

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ВЗРЫВЧАТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОБЪЕКТАХ ТРАНСПОРТА И ВЕРОЯТНЫЕ ПУТИ ЕЕ РЕШЕНИЯ

И.А. Кизунов.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

Представлены результаты научно-исследовательской работы по анализу состояния проблемы идентификации взрывчатых материалов, а также описаны некоторые предложения по решению данной проблемы.

Ключевые слова: транспортная система, взрывчатые материалы, опасные грузы, чрезвычайные ситуации, идентификация

ANALYSIS OF PROBLEMS OF IDENTIFICATION OF EXPLOSIVE MATERIALS FOR REAL TRANSPORT AND POSSIBLE WAYS OF ITS DECISION

I.A. Kizunov. Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

The article presents the results of research associate faculty training highly qualified personnel for the analysis of the problem of identifying explosives and describes some of the proposals to address the problem.

Keywords: transport system, explosive materials, dangerous goods, emergency, identification

Согласно данным ООН, доля опасных грузов в мировом грузообороте постоянно растет и в настоящее время достигает почти половины. С перевозками опасных грузов связан существенный потенциал рисков возникновения чрезвычайных происшествий. Актуальна необходимость в мероприятиях по сведению этого потенциала к уровню остаточных рисков, приемлемому для общества и государства. В объеме грузов, перевозимых в России всеми видами транспорта, доля опасных грузов составляет порядка 20 %, или примерно 800 млн т. Из них 65 % приходится на долю автомобильного транспорта, около 30 % – на долю железнодорожного транспорта, примерно 5 % – на долю речного и морского транспорта и около 0,1 % – на долю авиации.

Одним из ключевых факторов, характеризующим состояние современной транспортной инфраструктуры, является количество чрезвычайных ситуаций (ЧС), произошедших в различных подсистемах транспортной системы. Также огромную роль играет количество погибших и пострадавших вследствие этих ЧС. В рис. 2 представлены результаты сравнительного анализа ЧС за период 2012–2014 гг. по различным критериям. Показатели за год представляют собой сумму показателей за временной промежуток в пределах данного года. Данные были заимствованы из официальных отчетов МЧС России за различные периоды времени, размещенных на официальном сайте (табл. 1).

Таблица 1. Сравнительный анализ ЧС, связанных с транспортной системой за период 2012–2014 гг.

Тип ЧС	Количество ЧС	Количество погибших	Количество пострадавших
Аварии, крушения грузовых	52	559	1 811

и пассажирских поездов			
Аварии грузовых и пассажирских судов	13	33	117
Авиационные катастрофы	109	317	453
Крупные террористические акты	13	83	398
Взрывы в зданиях, на коммуникациях, технологическом оборудовании промышленных и с/х объектах	15	64	204
Аварии на автомобильном транспорте с тяжкими последствиями	271	1 179	2 872

Из табл. 1 можно сделать вывод, что хотя количество ЧС, причиной которых явились террористические акты невелико, количество погибших и пострадавших составляет довольно большую часть.

Безусловно, наиболее проблемным вопросом в области перевозок опасных грузов является снижение их аварийности. Россия по этому показателю находится на уровне других экономически развитых государств, однако ситуация у нас во многом осложняется тем, что значительное количество транспорта с опасными грузами постоянно находится в непосредственной близости от промышленных предприятий и жилых массивов, что создает повышенную угрозу возникновения ЧС с особо тяжелыми последствиями. В современном мире в целях снижения рисков техногенных катастроф при перевозке опасных грузов на всех уровнях проводятся исследования в части совершенствования условий таких перевозок. Большое значение здесь имеют Рекомендации по перевозке опасных грузов – Типовые правила, разработанные профильным комитетом экспертов ООН. Законодательство России в этой области пока существенно отличается от международного законодательства и, в частности, стран Евросоюза.

