

УДК 614.833.2

О ВЗРЫВООПАСНОСТИ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ЭКСПЛОЗИФОРНЫМИ ГРУППАМИ

**Васин А.Я., Гаджиев Г.Г., Райкова В.М., Аносова Е.Б.,
Шушпанов А.**

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ, ТЕПЛОТА ВЗРЫВА, ТЕМПЕРАТУРА ВСПЫШКИ, СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ В ПРИБОРЕ ПОСТОЯННОГО ДАВЛЕНИЯ

В статье рассматриваются взрывоопасные свойства моонитропроизводных люминола (5-нитро-2,3-дигидрофталазин-1,4-диона и его натриевой соли), а также 1,4-динитрозобензола. Приводятся пожаровзрывоопасные характеристики и значения теплот взрыва, рассчитанные по программам REAL и SD. С использованием метода Киссинджера определены кинетические параметры первой стадии термического разложения двух соединений. С использованием кинетических параметров и теплот взрыва по формуле, являющейся следствием решения задачи о тепловом взрыве при конвективном теплообмене с окружающей средой, рассчитаны температуры вспышки соединений. Определены скорости горения веществ в приборе постоянного давления. Сделан общий вывод о взрывоопасных свойствах соединений.

ABOUT THE EXPLOSION OF SOME ORGANIC COMPOUNDS WITH EXPLOSIVE GROUPS

КINETIC PARAMETERS OF THERMAL DECOMPOSITION, THE HEAT OF EXPLOSION, FLASH POINT, THE RATE OF COMBUSTION IN THE CRAWFORD BOMB

The article discusses the explosive properties of mononitroderivates of luminol (5-nitro-2,3-dihydro phthalazine-1,4-dione and its sodium salt) and 1,4-dinitrosobenzene. The article provides fire and explosion hazard characteristics and values of the heats of explosion which were calculated by the programs REAL and SD. Using the method of Kissinger kinetic parameters of the first stage of thermal decomposition of the two compounds were determined. Using the kinetic parameters and heats of explosion according to formula, which is a consequence of solving the problem of thermal explosion in convective heat exchange with the environment, flash point of the compounds were calculated. The velocities of combustion of substances in the Crawford bomb were defined. General conclusion about the explosive properties of the compounds was done.

В химической и других отраслях промышленности обращается значительное число соединений, которые не применяются в качестве взрывчатых веществ, но содержат в своей структуре энергонасыщающие соединения, так называемые – эксплозифорные группы [1]. К ним относятся, например, ароматические нитро- и нитрозосоединения с относительно небольшим содержанием нитро- и нитрозогрупп, ароматические азо- и диазосоединения, пероксидные и гидропероксидные соединения, органические азиды, используемые для производства лекарственных средств,

красителей, взрывчатых веществ, фумигантов и многих других соединений.

Эффективность мероприятий по обеспечению пожаровзрыво-безопасности на производстве зависит от правильности и полноты оценки пожаровзрывоопасных и физико-химических свойств используемых соединений. Вещества, способные к взрывчатому превращению, требуют при работе с ними особых мер предосторожности, а также обязательного соблюдения рабочих технологических параметров при их производстве, транспортировке и хранении.

В работе исследовались вещества, полученные из ООО «ИФОХИМ» и ФГУП «ГНЦ НИОПИК», а именно 5-нитро-2,3-дигидрофталазин-1,4-дион (НДФД), его натриевая соль (Na-НДФД), 1,4-динитрозобензол. Все соединения имеют в своей структуре эксплозифорные группы, такие как $-\text{NO}_2$ и $-\text{NO}$.

5-нитро-2,3-дигидрофталазин-1,4-дион (НДФД). Эмпирическая формула $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$, $M = 207,14$ г/моль. Внешний вид – порошок светло-желтого цвета; содержание примесей менее 2%. Темпера-

тура плавления равна (315 - 316) °С (с разложением). Применяется в процессе получения люминола – лекарственного препарата.

