

## БЕЗОПАСНАЯ ЛИКВИДАЦИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ НИТРАМИНОВОГО РЯДА

*Г. Я. Павловец\*, В. Ю. Мелешко, И. Д. Эпинатьев, А. В. Роцин*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, \*e-mail: [g.pavlovets@yandex.ru](mailto:g.pavlovets@yandex.ru)

Поступила в редакцию 28.09.2017 г.

В статье рассмотрены два способа ликвидации взрывчатых веществ нитраминового ряда: способ щелочного гидролиза в установках с частичной регенерацией щелочного агента, и способ сжигания в инсинераторах в псевдооживленном слое с использованием принципа рекуперации тепловой энергии. Оба способа представляются экономически целесообразными и способны снизить общие затраты на утилизацию взрывчатых веществ.

*Ключевые слова:* взрывчатые вещества, ликвидация, экологическая безопасность, щелочной гидролиз, инсинератор, кипящий слой, реактор.

### ВВЕДЕНИЕ

Отходы производства взрывчатых веществ (ВВ) и невостребованные взрывчатые вещества являются потенциальным источником угроз для безопасности персонала объектов хранения ВВ и населения, проживающего вблизи этих объектов. Образование больших количеств ВВ, которые не подлежат использованию по прямому назначению, может быть обусловлено также, например, развитием технологий вымывания разрывных зарядов из корпусов снарядов при утилизации. Их накопление требует дополнительных расходов на хранение, охрану и контроль состояния для снижения вероятности техногенных происшествий и террористических угроз.

Существующая практика утилизации, обусловленная необходимостью ликвидации отходов и излишков ВВ, предусматривает преимущественно их открытое сжигание. Такой подход противоречит концепции ресурсосбережения и представляется экологически небезопасным. Основными недостатками открытого сжигания являются взрывоопасность и загрязнение окружающей среды продуктами неполного сгорания, которые попадают в воздух, воду и почву [1-3].

Целью настоящей статьи является рассмотрение экологически безопасных способов уничтожения ВВ на основе нитраминов и разработка предложений по усовершенствованию известных способов утилизации для повышения их эффективности.

## УНИЧТОЖЕНИЕ НИТРАМИНОВ С ПОМОЩЬЮ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА

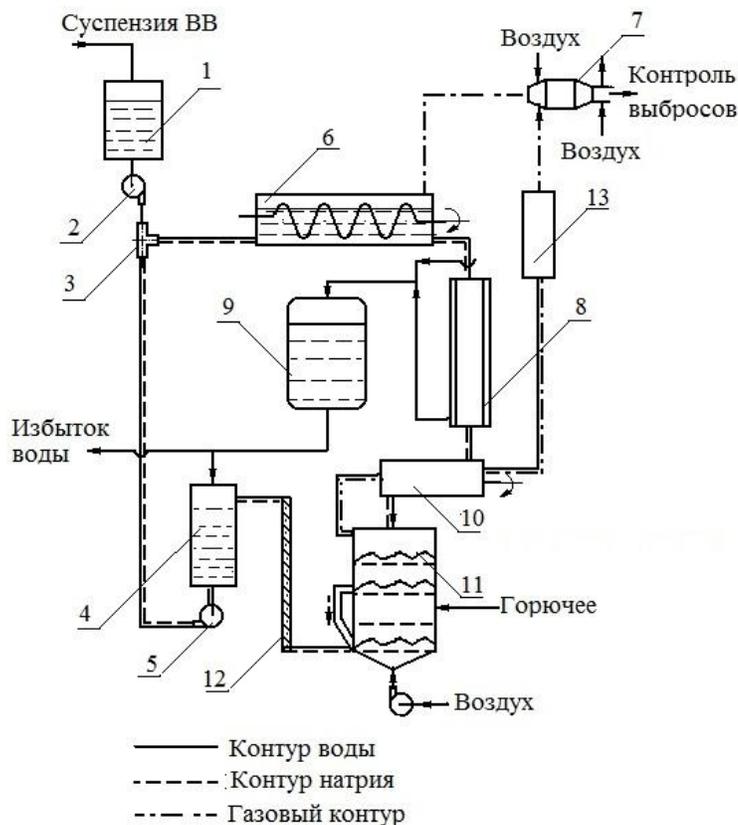
Наиболее совершенным и общепризнанным способом уничтожения ВВ нитраминового ряда (преимущественно гексогена и октогена), обеспечивающим экологическую безопасность, является щелочной гидролиз [4-6]. В результате большого объема исследований было установлено, что октоген полностью разрушается в водной щелочной ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) среде при температуре  $\sim 150^\circ\text{C}$  в течение 300 с.