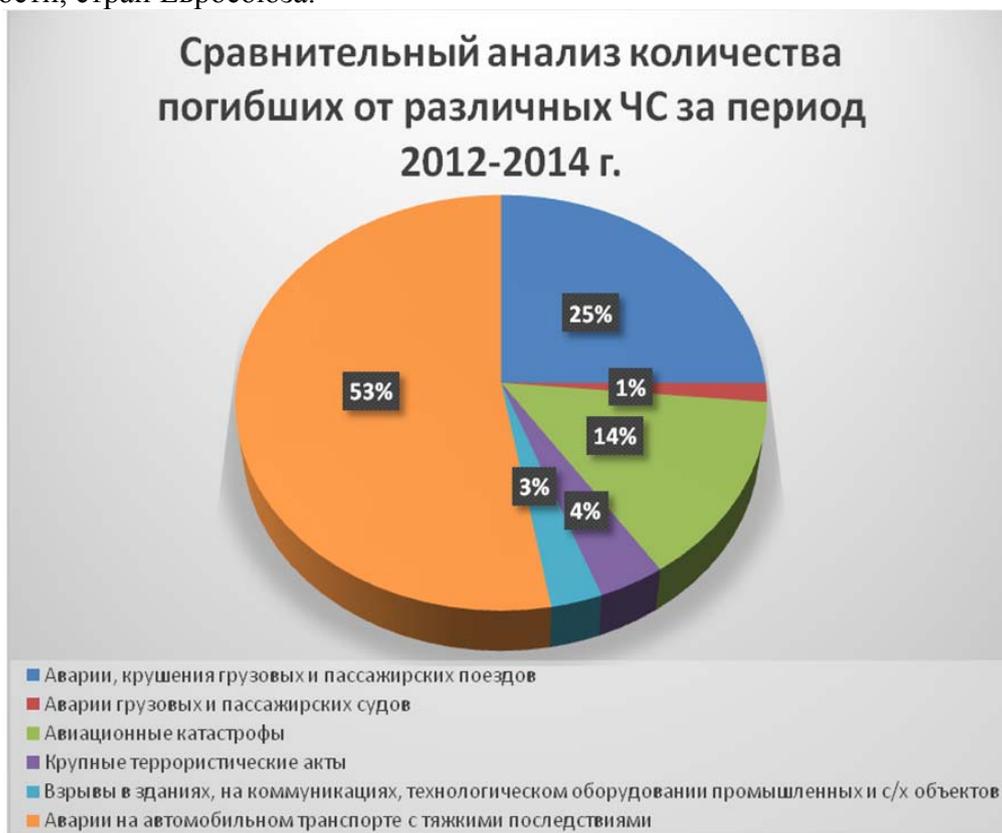


Рис. 1.



Рис. 2.

Нормативного документа, регулирующего перевозки опасных грузов всеми видами транспорта в Российской Федерации, нет. Предполагается его разработка. В настоящее время в области перевозки опасных грузов в Российской Федерации действуют соответствующие правила по каждому виду транспорта.

Рассматривая проблему перевозки опасных грузов различными субъектами транспортного комплекса, необходимо отметить, что в соответствии с Федеральным законом Российской Федерации от 10 января 2003 г. № 17-ФЗ субъекты транспортного комплекса обязаны обеспечить выполнение системы экономических, организационно-правовых, технических и иных мер, предпринимаемых органами государственной власти, органами местного самоуправления, организациями железнодорожного транспорта, иными юридическими лицами, а также физическими лицами, направленными на предотвращение транспортных происшествий и снижение риска причинения вреда жизни и здоровью граждан, вреда окружающей среде, имуществу юридических и физических лиц.

Большое количество аварий при перевозке опасных грузов разными видами транспорта, часто с очень тяжелыми последствиями, вынудили международное сообщество и национальные органы власти в отдельных государствах разработать специальные нормативно-правовые акты, регламентирующие перевозку таких грузов. Перевозка опасных грузов с минимальным риском возможна только при условии соблюдения установленных требований. Перевозка некоторых опасных грузов запрещена вовсе.

Кроме того, после трагических событий 11 сентября 2001 г. правительства и международные организации столкнулись с новой чрезвычайно сложной проблемой: каким образом эффективно бороться с терроризмом и предотвращать террористические акты с использованием транспортных средств. Именно транспортное оборудование послужило основным инструментом нападений, и впоследствии высказывались предположения, что транспортное оборудование, предназначенное для перевозки опасных грузов, или

важнейшие транспортные инфраструктуры могут использоваться либо как инструмент, либо как цель возможных террористических актов в будущем.

Для эффективного предотвращения актов терроризма в нормативно-правовые документы, регламентирующие перевозки опасных грузов, вносятся дополнительные требования к обеспечению безопасности. Международное законодательство по вопросам перевозки опасных грузов основывается на рекомендациях по перевозке опасных грузов для всех видов транспорта Комитета экспертов по перевозке опасных грузов Экономического и социального совета ООН. Этот комитет разрабатывает Рекомендации по перевозке опасных грузов в форме Типовых правил перевозки опасных грузов, которые еще называют «оранжевой книгой», и которые ежегодно пересматриваются. При этом Типовые правила являются рекомендационным документом.

Но на их основе международные организации и национальные органы власти различных государств разрабатывают нормативные документы, регламентирующие перевозки опасных грузов различными видами транспорта.

Система международного регулирования перевозок опасных грузов включает в себя большое количество конвенций и соглашений, основными из которых являются:

- Правила безопасной перевозки радиоактивных материалов (Правила МАГАТЭ);
- Международный кодекс морской перевозки опасных грузов (МКМПОГ=IMDG CODE);
- Международная конвенция об охране человеческой жизни на море (СОЛАС-74);
- Международная конвенция по предотвращению загрязнения с судов (МАРПОЛ);
- Кодекс безопасной практики перевозки новых навалочных грузов;
- Технические инструкции по безопасной перевозке опасных грузов по воздуху (ИКАО ТИ);
- IATA DGR (IATA Правила перевозки опасных грузов);
- Европейское соглашение о международной дорожной перевозке опасных грузов (ДОПОГ=ADR);
- Правила международной перевозки опасных грузов по железным дорогам (МПОГ=RID);
- Приложение 2 Правил перевозок опасных грузов к Соглашению о международном грузовом сообщении (СМГС);
- Правила перевозки опасных грузов железными дорогами, утвержденные на 15 заседании Совета по железнодорожному транспорту государств – участниц Содружества 5 апреля 1996 г.;
- Базельская конвенция о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением.

Все эти документы являются обязательными для выполнения при осуществлении международных перевозок опасных грузов по территориям государств, ратифицировавших соответствующие конвенции и соглашения.

