано, что конечными продуктами взрывчатого превращения перхлората калия являются KCl и O₂. Заряды на основе перхлората калия планируются для отбойки блочного камня.

Ключевые слова: перхлорат калия, термическое разложение, катализаторы, критический диаметр, скорость детонации.

ВПЛИВ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ТЕРМІЧНИЙ РОЗКЛАД ПЕРХЛОРАТУ КАЛІЮ ТА ВИБУХОВІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СКЛАДІВ НА ЙОГО ОСНОВІ

В. Р. Закусило, А. М. Романченко, Р. В. Закусило

Шосткинський інститут Сумського державного університету
вул. Інститутська, 1, м. Шостка, 41100, Україна. E-mail: zakusilo_vr@ukr.net

Наведені результати досліджень термічного розкладу перхлорату калію з каталізаторами розкладу оксидами міді, заліза, нікелю, титану, магнію, хрому та марганцю. Диференційно-термічним аналізом встановлено, що із досліджених каталізаторів найбільш високу каталітичну активність мають оксиди CuO і MnO. Вони знижують температуру розкладу перхлорату калію з 566 до 500 °С. Експериментально досліджено вплив складів на основі перхлорату калію з каталізаторами розкладу на вибухові характеристики. Склад перхлорату калію з 5 % дизельного палива забезпечує критичний діаметр детонації від 5 до 19 мм залежно від дисперсності перхлорату калію, а швидкість детонації – від 1,89 до 2,13 км/с. Указаний склад надійно детонує від штатних засобів ініціювання – електродетонатору ЕД–8 і детонуючого шнуру ДШЕ–12. Перхлорат калію без каталітичних добавок практично не виходить на стаціонарний режим детонації від штатних засобів ініціювання. Розрахунками встановлено, що кінцевими продуктами детонації вибухового перетворення перхлорату калію є KCl і O₂. Заряди на основі перхлорату калію з каталізаторами розкладу плануються для відбійки блочного каменю.

Ключові слова: перхлорат калію, термічний розклад, каталізатори, критичний діаметр, швидкість детонації.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. При выполнении некоторых промышленных взрывных работ, например для отбойки блочного декоративного камня, необходимы взрывчатые составы с низкими значениями критического диаметра, скорости детонации, теплоты взрыва и малым объемом газообразных продуктов взрыва. Одним из направлений разработки взрывчатых составов с такими характеристиками является применение пиротехнических соединений. При рассмотрении пиротехнических окислителей NH₄NO₃, KNO₃, NH₄ClO₄, KClO₃, KClO₄ и т.д. наибольший интерес представляет перхлорат калия (ПХК) [1].

Перхлорат калия (хлорноокислый калий) – соединение с химической формулой KClO₄, относится к числу очень сильных окислителей. Основные способы применения перхлората калия связаны с его окисляющими свойствами: в фейерверках, в твердых ракетных топливах, в составе взрывчатых веществ – перхлоратитов, в воспламенителях – в хлопушках, петардах [2].

Перхлорат калия обладает кислородным балансом плюс 46 %, высокой плотностью 2,5 кг/м³, низ-

кой гигроскопичностью и слеживаемостью. В отличие от почти всех перхлоратов растворимость ПХК в воде составляет 2,03 г на 100 г воды при 25 °С.

Однако ПХК разлагается с крайне малым выделением тепла, и поэтому взрывчатое разложение в составах с KClO₄ возникает и распространяется с большим трудом [1]. При сжигании ПХК в больших объемах (до 100 кг) перехода горения в детонацию не наблюдается.

Введение некоторых веществ в перхлорат калия снижает температуру его разложения, изменяет характер разложения, ускоряя одни и замедляя другие реакции. Известно, что в качестве катализаторов термического разложения ПХК могут применяться различные окислы металлов, такие как MnO₂, MgO, Cr₂O₃, CuO, Fe₂O₃, NiO, TiO₂ и др., а также их смеси [3]. Практически не изучено влияние катализаторов на взрывчатые характеристики составов на основе ПХК. Чистый ПХК без горючих компонентов при инициировании электродетонатором ЭД–8 не выходит на стационарный режим детонации. При введении горючего дизельного топлива или минеральных масел, а также двуокиси титана критический диа-

метр детонації суміші досягає 24–27 мм. Більше низьке значення критичного діаметра можна досягти введенням в склад сенсibilізаторів вибухчатих речовин, в тому числі і отриманих по конверсії [4]. Однак при цьому відбувається збільшення швидкості детонації пропорційно кількості введеного вибухчатого речовини.