Щелочной гидролиз ВВ проводят в достаточно разбавленных растворах щелочи ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) с концентрацией 4-18% масс. (1,0 - 4,5 М), что влечет за собой необходимость дальнейшей утилизации больших объемов отработанной воды. Для сокращения количества воды и поддержания постоянной концентрации щелочи в реактор гидролиза ВВ было предложено вводить гранулы феррита натрия [7].

Принципиальная схема предлагаемой установки уничтожения суспензии ВВ нитраминового ряда с замкнутыми контурами по иону натрия и воде и постоянной концентрацией щелочи в реакторе гидролиза включает (рис. 1) расходную емкость **1** с суспензией ВВ в воде, соединенную через питательный насос **2** с одним из входов Т-образного смесителя **3**. Через другой вход смесителя **3** в реактор поступает горячая щелочная суспензия феррита натрия, с помощью которой производится предварительный подогрев получаемой многокомпонентной суспензии и обеспечение заданной концентрации щелочи. Из смесителя многокомпонентная суспензия поступает в реактор гидролиза **6**, в котором за счет выделяющейся теплоты реакции гидролиза ВВ происходит нагрев суспензии до заданной температуры процесса  $\sim 150^\circ\text{C}$  и образование газообразных и растворенных в воде продуктов гидролиза.

Газообразные продукты реакции через обратный холодильник для сохранения воды в растворе отводятся в газоочистное устройство **7**. Суспензия ферритных гранул в водном растворе продуктов гидролиза из реактора **6** направляется для сгущения в мембранный термопервапоратор **8** и затем для окончательной сушки перед регенерацией феррита натрия - в барабанную сушилку **10**. Высушенные солевые продукты гидролиза вместе с ферритом непрерывно загружаются в реактор прокалики со взвешенным (псевдооживленным, кипящим) слоем **11**, в котором для прокалики используются продукты сгорания с температурой  $850-950^\circ\text{C}$ . Выходящие из реактора прокалики газы используются для обогрева барабанной сушилки **10**. Отработавшие газы через конденсатор **13** для удаления водяного пара направляются газоочистное устройство **7** для окончательного дожигания. Конденсатор **13** соединен с накопителем воды **9**, в который также поступает водяной конденсат из мембранного термопервапоратора **8**. Гранулы феррита насыщаются оксидом натрия и под действием силы тяжести опускаются в нижнюю часть реактора, где отдают часть своего тепла продуваемому через них воздуху, используемому для работы камеры сгорания, и в частично охлажденном виде ссыпаются в

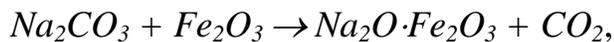
транспортер **12** для подачи в реактор прокалки **11** феррита натрия **4** с получением подогретого щелочного раствора. Таким образом, замыкается цикл циркуляции иона натрия. Практически вся вода, за исключением небольшого количества, образующегося при дожигании газообразных продуктов гидролиза и несгоревших продуктов разложения солей органических кислот, поступает в накопитель воды, откуда направляется в реактор прокалки феррита натрия, замыкая цикл циркуляции воды.



**Рис. 1.** Принципиальная схема установки уничтожения ВВ щелочным гидролизом: 1 - расходная емкость с суспензией ВВ в воде; 2 - питательный насос; 3 - Т-образный смеситель; 4 - экстрактор феррита натрия; 5 – насос; 6 – реактор гидролиза; 7 - катализатор-стабилизатор; 8 - мембранный термопервапоратор; 9 - накопитель воды; 10 - барабанная сушилка; 11 - реактор прокалки; 12 - транспортер; 13 – конденсатор.

В замкнутом цикле циркуляции из суспендированного выщелачиваемого феррита натрия  $Na_2O \cdot Fe_2O_3$  при реакции с водой получают гидроксид натрия по уравнению  $Na_2O \cdot Fe_2O_3 + H_2O \rightarrow 2NaOH + Fe_2O_3$ . В ходе щелочного гидролиза ВВ образуются натриевые соли органических и неорганических кислот, которые при нагревании разлагаются продуктами сгорания с образованием карбоната

натрия  $Na_2CO_3$ . При прокалке  $Na_2CO_3$  совместно с  $Fe_2O_3$  образуется  $Na_2O \cdot Fe_2O_3$  по уравнению



который может быть использован повторно, что обеспечивает высокую экономичность процесса.