Что же такое опасный груз? На сухом языке документов это груз, который при определенных условиях транспортировки, в силу присущих ему свойств, способен стать причиной взрыва, пожара, химического заражения, в результате чего может быть нанесен вред здоровью людей и окружающей среде. К таким грузам относятся взрывчатые материалы, светлые нефтепродукты, спирты и др.

Основным нормативным документом, регламентирующим перевозки взрывчатых веществ автомобильным транспортом, является ПБ 13-78-94 «Правила безопасности при перевозке взрывчатых материалов автомобильным транспортом». В нем также указан перечень документов, регламентирующих основные положения данного вопроса:

1. Инструкция по обеспечению безопасности перевозки опасных грузов автомобильным транспортом.
2. Правила дорожного движения.

3. Европейское соглашение о международной дорожной перевозке опасных грузов (ДОПОГ).

4. Правила международной перевозки опасных грузов по дорогам (ADR).

5. Рекомендации по перевозке опасных грузов.

6. Единые правила безопасности при взрывных работах.

7. ГОСТ 19433–88. Грузы опасные. Классификация и маркировка.

8. ГОСТ 14192–77. Маркировка грузов.

9. ГОСТ 14839.20–77. Вещества взрывчатые промышленные. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение.

Правила безопасности при перевозке взрывчатых материалов автомобильным транспортом устанавливаются в дополнение к Единым правилам безопасности при взрывных работах специальные требования к технологическим перемещениям промышленных взрывчатых материалов (ВМ) автомобильным транспортом, независимо от ведомственной принадлежности подконтрольного Госгортехнадзору России предприятия – владельца, по дорогам на земной поверхности в Российской Федерации и определяют основные положения по безопасной организации и техническому обеспечению перевозок. Перевозка ВМ должна осуществляться по исправным дорогам, отвечающим требованиям соответствующих строительных норм и правил.

К ВМ промышленного назначения относятся взрывчатые и пиротехнические вещества и составы, а также взрывчатые изделия с ними, в том числе средства инициирования, снаряженные прострелочные и взрывные аппараты. При этом:

– к взрывчатым веществам (ВВ) относятся химические вещества или смеси веществ, способные под влиянием внешних воздействий к быстрому самораспространяющемуся химическому превращению с выделением большого количества тепло- и газообразных продуктов;

– к пиротехническим веществам относятся индивидуальные вещества или смеси веществ, предназначенные для производства внешних эффектов (световых, тепловых, звуковых или реактивных) в результате недетонирующих экзотермических реакций;

– к взрывчатым изделиям относятся изделия, содержащие одно или несколько взрывчатых или пиротехнических составов.

Согласно ГОСТ 14839.20–77, изготавливаемые ВВ должны маркироваться:

а) с целью обнаружения ВВ путем введения в них маркирующих веществ, обеспечивающих дистанционное обнаружение взрывчатых веществ техническими или иными средствами;

б) с целью установления изготовителя ВВ путем введения в них микроносителей, на которые наносятся кодовые обозначения страны изготовителя, продукции, изготовителя, изготовленной партии и даты изготовления.

Маркирующие вещества и микроносители должны:

а) обеспечивать эффективность их назначения в течение гарантийного срока хранения при влиянии воздействий, возникающих в процессе обращения ВВ и изделий на их основе;

б) обеспечивать возможность получения нанесенной на микроносители информации в отношении любой части изготовленной партии ВВ, имеющей массу десять грамм и более;

в) исключать негативное влияние на потребительские свойства ВВ и изделий на их основе.

Микроносители должны быть защищены от подделки и обеспечивать возможность однозначного считывания информации.

4. На изделия на основе ВВ допускается нанесение дополнительной информации, не изменяющей смысла предусмотренных данной статьей требований.

Маркировка должна быть четкой, разборчивой, стойкой к различным воздействиям (влаги, света, соли, высоких и низких температур), которые могут возникать в процессе транспортирования, а также сохраняться в течение всего гарантийного срока хранения ВВ и изделий на их основе.

Ежегодно случается 450–500 инцидентов при перевозке опасных грузов автотранспортом, при этом наибольшее число происшествий (72 %) – в населенных пунктах. Автомобильные перевозки опасных грузов осуществляются в соответствии с Правилами перевозки опасных грузов автомобильным транспортом, утвержденными приказом Минтранса России от 8 августа 1995 г. № 73, Правилами перевозок грузов автомобильным транспортом, а также Европейским соглашением о дорожной перевозке опасных грузов в международном сообщении (ADR) и Временной инструкцией «О перевозке опасных грузов автотранспортом» Министерства сообщения ЕС. В изменившихся условиях утвержденные 35–40 лет назад Правила перевозок грузов автомобильным транспортом оказались практически неприемлемыми для регулирования правовых взаимоотношений перевозчиков, грузоотправителей, грузополучателей, экспедиторов и других участников перевозочного процесса.

