

ОЧИСТКА ДЕТОНАЦИОННОЙ АЛМАЗСОДЕРЖАЩЕЙ ШИХТЫ Овчинников-Лазарев М.А.¹, Королёва М.Ю.², Спицын Б.В.³ Email: Ovchinnikov-Lazarev632@scientifictext.ru

¹Овчинников-Лазарев Максим Алексеевич – магистрант;
²Королёва Марина Юрьевна - доктор химических наук, профессор,
кафедра наноматериалов и нанотехнологии,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
³Спицын Борис Владимирович - доктор химических наук, главный научный сотрудник,
Лаборатория поверхностных явлений при низкоэнергетических воздействиях,
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина (РАН),
г. Москва

Аннотация: одним из направлений решения проблемы утилизации взрывчатых веществ боеприпасов по истечении гарантийного срока хранения является использование детонационной шихты как конечного продукта утилизации взрывчатых веществ, для получения наноалмаза. В статье приведены термодинамические расчеты процесса очистки алмазсодержащей детонационной шихты и получены экспериментальные результаты. В результате теоретического анализа и проведенного ряда экспериментов полученные результаты были представлены в данной статье. В ходе экспериментальной части образовавшийся детонационный наноалмаз был сравнен с аналогичным продуктом, полученным промышленным путем.

Ключевые слова: утилизация взрывчатых веществ, очистка детонационной шихты, термодинамический расчет химических реакций, получение детонационного наноалмаза, очистка наноалмаза, выход целевого продукта.

PURIFICATION OF DIAMOND-CONTAINING DETONATION SOOT Ovchinnikov-Lazarev M.A.¹, Koroleva M.Yu.², Spitsyn B.V.³

¹Ovchinnikov-Lazarev Maxim Alekseevich - Graduate student;
²Koroleva Marina Yuryevna - Doctor of Chemical Sciences, Professor,
DEPARTMENT OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY,
RUSSIAN CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL UNIVERSITY. DI. MENDELEYEV;
³Spitsyn Boris Vladimirovich - Doctor of Chemical Sciences, Chief Researcher,
LABORATORY OF SURFACE PHENOMENA WITH LOW-ENERGY EFFECTS;
INSTITUTE OF PHYSICAL CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY. A.N. FRUMKIN (RAS),
MOSCOW

Abstract: one of the directions of solving the problem of ammunition explosives disposal after expiration of the warranty period of storage is the use of detonation charge, as the final product of explosives utilization, for obtaining nanodiamond. The article presents thermodynamic calculations of the purification process of a diamond-containing detonation charge and experimental results are obtained. As a result of theoretical analysis and a series of experiments, the results obtained were presented in this article. In the course of the experimental part, the detonation nanodiamond formed was compared with a similar product obtained by industrial means.

Keywords: utilization of explosives, purification of detonation soot, thermodynamic calculation of chemical reactions, production of detonation nanodiamond, purification of nanodiamond, yield of the target product.

УДК 666.233

Введение

В настоящее время в арсеналах хранится большое количество боеприпасов с истекшим гарантийным сроком хранения и их использование по прямому назначению связано с большим риском возможных незапланированных взрывов, что обуславливает необходимость их обезвреживания. Самым простым методом (в настоящее время запрещённым) является уничтожение боеприпасов на специальных полигонах подрывом. Более экономически целесообразным является их утилизация с максимальным использованием входящих в них компонентов – сохранённых взрывчатых веществ (ВВ).

Извлечение ВВ из боевых частей боеприпасов осуществляют методом струйной выплавки, гидравлическим вымыванием, растворением и другими методами, в том числе воздействием сверхнизких температур [1]. Полученное в результате утилизации ВВ может быть использовано в производстве промышленных ВВ, но наиболее прогрессивным направлением является их применение для получения детонационной шихты и получением из неё после надлежащей очистки ультрадисперсного детонационного наноалмаза (ДНА). Ввиду наличия в неалмазных и неуглеродных примесей она подлежит фазовой и химической очистке [2] для получения целевого продукта – ДНА. Его состав (в мас.

%) : С (~85%); О (~11%); Н (1–3%); N (2–3%). Кроме того, ДНА может содержать до несколько мас. % зольных примесей (оксиды железа, цинка, меди и др.).

Первые успешные работы по синтезу ДНА были выполнены в нашей стране в 1963 г., однако широкое исследование закономерностей синтеза, особенностей структуры и свойств порошков наноалмаза, а также его практического применения были развёрнуты только в последние два десятилетия. Первой стадией получения наноалмаза методом детонационного синтеза заключается в подрыве заряда взрывчатых веществ (ВВ) в герметично закрытой взрывной камере. При взрыве за счёт детонации и ударных волн в камере образуются зоны с повышенными давлением и температурой, в которых происходит синтез алмаза. Подлежащий утилизации продукт - смесь мощных кислород дефицитных ВВ (тринитротолуол, гексоген) при их подрыве обеспечивают условия термодинамической стабильности алмаза (~25 ГПа, ~3000 К), длящиеся на фронте детонационной волны ~1 мкс [3].