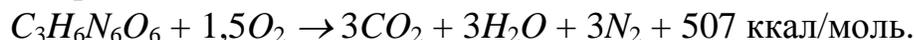
Реализация предложенного способа в мобильной установке уничтожения ВВ позволит осуществлять ликвидацию ВВ с производительностью до 1000 кг ВВ в сутки, практически безотходным и экологически чистым способом при минимальном использовании местных ресурсов и с соблюдением всех норм безопасности при проведении работ.

### УНИЧТОЖЕНИЕ НИТРАМИНОВ МЕТОДОМ ИНСИНЕРАЦИИ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ

Другим вариантом уничтожения ВВ нитраминового ряда является их сжигание в специальных устройствах – инсинераторах. Наиболее совершенным типом инсинераторов, используемых для уничтожения отходов ВВ, содержащих нитрамины, являются камеры сжигания с псевдоожигенными слоями [8]. Содержание ВВ в суспензии в целях обеспечения безопасности процесса должно быть ограничено до 10%.

Псевдоожигенный слой состоит из частиц обычного песка (например, по ГОСТ 8736-93) с определенным размером частиц, например, 2-3 мм. Реактор с псевдоожигенным слоем может быть реализован в любых размерах. Для инсинерации отходов ВВ могут быть пригодны достаточно малые установки с диаметром реактора, например, 0,5 м.

Сжигание гексогена с воздухом до конечных продуктов может быть записано в виде реакции:



Упоминания в литературе инсинерации отходов ВВ в кипящем слое были обнаружены в патенте США 1975 г., в котором описан процесс инсинерации отходов азотосодержащих материалов по схеме, которая минимизирует выброс оксидов азота [9].

Отходы таких материалов, например, тринитротолуол, гексоген и другие, сжигают сначала вместе с вспомогательным газовым горючим при менее чем стехиометрическом количестве первичного воздуха в присутствии катализатора в псевдоожигенном слое. Вторичный воздух затем добавляют к полученным газообразным продуктам и образовавшаяся газовая смесь догорает, давая конечные продукты сгорания с минимальным количеством  $NO_x$ , монооксида углерода и углеводородов. Предпочтительными катализаторами являются никель и его соединения [10].

По-видимому, подача гексогена или других ВВ в реактор в виде разбавленной водной суспензии не является оптимальным технологическим решением, хотя и удовлетворяет требованиям безопасности. Для повышения

автономности установки часть воды суспензии целесообразно заменить твердым горючим материалом, компенсирующим при сгорании внешние энергетические затраты. Смесь этого твердого горючего материала с ВВ в виде пасты можно подавать в реактор, причем содержание ВВ должно быть ограничено проверенными безопасными концентрациями. Твердый горючий материал не должен давать зольных остатков для упрощения эксплуатации установки. В этом случае можно будет получить положительный эффект от утилизации ВВ, например, в виде пара или горячей воды.

Был проведен оценочный расчет параметров установки применительно к инсинерации 15 кг/ч (4,17 г/с) гексогена с учетом известного опыта конструирования камер сжигания (реакторов) с кипящим слоем.

В качестве дополнительного твердого горючего могут быть предложены измельченные частицы (размером менее 1 мм) различных отходов полимерных материалов со сравнительно низкими температурами воспламенения, теплоты сгорания некоторых из них приведены в табл. 1.

Если взять в качестве дополнительного горючего полиуретан, то в первом приближении соотношение компонентов энергетической пасты может быть принято в виде: гексоген : полиуретан : вода = 1 : 2 : 7 масс. частей.

Полиуретановые и полиизоциануратные пены после воспламенения быстро горят и интенсивно выделяют тепло и газы, которые являются слезоточивыми, горючими и/или токсичными. Продукты термического разложения полиуретановой пены состоят в основном из монооксида углерода, бензола, толуола, оксидов азота, цианида водорода, ацетальдегида, ацетона, пропилена, диоксида углерода, алкенов и водяного пара [11].

**Таблица 1.** Теплота сгорания различных материалов [10]

Характеристика	Материал					
	Полиэтилен	Полиамид	ПММА	Полиуретан	ПВХ	Бумага
Теплота сгорания, МДж/кг	46,5	32,0	26,0	25,0	20,0	18,0

ПММА – полиметилметакрилат; ПВХ – поливинилхлорид.