Необходимость значительной переработки существующих и разработки новых Правил перевозок грузов обусловлена также принятием Федерального закона от 8 ноября 2007 г. № 259-ФЗ «Устав автомобильного транспорта и городского наземного электрического транспорта». В соответствии со ст. 3 указанного закона в стране должны быть разработаны Правила перевозок грузов автомобильным транспортом, которые представляют собой нормативные правовые акты, регламентирующие порядок организации перевозок различных видов грузов, обеспечения сохранности грузов, транспортных средств, контейнеров, а также условия перевозок грузов и предоставления транспортных средств для таких перевозок. Утверждение Правил перевозок грузов автомобильным транспортом предусматривается Правительством Российской Федерации. В процессе разработки Правил учтены европейские нормы и правила использования автомобильного транспорта для перевозок грузов как в прямом автомобильном, так и в смешанном сообщении. Такие нормы и правила в значительной мере изложены в законах об автомобильном транспорте и в правилах перевозок грузов автомобильным транспортом ряда государств, а также в соответствующих европейских и международных конвенциях и соглашениях, подготовленных в основном под эгидой ООН (ДОПОГ, КДПГ, МДП, ЕСТР и др.). В этих конвенциях и соглашениях приведены рекомендации преимущественно для перевозок в международном автомобильном сообщении, однако многие из них для Российской Федерации, присоединившейся к большинству конвенций и соглашений в области автомобильного транспорта, являются весьма актуальными и для внутренних перевозок.

Особую категорию представляют перевозимые автотранспортом по автомобильным дорогам общего пользования опасные грузы. Доля таких грузов в общем объеме перевозок достигает 10 %, при этом опасные грузы доставляются во всех видах автомобильного сообщения. Перечень опасных грузов насчитывает несколько тысяч наименований, причем перевозка большинства из них может осуществляться только при соблюдении регламентированных условий и требований не только к автотранспортным средствам, водителям и обслуживающему персоналу, но и к маршрутам движения по автомобильным дорогам. В соответствии с требованиями Европейского соглашения о перевозке опасных грузов автотранспортом (ДОПОГ) практически всеми присоединившимися к Соглашению странами, включая Российскую Федерацию, используются Правила перевозок опасных грузов автомобильным транспортом, которые должны постоянно корректироваться с учетом принятых соглашений.

В Российской Федерации запрещена свободная реализация ВВ, средств взрывания, порохов, всех видов ракетного топлива, а также специальных материалов и специального оборудования для их производства, нормативной документации на их производство и эксплуатацию. Одним из ключевых методов профилактики подобных правонарушений является выявление каналов поступлений ВВ и их компонентов вплоть до завода-изготовителя. Данная задача с легкостью реализуется путем маркировки ВВ и их компонентов на стадии промышленного производства. Подобная проблема идентификации материалов относится, помимо ВВ, также и к другим материалам, если требуется определить, откуда

поступили эти некачественные продукты или где были произведены продукты, подозреваемые в их незаконном приобретении (хищении). Это могут быть, например, разнообразные строительные материалы типа цементных смесей и др.

Следы продуктов распада, как правило, обнаруживают при взрыве ВВ, не являющихся бризантными. Большинство они растворимы в воде, то есть неустойчивы, и успешная идентификация возможна только при быстрой фиксации. Однако данное условие практически недостижимо при работе следственных органов. В очень редких ситуациях удается обнаружить остатки неразложившегося ВВ, что предоставляет хорошие возможности для идентификации. Но даже в этом случае речь идет лишь об идентификации типа ВВ.

Предлагаемая методика маркировки выводит область идентификации ВВ на принципиально новый уровень, предоставляя возможность идентификации продуктов взрывных превращений простыми полевыми способами. Более того, сохраняется возможность точно установить производителя ВВ и их компонентов, что существенно упростит работу следственных органов.

В настоящее время идентификация ВВ проводится при использовании различных методов анализа, таких как:

– тонкослойная хроматография является одним из основных способов идентификации ВВ. В силу же дешевизны, экспрессности, доступности оборудования (возможно применение практически в полевых условиях) чаще всего применяется тонкослойная хроматография. Это вариант хроматографии, основанный на различии в скорости перемещения компонентов смеси в плоском тонком слое (толщина 0,1–0,5 мм) сорбента при их движении в потоке подвижной фазы (элюента). Последней, преимущественно, является бензол или смеси на его основе. Для проявления разделенных пятен дифениламина и его нитрозо- и нитропроизводных используют, как правило, спиртовой раствор фосфорномолибденовой кислоты, а для проявления пятен нитроароматических и нитраминных ВВ – метанольно-ацетоновый раствор дифениламина. В качестве сорбентов используют мелкозернистые силикагель, Al_2O_3 , целлюлозу, крахмал, полиамид, иониты и др. Суспензиями этих сорбентов покрывают пластинки из стекла, фольги или пластика; для закрепления слоя применяют крахмал, гипс или др. связующие. Элюентами служат обычно смеси органических растворителей, водных растворов кислот, солей, комплексообразующих и других веществ. В зависимости от выбора хроматографической системы (состава подвижной и неподвижной фаз) в разделении веществ основную роль могут играть процессы адсорбции, экстракции, ионного обмена, комплексообразования. На практике часто реализуются одновременно несколько механизмов разделения. Для разделения ВВ методом тонкослойной хроматографии, в большинстве случаев, пользуются стеклянными пластинками с закрепленным слоем силикагеля. Промышленностью выпускаются готовые пластинки с уже закрепленным слоем сорбента.