Метою роботи – дослідження впливу різних домішок, що володіють каталітичним впливом, на розкладання перхлорату калію, т.е. зниження його температури розкладання, а також їх вплив на вибухчаті характеристики складу на основі ПХК, що є актуальною задачею. Крім того, необхідно дослідити вплив дисперсності складу на вибухчаті характеристики.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.

При дослідженні термічного розкладання ПХК використовувалися наступні методи [5]:

- диференціально-термічний аналіз (ДТА), оснований на реєстрації різниці температур досліджуваного речовини і інертного зразка, порівняння при їх одночасному нагріванні;
- термогравіметрія (ТГ) – метод термічного аналізу, при якому реєструється зміна маси зразка в залежності від температури.

Параметри термічного розкладання ПХК і сумішей на його основі визначалися з допомогою дериватографа – пристрою для реєстрації кривих термічного розкладання. Співнесений термогравіметричний аналіз (ТГА/ДТА) проводився в відкритих ячеївках в атмосфері азоту при швидкості нагріву 5 град/хв. з ваговою зразка 100 мг. В якості еталона використовувався зразок окису алюмінію (III) Al_2O_3 , який не зазнає змін в діапазоні температур від 15 до 1000 °С.

В якості об'єкта досліджень обрана суміш, що включає перхлорат калію ТУ 6-09-3801-76 з різними домішками окислів металів, які використовували в якості каталізаторів термічного розкладання ПХК: MnO , MgO , Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , NiO , TiO_2 .

В першу чергу, виникла необхідність дослідити термічне розкладання перхлорату калію в чистому вигляді. Роботи проводилися при температурі в діапазоні від 27 до 1000 °С. Результати наведені на рис. 1.

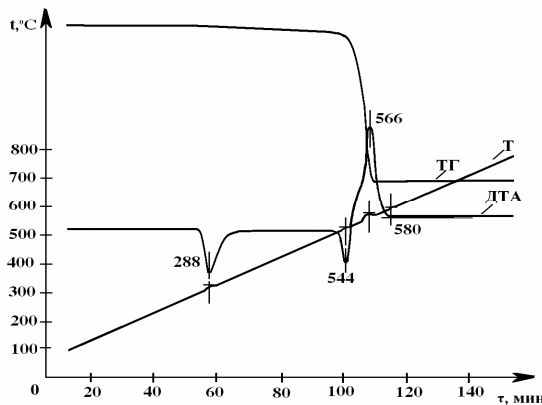
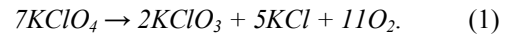


Рисунок 1 – Термограма розкладання перхлорату калію

На рис. 1 показана термограма, отримана при нагріванні і розкладанні ПХК. На цій термограмі можна спостерігати ендотермічні та екзотермічні піки. Це пояснюється тим, що при зміні температури в зразку можуть протікати процеси з зміною ентальпії. Такі перетворення супроводжуються поглинанням або виділенням тепла, завдяки чому температура зразка і еталона відрізняються.

Відомо, що при температурі близько 300 °С відбувається перехід перхлорату калію з в-модифікації в б-модифікацію [6]. Цим пояснюється ендотермічний пік при температурі 286–294 °С. При температурах 544–548 °С спостерігається другий ендотермічний ефект, відповідний плавленню ПХК. Далі відбувається перехід до екзотермічного процесу, і при температурі 566 °С перхлорат калію розкладається. В чистому вигляді розкладання перхлорату калію протікає за сумарною рівнянням:



Після дослідження термічного розкладання ПХК в чистому вигляді проводили термічний аналіз даного окислювача разом з окислами металів, результати якого представлені в графічному вигляді на рис. 2, 3.