Уравнение теплового баланса реактора в стационарном режиме можно записать следующим образом:

$$m_1H_1 + m_2H_2 - m_3H_3 + m_4C_{pa}T_0 + m_0C_{pf}T^* = (m_0 + m_1 + m_2 + m_3 + m_4) \cdot C_{pf}T_f,$$

где  $m_1$  и  $H_1$  - массовый расход и теплота сгорания гексогена;

$m_2$  и  $H_2$  - массовый расход и теплота сгорания полиуретана;

$m_3$  и  $H_3$  - массовый расход и теплота испарения воды из пасты;

$m_4$ ,  $C_{pa}$ ,  $T_0$  - соответственно, массовый расход, удельная теплоемкость и температура поступающего в реактор воздуха, в случае подачи нагретого воздуха.

$m_0$ ,  $C_{pf}$ ,  $T^*$  - соответственно, массовый расход зернистого материала слоя по линии рециркуляции, удельная теплоемкость зернистого материала и температура возвращаемого в реактор зернистого материала после охлаждения и очистки;

$T_f$  - температура зернистого материала.

Расход воздуха для оценочных расчетов был принят  $m_4 = L_0(m_1 + m_2)$ , где  $L_0 = 12$  - стехиометрический коэффициент для топливной смеси с гексогеном. Для чисто углеводородных жидких горючих обычно принимают  $L_0 = 14,7 \div 15$  [12].

Правая часть этого выражения представляет энергонапряженность реактора (МДж/с), на основании которой определяются основные размеры реактора. В настоящее время известно достаточно большое число работающих камер сгорания с кипящим слоем, которые можно использовать в качестве основы для моделирования подобия. Было замечено, что удельная объемная энергоемкость реакторов различной мощности  $E_{y\partial}$  является практически постоянной величиной и может быть использована при проектировании новых реакторов на заданную энергонапряженность (тепловую мощность)

$$E_{y\partial} = \frac{\sum_1^4 m_i H_i}{V} t_{np}, \text{ МДж/м}^3,$$

где  $V$  - объем реактора с кипящим слоем;

$t_{np}$  - время пребывания веществ в реакторе.

Оценка значений величины  $E_{y\partial}$  для различных реакторов с кипящим слоем из известных литературных источников показывает, что в первом приближении можно принять  $E_{y\partial} = 0,565$  МДж/м<sup>3</sup>, как оптимизированное значение для промышленной установки.

Для рассматриваемого случая с расходом гексогена  $m_1 = 4,17$  г/с, расходом воздуха на сжигание  $m_4 = 12(m_1 + m_2) = 36m_1$ , расходом воды  $m_3 = 7m_1$  и теплотой испарения 44,041 кДж/моль, энергонапряженность от сжигания пасты гексогена с полиуретаном составит  $E_{y\partial} = 0,179$  МДж/с, что позволяет при  $t_{np} = 1$  с определить объем реактора:

$$V = 0,179/0,565 = 0,317 \text{ м}^3.$$

В первом приближении можно принять  $T^* = T_f$ , т.е. массовый поток рециркуляции возвращается в слой зернистого материала с той же температурой, что была на выходе из слоя. Как правило, поток рециркуляции используется для регулирования температуры в слое путем отвода тепла внешним охлаждением или полезным использованием в качестве нагревающей среды. Если далее принять диаметр реактора  $D = 0,35$  м, то высота реактора будет  $H = 3,29$  м. По рекомендациям [13] должно быть выдержано условие  $H \leq 10D$ . Поскольку расход воздуха задан  $m_4 = 36 m_1 = 36 \cdot 0,00417 = 0,150$  кг/с или  $0,124$  м<sup>3</sup>/с, тогда

площадь поперечного сечения реактора составит  $F = 0,0962 \text{ м}^2$ , а приведенная скорость находится как  $U = 1,29 \text{ м/с}$ .

Высота слоя зернистого материала в статическом состоянии  $H_b$  по рекомендациям [9] выбирается из условия  $H_b/D < 1$ , конкретно  $0,3 \text{ м}$ ; в этом случае объем слоя будет  $0,0289 \text{ м}^3$ , а масса слоя при порозности  $\varepsilon_0 = 0,35$  и плотности материала  $2500 \text{ кг/м}^3$  составит  $46,9 \text{ кг}$ .