При наличии в распоряжении исследователя растворов индивидуальных компонентов, предположительно входящих в состав исследуемых образцов, рекомендуется наносить их на пластинку рядом с экстрактом образца в качестве «свидетелей», что значительно облегчает идентификацию. Если же такой возможности нет, выбирают «реперное» вещество, отсутствующее в исследуемых образцах, но хроматографические характеристики которого известны в условиях применяемых адсорбентов и подвижных фаз, и, по значению его R_f (отношение расстояния центра пятна от точки старта к расстоянию линии фронта растворителя от старта), дают оценку R_f предполагаемых веществ, что облегчает идентификацию последних. Идентификацию вещества в таком случае можно проверить применением его в качестве «метки» (обратный процесс).

Нитраминные ВВ в смеси можно идентифицировать практически однозначно как по положению пятна на хроматограмме, так и по окраске (взаимоналожения отсутствуют). При необходимости необработанное пятно неидентифицированного компонента (местоположение которого на хроматографической пластинке выясняют предварительно) может быть снято с пластинки одним из обычных способов. Указанный компонент

экстрагируют и снимают его ИК- или УФ-спектр. Использование жидкостного хроматографа со спектрофотометрическим многоволновым детектором в УФ-области позволяет получить УФ-спектр непосредственно в процессе анализа. Большую помощь в предварительной идентификации ВВ может оказать дериватография. По дериватограммам можно оценить температуры различных фазовых переходов и, пользуясь табличными данными, предположить наличие того или иного вещества. В некоторых случаях, например, при идентификации маркирующих компонентов в пластичных ВВ, может быть полезен метод газовой хроматографии;

– флуоресцентный метод, заключающийся в изучении спектра образованных под действием энергии от внешнего или внутреннего источника возбужденных состояний атомов, молекул, кристаллов и последующем испускании ими квантов света – фотонов. Недостаток данного метода заключается в проведении обязательного анализа проб сравнения, представляющих собой чистый объект носитель, отобранный в стороне от подозрительного участка;

– инфракрасная спектроскопия (ИКС), основанная на следующем принципе: возбуждения атомов и атомных групп, составляющих молекулу, вызывают их колебания. Колебательные спектры обладают высокой специфичностью и широко используются для идентификации веществ;

– газовая хроматография (ГХ), основанная на распределении вещества между двумя фазами, одна из которых является неподвижной, а другая подвижной – газ (пар) продвигается сквозь неподвижную фазу током газа-носителя. Если неподвижная фаза представляет собой жидкое вещество, то такой вариант анализа называют газожидкостной хроматографией;

– хромато-масс-спектрометрия (ХМС), являющаяся гибридным методом анализа, по этой причине должен рассматриваться как сочетание хроматографии (газовой или жидкостной) и масс-спектрометрии. Процессы разделения и анализа здесь протекают совершенно независимо друг от друга.

Однако существующие и развивающиеся методы идентификации достаточно трудно применить после детонации ВВ. Это обусловлено, в первую очередь, высоким уровнем сложности пробоподготовки, поскольку многие компоненты взрывчатых веществ подвержены термической деструкции в ходе взрывных превращений. Существующие методы обнаружения взрывопожароопасных веществ, идентификации взрывопожароопасных веществ (их состава) и места их изготовления требуют для обнаружения наличия сложной дорогостоящей специальной аппаратуры, специальных стационарных лабораторных условий для проведения такого анализа, наличия высококвалифицированного специалиста, обеспечивающего работу специальной аппаратуры. Используемые в настоящее время способы для обнаружения, идентификации взрывопожароопасного вещества (его состава) и места его изготовления не обеспечивают достаточную информативность о характеристиках самого взрывопожароопасного вещества и месте его изготовления, необходимых для проведения оперативных следственных мероприятий, а также для выявления каналов поступления взрывоопасных веществ.

Но именно на решение вопросов противодействия использованию пластических ВВ (ПВВ) в террористических целях направлена разработанная международной организацией гражданской авиации (ИКАО) по поручению Совета Безопасности ООН международная «Конвенция по маркировке пластических ВВ в целях их обнаружения», которая вступила в силу 21 июня 1998 г. Конвенция от имени Союза Советских Социалистических Республик подписана в г. Монреале 1 марта 1991 г. В настоящее время ее ратифицировали 115 государств, включая всех партнеров России по «Группе восьми», и по поручению Президента она должна быть ратифицирована в ближайшее время в Российской Федерации. В качестве маркирующей добавки Конвенцией рекомендовано использовать одно из четырех легколетучих химических веществ: орто-мононитротолуол (о-МНТ), пара-мононитротолуол (п-МНТ), этиленгликольдинитрат (ЭГДН), 2,3-диметил-2,3-динитробутан (ДМНБ).

Указанные маркирующие вещества, добавленные в рецептуру ПВВ или эмульсионных ВВ (ЭВВ) при их изготовлении в небольшом количестве, дают возможность обнаруживать наличие ВВ даже при тщательной упаковке в багаже или в тайной закладке на охраняемом объекте.