Натриевая соль 5-нитро-2,3-дигидрофталазин-1,4-диона (Na-НДФД).

Эмпирическая формула $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_3\text{NaO}_4$, $M = 229$ г/моль. Ярко-оранжевый порошок. Содержание примесей менее 4 %. Используется в качестве промежуточного продукта при синтезе люминола.

1,4-динитрозобензол. Эмпирическая формула $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$, $M = 136,11$ г/моль. Внешний вид – поро-

Таблица 1. Пожаровзрывоопасные свойства исследованных веществ

Вещество	аэрогель				аэрозоль		
	$t_{\text{н.экз.р}}, ^\circ\text{C}^{***}$	$t_{\text{вос}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{сам}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{max}}, \text{кПа}$	$(dP/dt)^*, \text{МПа/с}$	НКПР, г/м ³
НДФД	323	320	320	-	681,9	51,1	160
Na-НДФД	335	$t_{\text{всп}}^{**} = 360\text{ }^\circ\text{C}$		-	696,3	52,2	100
п-динитрозобензол	150	165	175	-	673	50,5	57

* - параметры пожаровзрывоопасности аэрозвесей веществ, полученные расчетными методами [5];

** - параметр, характерный для взрывчатого превращения;

*** - температура начала интенсивного экзотермического разложения определена методом дифференциально-термического анализа при скорости нагрева 5 °С/мин