В рабочем состоянии при  $\varepsilon_f = 0,8$  высота слоя составит

$$H_{bf} = H_b(1-\varepsilon_0)/(1-\varepsilon_f) = 0,953 \text{ м}.$$

Расход продуктов сгорания без расхода циркуляции равен

$$M_f = \sum_1^4 m_i = 191,82 \text{ г/с}.$$

Плотность тока циркуляции зернистого материала по рекомендациям [9] принимается  $G_{s,net} = 0,5 \div 20 \text{ кг/м}^2\text{с}$ . В первом приближении, выбирается  $G_{s,net} = 1 \text{ кг/м}^2\text{с}$  и при площади поперечного сечения реактора  $0,0962 \text{ м}^2$  массовый расход зернистого материала по линии рециркуляции составит  $m_0 = G_{s,net}F = 0,0962 \text{ кг/с}$ .

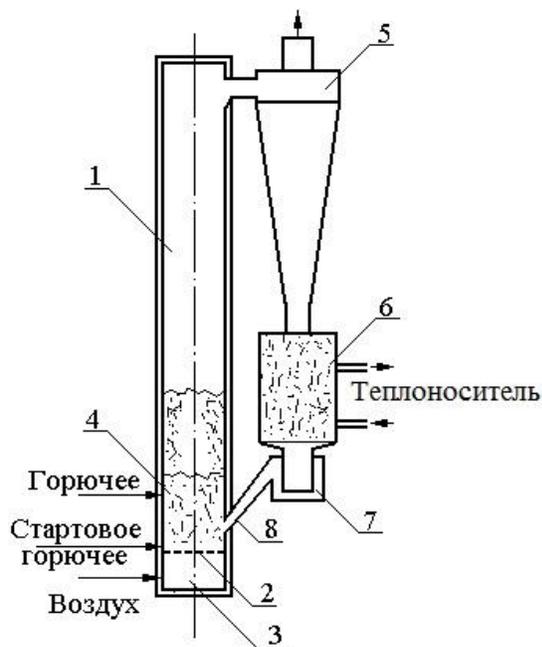
Нагрев истекающей среды в первом приближении (при условном значении средней удельной теплоемкости компонентов  $C_{pf} = 1,2 \text{ кДж/кг } ^\circ\text{C}$ ) и  $T^* = T_f$ , т.е. тепло от сгорания гексогена и полиуретана не расходуется на нагрев циркулирующего зернистого материала, при этом температура  $T_f$  составит:

$$T_f = \frac{E_f}{C_{pf} M_f} = \frac{178,91}{1,2 \cdot 0,192} = 777 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Эта величина нагрева соизмерима с приведенными величинами температуры в патенте [5]. В этом приближенном расчете не учитывались тепловые потери за счет нагрева стенок реактора, которые могут быть значительными при недостаточной теплоизоляции.

Отбор тепла от циркулирующего зернистого материала может быть использован для получения дополнительной тепловой энергии за счет теплосъема с зернистого материала в теплообменнике. Принципиальная схема установки сжигания представлена на рис. 2.

Проведенный оценочный расчет показывает возможность реализации такого процесса инсинерации гексогена в автономной установке без использования дополнительного подогрева и с соблюдением требований по взрывобезопасности. Небольшой расход горючего позволяет использовать одноточечную подачу горючего в кипящий слой. Разрабатываемые устройства подачи должны обеспечить распределение пасты горючего материала по слою без перегрева ее в линиях подачи [14].



**Рис. 2.** Принципиальная схема установки сжигания ВВ: 1 - реактор; 2 - распределительная решетка; 3 - коллектор воздуха; 4 - слой зернистого материала (кипящий слой); 5 - циклонный сепаратор зернистого материала; 6 - теплообменник; 7- затвор линии циркуляции; 8- ввод охлажденного зернистого материала в кипящий слой.

Таким образом, предлагаемая установка сжигания (рис. 2) имеет реактор с кипящим слоем с внутренним диаметром 0,35 м и высотой 3,3м, а также дегазатор диаметром 0,4 м. Работа утилизатора обеспечивается расходом дополнительного горючего с теплотой сгорания 25 МДж/кг около 30 кг/ч и воздухом низкого давления от 446 м<sup>3</sup>/ч.