Основными недостатками маркирующих веществ-добавок, рекомендуемых ИКАО, являются высокая токсичность этих соединений (большинство стран по этой причине отказались от применения ЭГДН и о-МНТ); их недостаточная детектируемость, поскольку пределы определения данных нитросоединений в зависимости от типа газоаналитического прибора находятся в диапазоне 10–12 – 10–14 мол. долей при требовании по уровню чувствительности до 7,8 10–15 мол. долей; и, наконец, их повышенная сорбируемость на различных материалах. Также ключевой проблемой является трудность идентификации продуктов взрыва после взрывных превращений и установление производителя ВВ. В связи с отмеченными причинами представляется вполне обоснованным проводить поиск новых более совершенных по своим характеристикам маркирующих веществ.

ПВВ и ЭВВ (взрывчатые составы) представляют собой смесь кристаллического ВВ пентаэритриттетранитрата (ТЭН) или гексогена, или октогена со связующим компонентом (каучук, смола, желатин и т.п.). Существуют два способа промышленного производства ПВВ и ЭВВ – способ механического смешения компонентов в смесителе и способ водно-суспензионного смешения компонентов. Эти способы существенно отличаются по используемому оборудованию и технологическому процессу. Способ механического смешения компонентов используется преимущественно для изготовления ПВВ. Способ водно-суспензионного смешения компонентов используется для изготовления как ПВВ, так и ЭВВ. В качестве маркирующего вещества впервые предлагается использовать различные соли, катионы металлов которых способны образовывать карбиды в процессе взрывных превращений.

Основным вопросом разработки технологии приготовления маркированных составов является выбор стадии их изготовления, на которой следует вводить маркирующее соединение. Для этого было изучено влияние различных технологических факторов на потери маркирующих добавок. Установлено, что основное влияние на потери маркеров при приготовлении составов оказывают температурный и временной факторы, то есть температура проведения технологического процесса и время пребывания маркера при повышенной температуре.

Очевидно, что наиболее равномерное распределение маркирующего соединения в составах можно ожидать при введении его на стадии приготовления раствора связующего в водно-суспензионной технологии и на стадии приготовления пластификатора в технологии механического смешения при условии хорошей растворимости маркеров в указанных жидких средах. Кроме того, влияние температурного фактора на потери маркеров оказалось очень существенным, особенно в дозаторах соотношений при непрерывной схеме приготовления составов механическим смешением компонентов, в которых температура достигает 200 °С. После проведения большого количества экспериментов, был сделан выбор технологических стадий, на которых наиболее целесообразно вводить маркирующие добавки. Для водно-суспензионной технологии это стадия гомогенизации составов ПВВ и ЭВВ, а для технологии механического смешения – стадия дозировки сыпучей смеси компонентов. При этом технологические потери маркеров при изготовлении составов по обеим технологиям не превышают 40 %.

Разработанные технологии введения маркеров были отработаны в опытно-промышленных производствах ФГУП «ГосНИИ «Кристалл» и ФГУП «КНИИМ». По результатам отработок выпущены изменения к технологическим регламентам приготовления составов. С целью допуска маркированных составов ПВВ и ЭВВ к применению по прямому назначению проведена разработка и корректировка технических условий на маркированные составы.

Рассмотрим технологические условия образования карбидов на примере карбида кремния. Реакционно-спеченные конструкционные материалы типа C–SiC и изделия из графитовых покрытий SiC широко используются в авиационно-космической технике, ядерной энергетике, электронике и других областях промышленности. Судя по литературным данным, используют, по меньшей мере, две промышленные технологии реакционного спекания. К числу фирм, выпускающих реакционно-спеченные изделия, относятся Sigrі (Германия) и Ultra Carbon Corp. (США) [1, 2]. В России реакционно-спеченный материал, состоящий на 92–94 % из SiC, изготавливает Латненский завод огнеупоров [3]. Производственный процесс фирмы Sigrі (Германия) заключается в смешивании порошков углерода и SiC, прессовании из этой смеси заготовок, которые затем термообработывают. Полученный таким образом пористый полуфабрикат пропитывают жидким кремнием при высоких температурах. Конструкционный материал марки Silit SK термостоек до 1400 °С, имеет теплопроводность, в три раза превышающую теплопроводность стали [1].

Материалы, на основе карбида кремния, полученные методом реакционного спекания, выпускает Латненский завод огнеупоров (ЗАО «ТД «Росогнеупор», Воронежская область, Семилукский район, поселок Латная) [3]. В качестве исходного сырья, необходимого для получения изделий из монокристаллического карбида кремния (МПК) реакционным спеканием, используют кремний кристаллический КРО или КР-1 (ГОСТ 2169–69), карбид кремния зелёный КЗ (ГОСТ 3647–80) и нефтяной кокс КН (ГОСТ 26132–84). Сущность технологического процесса производства МПК заключается в том, что пористые заготовки, спрессованные из смеси порошкообразного карбида кремния и нефтяного кокса, подвергаются в индукционной печи пропитке расплавленным кремнием при температуре 1 850–2 000 °С. Жидкий кремний взаимодействует с нефтяным коксом, образуя вторичный карбид кремния, цементирующий зерна первичного в непрерывный карбидный каркас. Как видно, технология МПК в некоторых чертах сходна с технологией изготовления материала фирмы Sigrі [1].