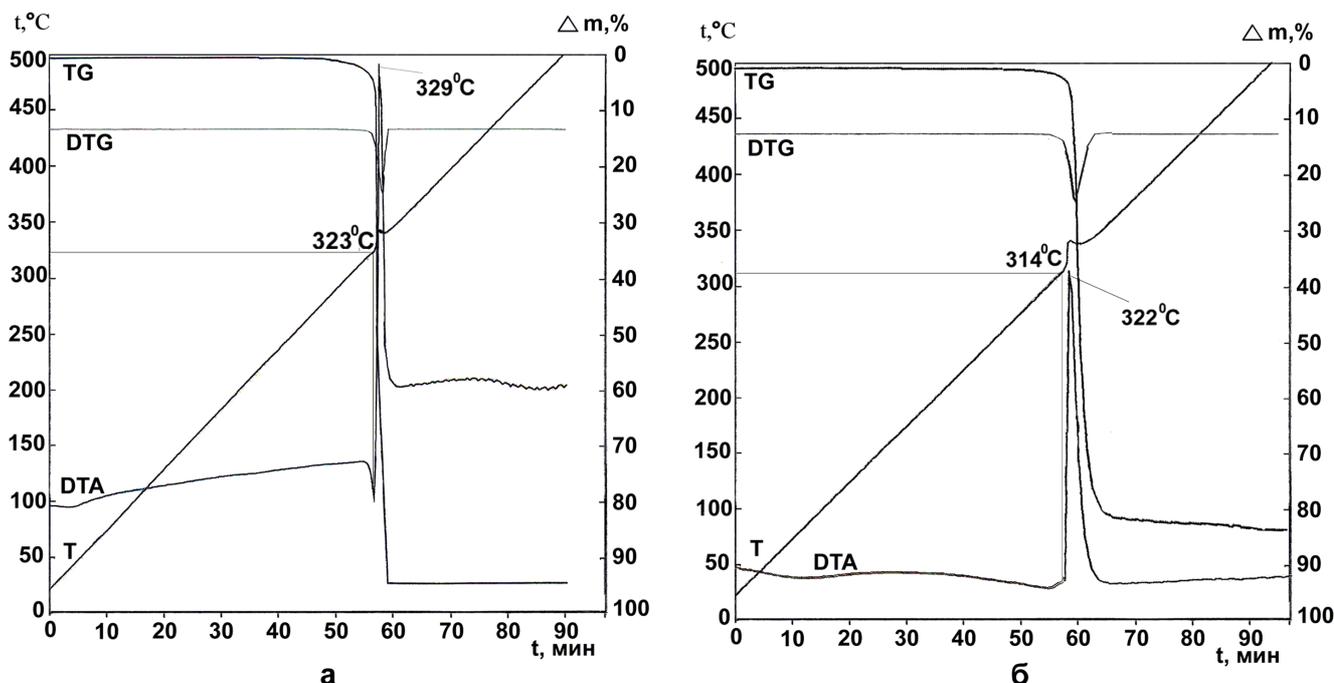


Рис. 1. Дериватограммы НДФД, скорость нагрева 5 °С/мин: а) атмосфера воздуха; б) атмосфера азота

Таблица 2. Результаты расчета теплот взрыва веществ по программам REAL и SD

Вещество	Брутто-формула	$\Delta H_{f, 298}^{\circ}$ кДж/кг	Теплота взрыва, кДж/кг (ρ_0 , г/см ³)			
			REAL		SD	
			1 г/см ³		1,65 г/см ³	1 г/см ³
			1500 K	298 K		
п-динитрозобензол	C ₆ H ₄ N ₂ O ₂	255.1	3118	3792	3774	3394
НДФД	C ₈ H ₅ N ₃ O ₄	-1052.5	2520	3287	3287	2915
Na-НДФД	C ₈ H ₄ N ₃ O ₄ Na	-1728.4	2727	3271	2985	2659

шок от желтого до коричневого цвета, нерастворим в воде; содержание примесей – не более 2 %. Применяется в качестве вулканизирующего агента для полимерных материалов.

Химическое строение веществ подтверждено ИК спектрами, снятыми в ЦКП им. Д.И. Менделеева.

Пожаровзрывоопасные свойства данных веществ были изучены ранее в работах [2, 3]. Показатели пожаровзрывоопасности веществ во взвешенном и осевшем состоянии определялись на стандартных аттестованных установках [4], а также расчетными методами [5]. Полученные результаты приведены в *таблице 1*. Все вещества являются горючими, Na-НДФД и п-динитрозобензол – легковоспламеняемыми, а их пылевоздушные смеси пожаровзрывоопасны.

В работах [3, 6] способность веществ к экзотермическому разложению определялась с помощью методов дифференциально-термического анализа (ДТА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Испытания веществ проводились в атмосферах воздуха и азота. На основании полученных термограмм, кривых DSC и величин тепловых эффектов, превышающих 1000 кДж/кг, сделан вывод о том, что все вещества являются склонными к взрывчатому превращению. На *рисунке 1* представлены типичные дериватограммы, снятые в атмосфере воздуха и азота для НДФД.

В работе [3] представлены результаты расчета теплот взрыва исследуемых соединений по программам REAL и SD (Shock and Detonation), с использованием энтальпий образования полученных с помощью программы CS Chem 3D Pro версии 4.0, 1997 года. С использованием более новой версии программы (ChemBio3D 14.0) и различных расчетных методов (метод Бенсона, Андерсона-Байера-Ватсона) были получены более точные значения

энтальпий образования и пересчитаны теплоты взрыва. Результаты представлены в *таблице 2*.

На основании дериватограмм и термограмм, полученных при разных скоростях нагрева, были определены кинетические параметры термического распада в неизотермических условиях Na-НДФД и п-динитрозобензола с использованием метода Киссинджера [7]. При этом считается, что реакция разложения является реакцией первого порядка.

В соответствии с этим методом, температура максимума экзотермического пика, определяемая по кривой ДТА или ДСК, связана со скоростью нагрева следующим уравнением:

$$\ln \frac{\phi}{T_{\max}^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_{\max}}, \quad (1)$$

где ϕ – скорость нагрева, °C/с; T_{\max} – температура максимума экзотермического пика, К; A – предэкспоненциальный множитель, с⁻¹; E_a – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Были рассчитаны значения $\ln(\phi/T_{\max}^2)$ и $1/T_{\max}$ необходимые для построения прямой. Построение прямой и вывод ее уравнения выполнялись в программе Microsoft Excel 2007 методом линейной аппроксимации (*рисунок 2*).