В конструкции реактора может быть сохранено распределение воздуха на первичный для получения восстановительной атмосферы в слое и вторичный для дожигания продуктов неполного сгорания, а также применены катализаторы восстановления оксидов азота. Для повышения экологических характеристик никелевый катализатор целесообразно заменить на железный, а также применять горючее и добавки к нему, выделяющие при разложении аммиак, например, отходы мочевино-формальдегидных смол.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, щелочной гидролиз обеспечивает экологическую безопасность при уничтожении ВВ нитраминового ряда, полностью разрушая, например, октоген в водной щелочной среде при температуре около 150°С и концентрации щелочи от 1 до 4,5М в течение 5 минут. Наиболее эффективно уничтожение суспензии ВВ нитраминового ряда реализуется с использованием

гранул феррита натрия на установке с замкнутыми контурами по иону натрия и воде с производительностью до 1000 кг ВВ в сутки практически безотходно.

Показаны возможности уничтожения ВВ нитраминового ряда в инсинераторах, состоящих из камеры сжигания с псевдооживленным слоем частиц песка определенного размера. Установка сжигания позволяет осуществлять отбор тепла от циркулирующего зернистого материала в теплообменнике. Процесс инсинерации ВВ нитраминового ряда в автономной установке является взрывобезопасным, а требования по экологичности состава продуктов разложения ВВ обеспечиваются за счет использования железосодержащего катализатора и горючих, выделяющих аммиак.

Оба рассмотренных способа являются перспективными и позволяют исключить открытое сжигание отходов и излишков ВВ нитраминового ряда. Их использование в промышленном масштабе позволит повысить экологическую и взрывобезопасность производств специальной технической химии. При этом уничтожение ВВ в псевдооживленном слое представляется предпочтительным, так как характеризуется более простым и компактным технологическим оформлением и возможностью утилизации значительной части тепловой энергии, выделяющейся при сжигании ВВ.

Список литературы:

1. Мелешко В.Ю., Краснобаев Ю.А. Утилизация энергонасыщенных материалов. Учебник. М.: ВА РВСН им. Петра Великого, 2015.
2. Баскаков В.В., Мелешко В.Ю., Мошкин А.С. Управление качеством ВВСТ на стадиях жизненного цикла: Учебник. Ч. II.-М.: МО РФ, 2011.
3. Забелин Л.В., Мелешко В.Ю., Гафиятуллин Р.В., Поник А.Н. Основы промышленной технологии утилизации крупногабаритных твердотопливных зарядов. Научное издание. М.: Недра-Бизнесцентр, 2004.
4. Patent 3848548 US, 1974.
5. Patent 5516971 US, 1996.
6. Bishop R.L. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. V. 38. No. 6. P. 2254.
7. Патент 2227267 РФ, 2004.
8. Database Assessment of Pollution Control in the Military Explosives and Propellants Production Industry. Frederick, MD: U.S. Army Medical Research and Development Command, Fort Detrick. (authored by Pal B.C. and Ryon M.G.). In: Toxicological Profile for RDX // U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995.
9. Patent 3916805 US, 1975.
10. Hilado C.J. Flammability Handbook of Plastics. 5th Edn. Basel: Technomic. 1998.
11. Safety Hazard Information Bulletin on Fire Hazard of Polyurethane and Other Organic Foam Insulation Aboard Ships and in Construction // OSHA Hazard Information Bulletins. 1989.
12. Стечкин Б.С., Казанджан П.К., Алексеев Л.П. и др. Теория реактивных двигателей. М.: Оборонгиз, 1958.
13. Johnsson F. // The 12-th International Conference on Fluidization - New Horizons in Fluidization Engineering. Chalmers University of Technology: ECI Digital Archives, 2007. Article 131.

## SAFE LIQUIDATION OF NITRAMINE EXPLOSIVE SUBSTANCES

*G. Ya. Pavlovets\**, *V. Yu. Meleshko*, *I. D. Epinat'ev*, and *A. V. Roshchin*

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,

\*e-mail: g.pavlovets@yandex.ru

Received September 28, 2017

**Abstract** – The article presents two approaches for liquidation of explosives of nitramine series: one method is based on alkaline hydrolysis in installations with partial regeneration of alkaline reagent, the other approach is relied on incineration in incinerators in a fluidized bed using heat energy recovery concept. Both methods are assumed to be economically feasible and are expected to reduce general expenses for utilizing explosives of the series under consideration.

*Keywords:* explosives, liquidation, environmental safety, alkaline hydrolysis, incinerator, fluidized bed, reactor.