Известен способ получения нанопорошка карбида кремния для использования в производстве изделий спеканием [3], включающий нагрев смеси кремнезема и углеродистого компонента в присутствии в качестве катализатора нитрида алюминия до температуры 1 673–1 813 К в атмосфере аргона, содержащей 20 % азота. Карбид кремния содержит примеси в количестве, % мас.: азота 1–3, свободного (несвязанного в карбид) углерода – более 10,0. Величина удельной поверхности составляет 25 000–30 000 м²/кг, размер частиц 63–75 нм. Недостатками способа являются необходимость использования сложноприготавливаемой высокодисперсной кремнеземуглеродсодержащей шихты, значительное содержание в карбиде кремния примесей свободного (несвязанного в карбид) углерода и нитрида кремния, отсутствие технологических приемов, обеспечивающих пассивацию наночастиц карбида кремния с целью защиты их от поверхностного окисления, что ограничивает применение нанопорошка карбида кремния в составе композиционных материалов.

Карбид кремния (SiC) является одним из наиболее перспективных материалов для высокотемпературной, радиационно-стойкой, силовой и быстродействующей электроники, так как обладает уникальными физическими и электронными свойствами. К этим свойствам относятся: широкая запрещенная зона (примерно в три раза больше, чем у кремния), высокое критическое поле лавинного пробоя (приблизительно в 10 раз больше, чем у кремния), высокая насыщенная скорость дрейфа электронов (в 2,5 раза больше, чем в кремнии и арсениде галлия), высокая термическая стабильность, химическая инертность и т.д.

Но эти же физические свойства обуславливают исключительную сложность SiC технологий. В частности, температуры, при которых выращивают монокристаллы SiC, достигают 2 500 °С; SiC очень трудно поддается механической и химической обработке, поскольку по твердости он уступает только алмазу и карбиду бора, а при комнатной температуре не взаимодействует ни с одним из известных химических травителей.

Из всего вышеперечисленного можно сделать вывод о том, что главной проблемой при получении карбида кремния является также высокая температура синтеза. Тоже самое

можно сказать и об остальных карбидах. В рамках данной статьи рассмотрено три карбида: карбид бора, карбид кремния и карбид титана.

Проанализировав множество современных литературных источников, был сделан вывод о минимальной температуре образования указанных карбидов (табл. 2).

Таблица 2

Вещество	Карбид бора (BC7)	Карбид кремния (SiC)	Карбид титана (TiC)
Температура образования, °С	2 100	2 300	2 700

Однако вопрос о возможности использования карбидообразующих компонентов в целях маркировки ВВ по-прежнему остается открытым. Необходимо оценить соответствие параметров взрыва технологическим условиям образования карбидов. Ключевым критерием является температура нагрева продуктов взрывного превращения.

Температура, развиваемая ВВ, до сих пор представляет непреодолимые затруднения для непосредственного измерения. Доныне известно лишь то, что температура, получающаяся при взрыве обыкновенного пороха, лежит выше температуры плавления платины (1 800 °С). Остается поэтому определять температуру вычислением на основании известного соотношения между температурой t , теплотой, ей сообщаемой, Q и теплоемкостью c по формуле:

$$t = \frac{Q}{c}.$$

Но, принимая « Q » те же, какие соответствуют продуктам после охлаждения, а « c » тождественными с известными для температур, недалеких от обыкновенной, по этой формуле вычисляются t , весьма отдаленные от действительных температур. Причина неточности подобных расчетов, главным образом, заключается в изменении теплоемкости c температурой, так как неполным тождеством продуктов взрыва при максимуме температуры и после охлаждения и связанной с этим некоторой неопределенностью в количестве тепла, участвующего в нагревании, можно пренебречь.

Почти в одно и то же время, с одной стороны, Е. Малляр и Ле Шателье [4], с другой – Бертелло и Вьейль [5], подвергли изучению температуры, получающиеся при горении взрывчатых газовых смесей в бомбах, измеряя давления продуктов горения, то есть произвели приближенную оценку этих температур по шкале воздушного термометра. Очевидно, деля количества тепла при постоянном объеме, соответствующие горению смесей, на найденные температуры, получим средние теплоемкости продуктов взрыва при постоянном объеме между пределами от 0° до этих температур, если только при взрыве не было диссоциации. Более точными являются результаты, принадлежащие Е. Малляру и Ле Шателье, так как, разбавляя смеси инертными газами, эти авторы избегали получения особенно высоких температур, при которых можно было ожидать диссоциации H_2O и CO_2 , между тем как Бертелло и Вьейль не прибегали к подобному приему. Если возьмем так называемые частичные теплоемкости, то есть произведения средних теплоемкостей, отнесенных к 1 гр., на частичные веса соответствующих газов, то оказывается – они растут с температурой по формуле $cv = a + bt$, где a и b постоянные зависящие от состава газа, а именно для:

$$CO_2 \quad cv = 6,26 + 0,0037t;$$

$$H_2O \quad cv = 5,61 + 0,0033t;$$

$$H_2, N_2, CO, O_2 \quad cv = 4,80 + 0,0006t.$$

Хотя температуры в опытах Е. Малляра и Ле Шателье не шли выше 2 500 °С, однако, предполагая, что найденные формулы для c_v прилагаются и при дальнейшем нагревании, авторы нашли возможным вычислить температуры горения важнейших ВВ [4] по формуле:

$$t = -a + \sqrt{\frac{a^2 + 4bQ'_v}{2b}},$$

причем Q'_v выражено в малых калориях и отнесено к граммовой частице вещества (при газообразной воде), а постоянные a и b для смеси газов, состоящих вообще из CO_2 , H_2O и (CO , N_2 , H_2 , O_2), определены из равенств:

$$a = 6,26 + 5,61 + 4,8;$$

$$b = 0,0037 + 0,0033 + 0,0006.$$

Пироксилин – 2 660 °С; нитроглицерин (в динамите с 25 % кремнезема) – 2 940 °С; нитроманнит – 3 250 °С; азотно-аммиачная соль – 1 130 °С; беллит – 2 190 °С.