Тангенс угла наклона прямой равен коэффициенту в полученном уравнении прямой и равен E_a/R . Отсюда легко выражалась энергия активации. Свободный член в уравнении равен $\ln(AR/E_a)$, откуда определяется значение $\lg A$.

В результате были получены следующие кинетические параметры: Na-НДФД ($E_a = 182,6$ кДж/моль, $\lg A = 11,8$ с⁻¹), п-динитрозобензол ($E_a = 196$ кДж/моль, $\lg A = 20,1$ с⁻¹).

С использованием кинетических параметров и теплот взрыва были рассчитаны температуры

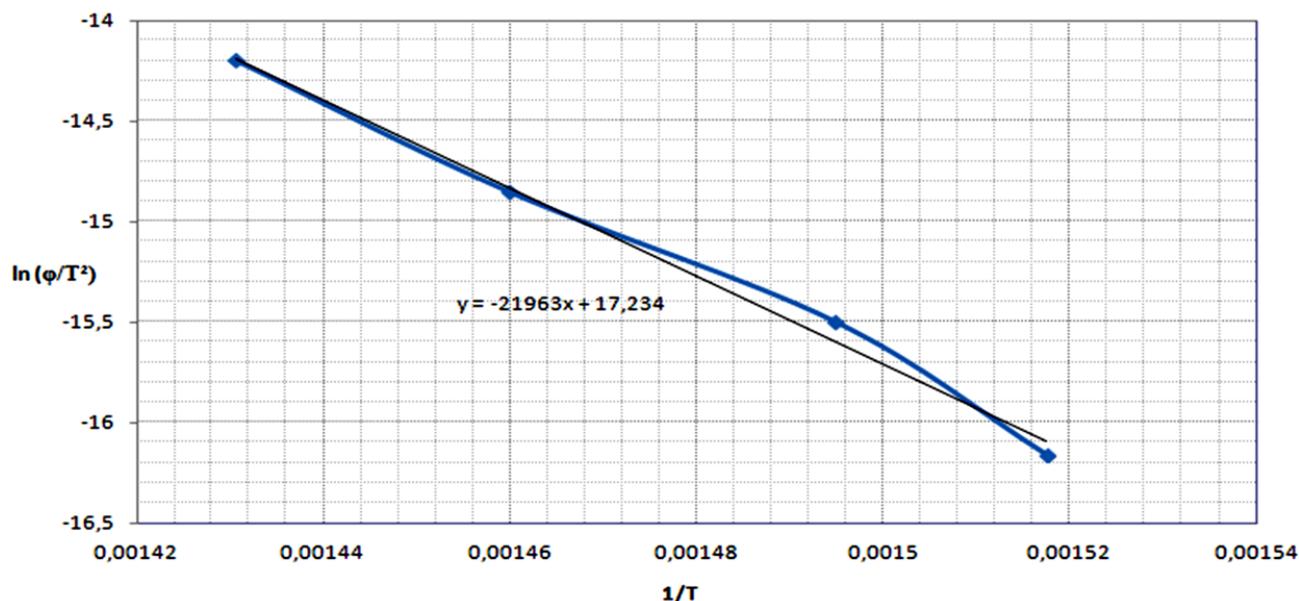


Рис. 2. Зависимость $\ln(\varphi / T_{\max}^2)$ от $1/T_{\max}$ для Na-НДФД

вспышки Na-НДФД и п-динитрозобензола. Расчет производился по формуле (2), являющейся следствием решения задачи о тепловом взрыве при конвективном теплообмене с окружающей средой.