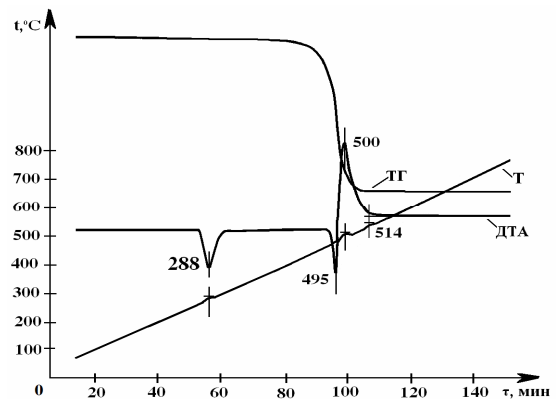


Рисунок 2 – Термограма розкладання суміші перхлорату калію з CuO

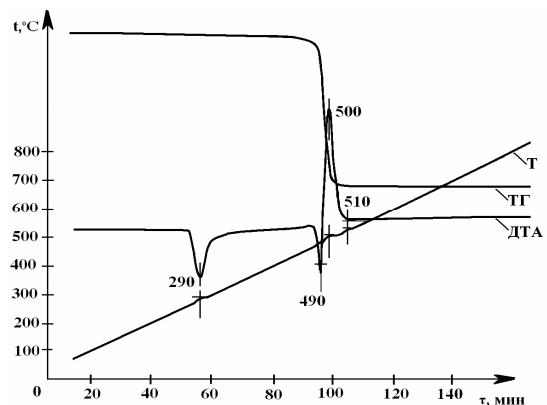


Рисунок 3 – Термограма розкладання суміші перхлорату калію з MnO

З термограм розкладання, представлених на рис. 2 і 3 видно, що при введенні каталізаторів

CuO , MnO фазовий перехід ПХК із в- в б-модифікацію проходить при температурі $288\text{--}290^\circ\text{C}$, що не відрізняється від фазового переходу чистого ПХК. Плавлення, як і власне розкладання образців з катализаторами, проходить при більш низьких температурах, ніж при дослідженні чистого ПХК. Ендотермічний ефект, що відображає плавлення, відбувається при температурах $490\text{--}495^\circ\text{C}$, що на 50°C нижче точки плавлення перхлорату калію без домішок. Екзотермічний ефект, що відповідає розкладанню досліджуваних образців з катализаторами, відбувається при температурі 500°C , що значно нижче, ніж у KClO_4 без катализаторів. Термограми розкладання ПХК з іншими вищепереліченими окислами не представлені в цій роботі, оскільки вони менше знижують температуру розкладання KClO_4 .

Досліджувані катализатори з впливом на зниження температури розкладання ПХК розмістилися наступним чином в бік її зниження: CuO , MnO , MgO , NiO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 . Таким чином, кращими з досліджуваних катализаторів, що прискорюють розкладання ПХК, є CuO і MnO .

Для досліджень вибухових характеристик ПХК з кращими катализаторами розкладання в лабораторних умовах виготовляли пробні образці. Перхлорат калію сушили при температурі 85°C протягом трьох годин до вмісту вологи $0,2\text{--}0,25\%$. Для оцінки впливу дисперсності ПХК на вибухові характеристики його розсіювали на ситі з розміром отворів $100, 200, 315$ і 400 мкм. Окисли металів сушили при температурі 100°C протягом одного години, а потім просіювали через сито з розміром отворів 100 мкм.

Після попередньої підготовки компонентів готували пробні образці шляхом взяття навесок, що відповідають процентному вмісту компонентів. Відповідно до досліджень термічного розкладання ПХК катализаторів достатньо брати в кількості 3% . Для покращення робочої здатності в склад додавали горючий компонент. В якості горючого в суміш вводили дизельне паливо в кількості 5% . Далі компоненти складу змішували в лабораторному змішувачі типу СРК-3. Підготовлена суміш складу: ПХК – 92% , CuO – 3% і дизельне паливо 5% . Образці мали однаковий склад, але відрізнялися дисперсністю ПХК: зразок № 1 з дисперсністю 100 мкм, зразок № 2 – 200 мкм, зразок № 3 – 315 мкм і зразок № 4 – 400 мкм. Образці направляли на полігон для дослідження вибухових характеристик: критичного діаметра детонації $D_{\text{кр}}$ і швидкості детонації U_3 . Паралельно випробували ПХК дисперсністю 400 мкм з 5% дизельного палива без катализатора розкладання.

Критичний діаметр детонації складу визначали в зарядах конічної форми, у яких діаметр основи заздалегідь більше шуканого критичного діаметра [7].