Области реализованного и потенциального применения ДНА весьма обширны:

- ✓ Медицины и биология
- ✓ Гальваника
- ✓ Полимеры
- ✓ Финишное полирование
- ✓ Масла и смазки
- ✓ Водородная энергетика
- ✓ Лазеро-инициирующие взрывчатые вещества
- ✓ Плазменное полимер-алмазное напыление

Несмотря на сравнительно малые размеры (4-5 нм), нанокристаллы алмаза, полученные методом детонационного синтеза, обладают высокой твердостью и прочностью, свойственной природному алмазу.

Исходным строительным материалом в процессе синтеза наноалмазов (ДНА) является углерод, входящий в состав ВВ. Дополнительные углеродосодержащие добавки, вводимые в заряды ВВ, повышают выход целевого продукта и изменяют размеры и морфологию наноалмазов.

Наиболее сложными стадиями в процессах получения ДНА – фазовая и химическая очистка детонационной шихты.

Главная задача процесса – выделение целевого продукта с минимальными потерями и необходимой степенью чистоты. Относительно высокая химическая стабильность алмаза позволяет сделать этот процесс достаточно эффективным.

Ультрадисперсный алмаз детонационного синтеза вследствие очень малого размера частиц и большой удельной поверхности обладают максимальной реакционной способностью в сравнении с другими видами синтетического алмаза. В результате особенностей проведения синтеза (взрывная камера) для него характерен специфический набор примесей. Кроме алмазной фазы неалмазных фаз углерода исходная шихта содержит оксиды и карбиды железа, металлическое железо и ряд других примесей (до 2 мас. %) Поэтому выделение фазы алмаза представляет собой достаточно сложную проблему [4].

Теоретический анализ

Методы очистки НА можно разделить на жидкофазные и газофазные. Жидкофазное окисление проходит с приемлемыми скоростями при высоких температурах. Поэтому окислительные смеси готовят из высококипящих кислот (HClO_4 , H_3PO_4 , H_2SO_4) с добавлением активного окислителя (HNO_3 , H_2O_2 , NaClO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т.д.).

Сравнительный анализ наиболее распространенных методов жидкофазной очистки представлен в работе [5]. Наименьшие потери алмазной фазы наблюдаются при использовании смесей азотной и серной кислот. Использование смесей с хромовой кислотой и окисление азотной кислотой при повышенном давлении приводит к потерям алмазной фазы, а применение разбавленных растворов азотной кислоты не обеспечивает полного окисления неалмазных форм углерода. Недостатком жидкофазных методов очистки является загрязнение поверхности ДНА соевыми группами, входящими в состав очистительных смесей. Кроме того, после очистки необходима стадия промывки водой, на которой происходит значительная потеря мелкодисперсной фракции ДНА. Тем не менее нагрев в разбавленной HNO_3 (60%) при 200⁰С и 90 атм является промышленным методом получения ДНА из детонационной шихты.

Газофазная очистка имеет как позитивные, так и негативные стороны. С ее помощью трудно избавиться от несгораемых примесей металлов и их соединений, которые обязательно сопутствуют продукту, полученному в детонационной камере. Зато «сухие» методы хорошо справляются с неалмазными формами углерода и не требуют в финале промывки.

Экспериментальная часть

Перед проведением эксперимента HNO_3 наливалась в кварцевую лодочку, затем лодочка помещалась в реактор (рис. 1). Предварительно взвешенный образец помещался в зону нагрева. После этого в реакторе производится

постепенный нагрев HNO_3 (60%) до 120°C и нагрев исследуемого образца до 280°C . Требуемый температурный режим устанавливался 15 мин, газовая очистка продолжалась при 280°C 40 мин.

После обработки образец охлаждался непосредственно в реакторе в атмосфере паров азотной кислоты и взвешивался.