Очевидно, наиболее высокие температуры получаются для нитроглицерина и нитроманнита вследствие наибольших количеств тепла, отделяющегося при их взрыве. Главное замечание, которое можно здесь сделать, состоит в том, что неизвестно в действительности, применяются ли вышеуказанные формулы теплоемкостей выше пределов температур, при которых они найдены. Хотя Бертелло и Вьейль, имевшие в своих опытах над газами температуры до 4 000 °С, подтверждают факт продолжающегося возрастания теплоемкостей, но полученные ими числа при столь высоком нагревании суть кажущиеся теплоемкости, то есть представляют средние количества тепла, идущего не только на нагревание, но и на диссоциацию. Кроме того, при взрыве газовых смесей вследствие незначительности их массы на давление должно оказывать влияние охлаждения стенками бомбы, а это необходимо скажется на величинах вычисляемых теплоемкостей.

Проанализировав множество современных литературных источников, был собран материал об основных параметрах взрыва наиболее распространенных взрывчатых веществ. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3. Параметры взрыва основных ВВ

Наименование ВВ	Скорость детонации м/сек.	Теплота взрыва, ккал/кг	Температура продуктов взрыва, С	Объем продукта взрыва, л/кг	Бризантность по Гессу, мм	Работоспособность по Трауцлю, см ³
Иницирующие ВВ						
Гремучая ртуть	4800	410	4300	315	–	–
Азид свинца	4800	380	4080	310	–	–
Тенерес	1600	410	2800	440	–	–
Бризантные ВВ повышенной мощности						
Тэн	8400	1410	1410	780	24	500
Гексоген	8380	1390	3850	900	24	490
Тетрил	7700	1095	3915	750	18–20	390
Бризантные ВВ нормальной мощности						
Тротил	6900	1000	3050	750	16	235
Пикриновая кислота	7200	1030	3520	685	18	330
Динамит 62 %	6000	1210	4040	630	16	350

Наименование ВВ	Скорость детонации м/сек.	Теплота взрыва, ккал/кг	Температура продуктов взрыва, С	Объем продукта взрыва, л/кг	Бризантность по Гессу, мм	Работоспособность по Трауцлю, см ³
Бризантные ВВ пониженной мощности						
Аммонит 80.20	5000	950	2500	860	10-12	350
Динамоны	2500–4500	720–890	1940–2750	900–950	12–14	320-350
Аммонал	5030	1000	2440	800	16	350

На основе полученных данных был составлен график, наглядно демонстрирующий возможность применения различных карбидов для целей маркировки ВВ. Результаты представлены на рис. 3.



Рис. 3. Сравнительный анализ технологических условий образования карбидов с параметрами взрыва

Идентификация карбидных компонентов будет осуществлена методом рентгенофазового анализа. Наряду с высокой точностью, простотой пробоподготовки и высокой чувствительностью, он предоставляет возможности для проведения идентификации в полевых условиях посредством рентгенофазовых анализаторов, получивших в последнее время широкое распространение. Примеры рентгенофазовых анализаторов представлены на рис. 4.



Рис. 4. Примеры рентгенофазовых анализаторов

Главной проблемой при образовании карбидов являются высокие температуры синтеза. В процессе взрывных превращений реагирующие вещества достигают температур в несколько тысяч градусов по Цельсию, что активно способствует образованию карбидов. Из вышесказанного следует полная техническая, экономическая и практическая актуальность данного метода маркировки. Наряду с высокой точностью, он обладает возможностью обнаружения производителя и каналов поступления веществ, что существенно упрощает работу следственных органов. Более того, представленная методика не требует значительных усилий при проведении пробоподготовки и обладает довольно высокой скоростью проведения анализа. Ключевой особенностью является возможность идентификации веществ после взрывных превращений, что качественно выделяет данную методику среди уже существующих. Учитывая современные тенденции развития науки и техники, можно высоко оценить перспективы ее развития.

Литература

1. Слепцов В.М. Порошковая металлургия. 1965. № 10. 85 с.
2. Самсонов Г.В., Витрянюк В.Г. Получение высокопористых материалов из карбидов переходных металлов. М.: Металлургиздат, 1971. 180 с.
3. Жигалов В.Г., Орлов В.А., Тараканов О.Г. Получение фенолоформальдегидных микросфер // Пластические массы. 1974. № 10. С. 21–22.
4. Mallard E., Le Chatelier H.L. Recherches expérimentales et théorétiques sur la combustion des mélanges gazeux explosif // Annales des mines. 1883. 8-e Ser. T. 4. P. 296–568.
5. An. de Chimie et de Phys. 6-e serie. T. 4. P. 13.