Заряди конічної форми виготовляли з паперу. Діаметр основи конуса 40 мм, довжина – 400

мм, кут конусності 5° . Вдоль конуса були нанесені ділення, що позначають його локальний діаметр. Заповнення оболочку складу проводили невеликими порціями, ущільнюючи встриванням, щоб видалити порожнечу.

Ініціювання конусного заряду здійснювали електродетонатором миттєвого дії ЕД-8.

Діаметр, при якому відбулося загасання детонації заряду, встановлювали по залишку конуса після вибуху. Остаточно критичний діаметр уточнювали в паперових циліндрах з діаметрами, близькими до $D_{\text{кр}}$, отриманими при випробуванні в конусі. Результати випробувань графічно зображені на рис. 4.

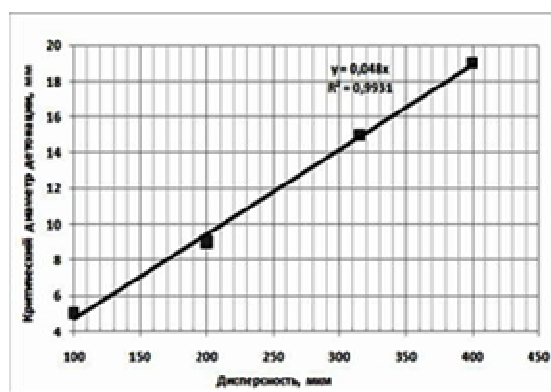


Рисунок 4 – Залежність критичного діаметра детонації ПХК від його дисперсності

З рис. 4 видно, що зі зменшенням розміру частинок критичний діаметр детонації має мінімальне значення. Це пояснюється більш щільним контактуванням частинок ПХК і катализатора, що призводить до зменшення порожнеч між частинками складу, таким чином, щільність збільшується.

ПХК з дизельним паливом (без катализатора) спрацював тільки в зоні електродетонатора ($D_{\text{кр}}$ порядку $30\text{--}35$ мм). Зразок № 1 з дисперсністю ПХК 100 мкм мав критичний діаметр детонації 5 мм. З збільшенням дисперсності ПХК $D_{\text{кр}}$ зростає і при дисперсності ПХК 400 мкм $D_{\text{кр}}$ становить 19 мм. Також встановлено, що заряди надійно ініціюються детонуючим шнуром ДШЭ-12.

Швидкість детонації визначали методом Дотриша, який оснований на порівнянні визначеної швидкості детонації досліджуваного заряду з відомою швидкістю детонації детонуючого шнура (ДШ) і на ефекті утворення відбитків у вигляді углублень на пластинках в місці зіткнення детонаційних хвиль.

Для проведення випробувань використовували заряди в паперовій оболочці діаметром 40 мм, довжиною 220 мм і детонуючий шнур марки ДШЭ-12. В якості ініціатора використовували електродетонатор миттєвого дії ЕД-8.

Отримавши експериментальні дані, швидкість детонації заряду (U_3) визначали за формулою:

$$U_{\text{с}} = \frac{U_{\text{до}} \cdot L}{2\Delta h}, \quad (2)$$

где $U_{\text{до}}$ – скорость детонации ДШ, м/с; L – база измерения, см; Δh – расстояние между серединой отрезка ДШ и местом встречи детонационных волн, см.

Результаты испытаний в виде графической зависимости скорости детонации от дисперсности ПХК отображены на рис. 5.

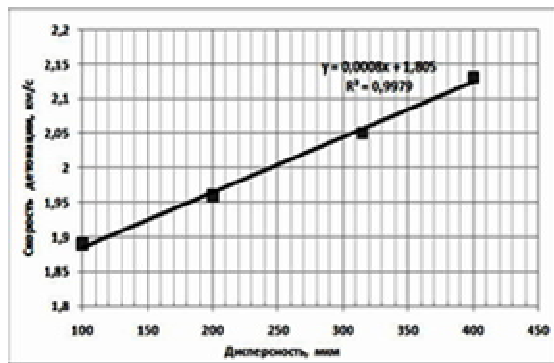


Рисунок 5 – Зависимость скорости детонации ПХК от его дисперсности

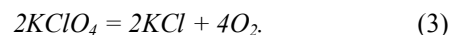
Из графика на рис. 5 видно, что прослеживается линейная зависимость скорости детонации от размера частиц ПХК в образцах. При этом скорость детонации с повышением размера частиц несколько увеличивается. Это можно объяснить более низкой плотностью состава, т.е. наличием пустот, которые при детонации могут служить горячими точками