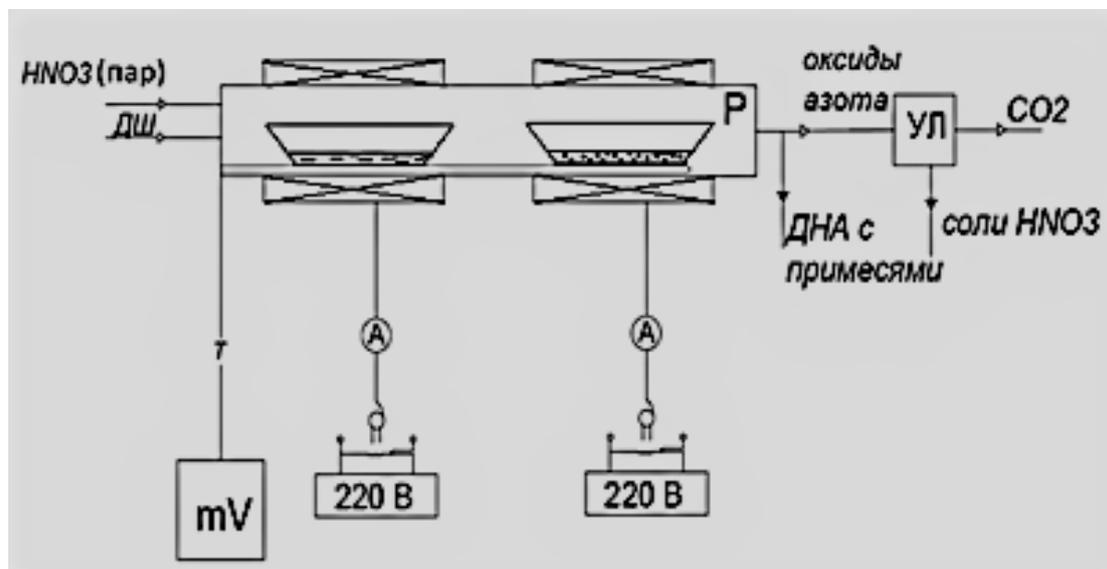


Рис. 1. Схема проведения обработки образца в парах азотной кислоты на установке: Р – реактор; УЛ – поглотитель паров оксидов азота и непрореагировавших паров HNO_3 ; А – амперметр; Т – термомпара; mV – милливольтметр

Полученные результаты

Результаты серии экспериментов следующие: процентное содержание ультрадисперсного наноалмаза различно по отношению к исходной массе детонационной шихты (таблица 1), а также по результатам опытов были получены образцы исходного и целевого продукта (рис. 2).

Таблица 1. Процентное содержание ультрадисперсного наноалмаза по отношению к исходной массе детонационной шихты

	опыт №1	опыт №2	опыт №3	опыт №4	опыт №5
m (начальная)	4г 470мг	4г 579мг	20г 778мг	22г 692мг	10г 893мг
m (конечная)	4г 407мг	4г 458мг	20г 463мг	22г 364мг	10г 621мг
ДНА (% мас.)	55,5	48,5	48,0	48,6	52,1
ДНА (сред. % мас.)	50,53				

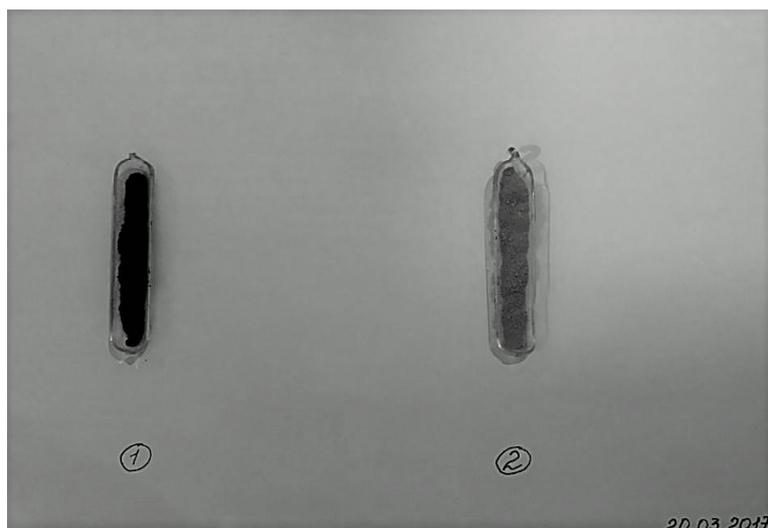


Рис. 2. Образец детонационной шихты марки «ША-А»: 1 - до обработки в HNO_3 ; 2 - полученный ДНА после обработки

Выводы

1. Проведены экспериментальные исследования по фазовой очистке детонационной шихты от неалмазной фазы (графит и аморфный углерод) с помощью перегретых паров HNO_3 . В результате очистки детонационной шихты выход наноалмаза составил не менее 50%.

2. Двухстадийный процесс превращения основных неуглеродных примесей посредством мягкого хлорирования, с последующей сублимацией летучих хлоридов обеспечивает очистку ДНА от металлических примесей.

Список литературы / References

1. Генералов М.Б. Основные процессы и аппараты технологии взрывчатых веществ. М.: Академкнига, 2004. 397с.
2. Денисов С.А., Спицын Б.В. Газофазный метод очистки продуктов детонационного синтеза наноалмаза от неалмазных форм углерода и не углеродных примесей // Успехи в химии и химической технологии. 2009. Т. 23/ № 9 (102). С. 71-76.
3. Волков К.В., Даниленко В.В., Елин В.И. Синтез алмаза из углерода продуктов детонации ВВ // Физика горения и взрыва, 1990. Т. 26. № 3. С. 123-125.
4. Верещагин А.Л., Петрова Л.А., Петров Е.А., Новоселов В.В. и др. Свойства углерода продуктов детонации взрывчатых веществ // X Симпозиум по горению и взрыву «Детонация»: тезисы докладов. Черногловка: ОИХФ, 1992. С. 119-120.
5. Ларионова И.С., Верещагин А.Л. Влияние природы окислителя и температуры на окисление ультрадисперсных фаз углерода // Матер. конф. «Наука и технологии: реконструкция и конверсия предприятий». Бийск: БТИ, 2000. С. 59-61.