$$T_* = \frac{E}{R \ln \frac{e V d B E Q}{S Nu \kappa R T_*^2 c_V}} \quad (2)$$

где: T_* – температура вспышки, К; E – энергия активации, кал/моль; R – универсальная газовая постоянная (1,98); e – основание натуральных логарифмов (критическое значение критерия Н.Н. Семенова); d – диаметр сферического сосуда, см; V – объем сосуда, в котором происходит вспышка (форма сосуда принята сферической), см³; B – предэкспоненциальный множитель, $Q = 0.5 \cdot Q_v$ – теплота реакции распада (половина теплоты взрыва при постоянном объеме), кал/г; S – поверхность охлаждения сосуда, см²; Nu – критерий Нуссельта, κ – коэффициент температуропроводности, см²/с; c_V – теплоемкость при постоянном объеме, кал/(г·К).

Предполагалось, что опыт проводится в пробирке диаметром $d = 15$ мм, для органических веществ принято $c_V = 1,255$ Дж/(г·К) = 0,3 кал/(г·К), $\kappa = 10^{-3}$ см²/с. Исходя из данных ДТА и ДСК п-динитрозобензол и Na-НДФД до момента начала интенсивного термического распада не плавятся, в связи с чем передача тепла у них осуществляется преимущественно кондукцией, поэтому критерий Нуссельта принимался $Nu = 5$. Расчет температур вспышки производился в программе Mathcad.

Сравнение экспериментальных температур начала интенсивного экзотермического разложения п-динитрозобензола и Na-НДФД полученных методом ДТА при скорости нагрева 5 °С/мин (150 и 335 °С соответственно) с полученными расчетным путем температурами вспышки (142 и 326 °С соответственно) показывает, что погрешность расчета температуры вспышки составляет в среднем 4 %.

В работе [8] было показано, что при большой энергии удара (груз массой 10 кг, высота сбрасывания груза – 40 см) п-динитрозобензол и Na-НДФД ведут себя как взрывчатые вещества, а НДФД разлагается частично.

В связи с тем, что вещества являются склонными к взрывчатому превращению было проведено исследование их скорости горения в приборе постоянного давления (ППД). Заряды готовили методом глухого прессования при давлении 300 МПа. Диаметр заряда составлял 7 мм. Горение происходило в атмосфере азота. Определялось минимальное давление в ППД, при котором происходило горение зарядов, а также скорости горения при давлении 9,4 МПа. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.

На рисунке 3 представлена типичная осциллограмма, отражающая рост давления во времени, по которой определялась скорость горения образца.

Всестороннее исследование п-динитрозобензола, НДФД и Na-НДФД показало, что данные соединения обладают некоторыми свойствами взрывчатых веществ: достаточно высокими значениями теплот взрыва, хорошей сходимостью вычислен-

Таблица 3. Скорости горения исследованных веществ определенные в ППД

Вещество	Скорость горения (9,4 МПа), мм/с	Примечание
НДФД	1,6	не воспламеняется ниже 5 МПа
Na-НДФД	4,0	не воспламеняется ниже 8 МПа
п-динитрозобензол	3,8	не воспламеняется ниже 3 МПа

ных значений температур вспышки с экспериментальными данными, чувствительностью к удару, горением в бомбе постоянного давления.

Библиография

1. Таубкин И.С. Классификация веществ по их способности к взрывчатому превращению // ВНИТИ. Проблемы безопасности при чрезвычайных ситуациях.- 1997. Выпуск 11, стр. 29-36.
2. Гаджиев Г.Г., Голубева В.А., Васин А.Я. Пожаровзрывоопасность некоторых фталазиндионовых соединений // Материалы международной н/п конференции и школы молодых ученых «Образование и наука для устойчивого развития». – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013, Ч. 3, с. 8-13.
3. Гаджиев Г.Г., Васин А.Я., Аносова Е.Б. Влияние эксплозифорных группировок на пожаровзрывоопасность органических соединений// Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том 28, № 2 (151). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014, с. 53-56.
4. ГОСТ 12.1.044-89* (ИСО 4589-84). ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
5. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов: руководство. М.:ВНИИПО, 2002. 77 с.
6. Аносова Е.Б., Васин А.Я., Ляшенко С.М., Маринина Л.К., Гаджиев Г.Г. Термическая устойчивость и пожаровзрывоопасность продуктов и полупродуктов синтеза лекарственных препаратов// Пожарная опасность, 2016. № 1, с 163-168.
7. Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis, Anal. Chem., 1957, Vol.29 (11), pp. 1702–1706.
8. Гаджиев Г.Г., Васин А.Я., Матвеев А.А. Чувствительность к удару люминола, его нитропроизводных и парадинитрозобензола // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXX, № 8. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016, с. 21-24.