С помощью программы «Астра» – «Моделирование химических фазовых равновесий при разных температурах» определены состав и количество газообразных продуктов, выделяющихся при взрыве ПХК с оксидами CuO и MnO. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Содержание газообразных продуктов при взрыве ПХК – 97 % и оксидов металлов – 3 %

Состав газов	Количество газов, моль/кг	
	KClO ₄ +CuO	KClO ₄ +MnO
O ₂	14,041	14,073
KCl	6,638	6,787
K ₂ O	0,00002	0,00001
ClO	0,0006	0,0008
Cl ₂	0,00002	0,00003
K	0,1983	0,1570
CuCl ₂	0,1638	–
MnCl ₂	–	0,0199
Cu	0,2041	–

Из результатов расчетов следует, что при взрыве ПХК с катализаторами разложения конечными продуктами являются значительные количества кислорода, так как смесь имеет положительный кислородный баланс и хлорид калия. Таким образом, разложение ПХК при взрыве можно представить реакцией



Остальные продукты распада присутствуют в незначительных количествах. Следует обратить внимание, что при разложении CuO в присутствии незначительного количества влаги происходит ее частичное восстановление до меди.

Термодинамические характеристики состава ПХК – 92 %, катализатор разложения – 3 % и дизельное топливо – 5 %, проведенными по методу Авакяна представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Физико-химические и расчетные термодинамические характеристики состава на основе ПХК

Характеристики	Значения
Кислородный баланс, %	+25,67
Теплота взрыва, кДж/кг (ккал/кг)	2165,8 (516,9)
Температура взрыва, К (°C)	2003,5 (1730,5)
Объем газов, л/кг	334,4
Плотность состава, г/см ³	1,08–1,13
Чувствительность к удару по ГОСТ 4545, частота взрывов в приборе 1, %	36
Чувствительность к трению в приборе К–44–3, кг/см ² (МПа)	3650 (365)
Фугасность, мл	85
Тротильный эквивалент	0,51
Критический диаметр детонации, мм	5–19
Скорость детонации, км/с	1,8–2,1

Исследуемые составы имеют невысокие значения температуры взрыва и теплоты взрыва – 1730,5 °C и 516,9 ккал/кг соответственно и незначительный объем газообразных продуктов – 334,4 л/кг. Кроме того заряды надежно срабатывают от штатных средств инициирования электродетонатора ЭД–8 и детонирующего шнура ДШЭ–12. Учитывая это и низкую чувствительность к механическим воздействиям, состав может применяться в качестве зарядов для отбойки блочного камня.

ВЫВОДЫ. Проведены исследования влияния катализаторов на термическое разложение перхлората калия. Установлено, что из исследованных катализаторов, лучшую каталитическую активность показали окиси меди (II) и окиси марганца (II). При введении окислов металлов до 3 %, температура разложения ПХК снижается с 566 до 500 °C. Повышение содержания катализаторов – окислов не приводит к дополнительному снижению температуры разложения ПХК.

Исследовано влияние дисперсности компонентов состава ПХК с катализаторами разложения и горючими на взрывчатые характеристики. В качестве горючего компонента вводили до 5 % дизельного топлива. Особенно сильное влияние дисперсности ПХК оказывает на критический диаметр детонации. При размере частичек ПХК 100 мкм критический диаметр исследованных образцов составил 5 мм. При увеличении размера частиц до 400 мкм значение критического диаметра возрастает до 19 мм.

Низкое значение критического диаметра детонации образца с высокой дисперсностью ПХК можно объяснить лучшей гомогенизацией состава, что приводит к увеличению насыпной плотности. Зависимость скорости детонации от дисперсности ПХК также является прямо пропорциональной, однако эта зависимость значительно меньше, чем критического диаметра. При испытании образцов с размером частиц 100 мкм, скорость детонации составила 1,89 км/с, при 400 мкм – 2,13 км/с.

В дальнейшем планируется продолжение работ в части поиска оптимальных катализаторов разложения ПХК и создание на его основе составов с широким спектром характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шидловский А.А. Основы пиротехники. – М.: Машиностроение, 1973. – 320 с.
2. Блинов И.Ф. Хлоратные и перхлоратные взрывчатые вещества. – М.: Оборонгиз, 1941. – 101 с.