References

1. Taubkin I.S. Classification of substances by their ability to explosive transformation, VINITI. Problemy bezopasnosti pri chrezvychainykh situatsiyakh [Problems of safety in emergency situations], 1997, no.11, pp. 29-36 (in Russ.).
2. Gadzhiev G.G., Golubeva V.A., Vasin A.Ya. Fire and explosion hazard of some phthalazinedione compounds, Materialy mezhdunarodnoi n/p konferentsii i shkoly molodykh uchennykh «Образование i nauka dlya ustoichivogo razvitiya» [Materials of international

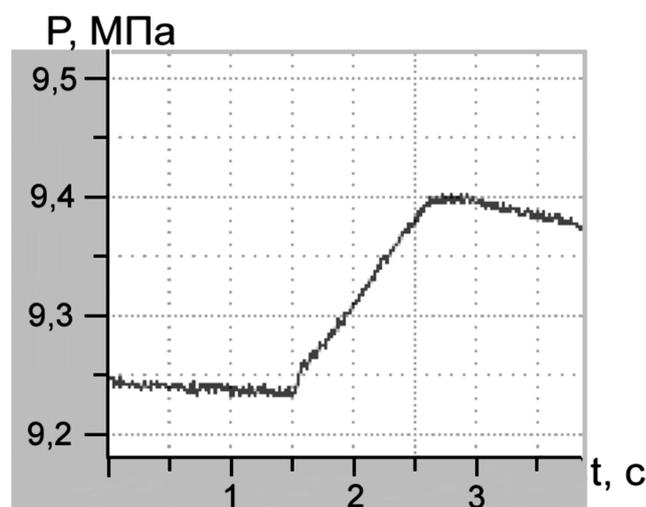


Рис. 3. Осциллограмма $p(t)$ для п-динитрозобензола (длина шашки – 4,4 мм, время горения – 1,15 с)

- scientific-practical conference and school of young scientists «Science and Education for sustainable development», 2013, Ch. 3, pp. 8-13 (in Russ.).
3. Gadzhiev G.G., Vasin A.Ya., Anosova E.B. Influence of explosive groups on fire and explosion hazard of organic compounds, Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii [Achievements in chemistry and chemical technology], 2014, Vol. 28, № 2 (151), pp. 53-56 (in Russ.).
4. GOST 12.1.044-89* (ISO 4589-84). SSBT. Fire and explosion hazard of substances and materials. Nomenclature of indices and methods of their determination. (in Russ.).
5. Calculation of the main indicators of fire-and-explosion hazard of substances and materials: rukovodstvo, M.: VNIPO, 2002. 77 pp (in Russ.).
6. Anosova E.B., Vasin A.Ya., Lyashenko S.M., Marinina L.K., Gadzhiev G.G. Thermal stability and fire-and-explosion hazard of products and semi-products of synthesis of medicines, Pozharnaya opasnost' [Fire Hazard], 2016, № 1, pp. 163-168 (in Russ.).
7. Kissindzher G.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis, Analiticheskaya khimiya [Anal. Chem.], 1957, Vol.29 (11), pp. 1702–1706.
8. Gadzhiev G.G., Vasin A.Ya., Matveev A.A. Sensitivity to impact of luminol, its nitro-derivatives and paradinitrosobenzene, Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii [Achievements in chemistry and chemical technology], 2016, Vol. XXX, № 8, pp. 21-24 (in Russ.).

Авторы

Васин Алексей Яковлевич

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, профессор, доктор технических наук
Адрес: 125047, Москва, Миусская пл., 9
Тел. раб. 8 (495) 948-56-53
e-mail: vasin-aj@mail.ru

Гаджиев Гарун Гамзатович

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, ведущий инженер кафедры техносферной безопасности
Адрес: 125047, Москва, Миусская пл., 9
Тел. раб. 8 (495) 948-56-53
e-mail: garun_jan@mail.ru

Райкова Влада Мирославовна

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, доцент кафедры техносферной безопасности, кандидат технических наук
Адрес: 125047, Москва, Миусская пл., 9
Тел. раб. 8 (495) 496-69-73
e-mail: cherford@yandex.ru

Аносова Евгения Борисовна

Академия гражданской защиты МЧС России, доцент кафедры пожарной безопасности, кандидат технических наук
Адрес: 141435, Московская область, г. Химки, мкн. Новогорск
Тел. раб. 8 (985) 973-15-56
e-mail: evgenia.anosowa@yandex.ru

Шушпанов Александр

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, аспирант кафедры техносферной безопасности
Адрес: 125047, Москва, Миусская пл., 9
Тел. 8 -903-257-77-88
e-mail: vremena@me.com

Новости RCCnews.ru

Нанотрубки находят новые применения в стеклопластике

Татарстанский производитель очистных систем «Евро Акцент Саба» провел успешные испытания одностенных углеродных нанотрубок компании OCSiAl и запускает серийное производство антистатических стеклопластиковых емкостей для транспортировки и хранения нефтеотходов, оборудования очистки и перекачки нефтесодержащих сточных вод. Нанотрубки позволили казанскому производителю усовершенствовать продукцию в соответствии с требованиями по безопасности для хранения нефтеотходов и одновременно упростить технологический процесс изготовления емкостей.

Одностенные углеродные нанотрубки TUBALL – это универсальная добавка в материалы, синтезируемая компанией OCSiAl в Новосибирске. Внесение нанотрубок в материалы позволяет усиливать их электро- и теплопроводимость, а также физико-механические свойства. Помимо синтеза базового продукта OCSiAl также разработала готовые к применению супер-концентраты для различных индустрий, значительно упрощающие введение нанотрубок в материалы без изменения рецептуры и производственной цепочки.

Ученые научились сращивать нервную ткань с помощью полимерных волокон

Биохимикам удалось найти способ срастить порванные во время травмы нервы, используя полимерные волокна. Нервная ткань хорошо растёт по разработанному ими имплантату. А специальная белковая оболочка впятеро ускоряет рост.

В калифорнийском университете Беркли создали новый тип имплантатов на основе биоактивных нановолокон. Они предназначены для нейрохирургов, которые сращивают порванные нервы периферической нервной системы (ПНС). Повреждение или разрыв периферического нерва приводит к потере чувствительности или к параличу.

К счастью, разорванные нервы могут восстановиться. Для этого нервные волокна из обрывка нерва, соединенного со спинным мозгом, должны прорасти через разрыв и соединиться с оторвавшимся концом. Далее, следуя вдоль старого нерва, новый способен расти до точки, где нужна его функция (кожа, мышцы и т. д.).

Имплантат состоит из полимерных нановолокон, которые служат направляющей для растущего нерва. Разработчики научились химически крепить к нитям специальные белки, которые стимулируют рост нервной ткани. В результате нановолокна становятся биоактивными, что в 5 раз ускоряет прорастание нерва.

Сейчас наиболее продуктивно соединяют нервы за счёт авто-имплантатов, кусочков других периферических нервов самого пациента. Однако изъятие нерва в другой части тела приводит к потере чувствительности в точке-доноре.

В ближайшее время начнется тестирование новой биотехнологии на животных.