3. Пат. 68559 У Україна МПК⁶ C06B 31/28. Вибуховий склад / В.Р. Закусило, А.О. Єфименко, А.М. Романченко. – № у 201112120; заявл. 17.10.2011; надр. 26.03.2012. – Бюл. № 6.

4. Закусило В.Р., Желтоножко А.А., Закусило Р.В. и др. Исследования по разработке взрывчатых зарядов для откола блочного камня и технологии их изготовления // Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету. – 2005. – Вип. 5/2005(34). – С. 88–90.

5. Шаталова Т.Б., Шляхтин О.А., Веряева Е.С. Методы термического анализа // Методическая разработка. – М.: Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 2011. – 72 с.

6. Силин Н.А. Окислители гетерогенных конденсированных систем. – М.: Машиностроение, 1978. – 456 с.

7. Физика взрыва. В 2-х т. / Под ред. Л.П. Орленко. – Изд. 3-е, переработанное. – Т. 1 – М.: Физматлит, 2001. – 832 с.

INFLUENCE OF CATALYSTS ON THE THERMAL DECOMPOSITION OF POTASSIUM PERCHLORATE AND EXPLOSIVE CHARACTERISTICS OF COMPOSITION BASED ON IT

V. Zakusylo, A. Romanchenko, R. Zakusylo

Shostka Institute of Sumy State University

vul. Institutskaya, 1, Shostka, 41100, Ukraine. E-mail: zakusylo_vr@ukr.net

The article presents the results of investigations of the thermal decomposition of potassium perchlorate (PPC) with the catalysts of decomposition such as copper, iron, nickel, titan, magnesium, chrome and manganese oxides. It is established that, according to the differential-thermal analysis, within the catalysts investigated the highest catalytic activity is possessed by copper (CuO) and manganese oxides (MnO). They reduce the temperature of decomposition of potassium perchlorate from 566 to 500 °C. It has been experimentally determined the influence of the compositions based on potassium perchlorate with the catalysts of decomposition on explosive characteristics. Compositions of PPC with the content of fuel oil equal to 5 % provide the critical diameter of detonation from 5 mm up to 19 mm depending on the dispersion of PPC, and the speed of detonation is from 1,89 to 2,13 km/s. The composition is securely detonates from the standard means of initiation such as the electric detonator ED–8 and detonating cord DCE–12. Potassium perchlorate without catalytic additives practically does not go to the stationary regime of detonation from the standard means of initiation even with the considerable increase of the charge diameter. The calculations show that the end products of explosive transformation of the potassium perchlorate are KCl and O₂. Charges based on potassium perchlorate are planned for the breakage of block stone.

Key words: potassium perchlorate, thermal decomposition, catalysts, critical diameter, speeds of detonation.

REFERENCES

1. Shydlovskiy A.A. (1973), *Osnovy pirotechniki* [Bases of pyrotechnics], Engineer, Moscow, Russia.
2. Blinov I.F. (1941), *Khloratnye i perkhloratnye vzryvchatye veschestva* [Chlorate and perchlorate explosives], Oborongiz, Moscow, Russia.
3. Zakusylo, V.R., Efyomenko, A.A., Romanchenko, A.N., Pat 68559 U Ukraine MПК⁶ C06B 31/28. Explosive composition, № у 201112120; applied 17.10.2011; publ. 26.03.2012, bul. no. 6.
4. Zakusylo, V.R., Zheltonozhko, A.A., Zakusylo et al, (2005), «Researches of development explosive charges for breaking of a unitized stone and technology

of their manufacturing», *Transactions of the Kremenchuk State Polytechnical University*, iss. 5(34), pp. 88–90, Ukraine.

5. Shatalova, T.B., Shlyakhtin, O.A., Veryaeva, E.S. (2011), «Thermal analysis methods» *Methodical development of Moscow State University by the name of Lomonosov*, Russia.

6. Silin N.A. (1978), *Okyslytely geterogenykh kondensirovannykh sistem* [Oxidants of the heterogeneous condensed systems], Engineer, Moscow, Russia.

7. Orlenko L.P. (2002), *Fizyka vzryva* [Physics of explosion], Fizmatlit, Moscow, Russia.

Стаття надійшла 24.09.2013.