

К ОЦЕНКЕ ВЗРЫВООПАСНОСТИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗОСОЕДИНЕНИЙ

Г. Д. Козак, А. Я. Васин, А. В. Дьячкова

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, kozakGD@nm.ru

Приведены результаты измерения температур начала быстрого разложения при нагревании девяти промышленных азокрасителей. Измерены энтальпии образования трех азокрасителей и рассчитаны параметры их взрывного превращения. Показано, что среднее отклонение значений температуры вспышки, рассчитанных с использованием кинетических параметров реакций распада и расчетных значений теплот взрыва азокрасителей, от экспериментальных составляет 4.5 %.

Ключевые слова: азокрасители, энтальпия образования, взрывоопасность, тепловой взрыв, кинетические параметры.

Ароматические азосоединения производятся химической промышленностью и широко применяются в качестве органических красителей для придания цветовой гаммы изделиям текстильной промышленности и иным материалам. Многие из них содержат группировки, которые, как известно [1], способны придавать химическим соединениям взрывчатые свойства: $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{N}-$ и некоторые другие.

Вопрос об оценке параметров, определяющих взрывоопасность указанных соединений на производстве, стоит достаточно остро. Подход к решению данной проблемы разработан и уже широко применяется [2–4] в отрасли промышленности, производящей и перерабатывающей мощные взрывчатые соединения. Этот подход полезен также для оценки взрывоопасности слабых взрывчатых соединений, используемых в других отраслях промышленности.

Условия, при которых взрывоопасность жидких моно- и динитросоединений бензольного ряда повышается, проанализированы в работах [4, 5]. К их числу относятся, в первую очередь, вспенивание, а также внесение кислотных и основных добавок и повышение начальной температуры. В работах [6, 7] реализация такого подхода описана применительно к органическим пероксидам, а в работе [8] — применительно к дифенилоксибисазиду. Оказалось, что тип взрывного процесса, который наиболее легко возникает в соединении определенного класса веществ (а иногда и в отдельных веществах одного класса) может быть различным: тепловой взрыв, турбулентное горение или горение при низком давлении, низко- или высокоско-

ростная детонация.

В настоящей работе проводится расчетно-экспериментальная оценка таких важных параметров, определяющих взрывоопасность ряда органических азокрасителей, как теплота взрывного превращения, объем газообразных продуктов, скорость распространения реакции взрывного превращения в форме детонации и способность к распространению реакции в форме теплового взрыва. Названия изученных веществ приведены в табл. 1. Кинетические параметры реакций медленного термического распада, экспериментальные значения температуры начала ускоренного разложения при нагревании этих соединений получены в работе [9]. В [10] для трех азокрасителей в калориметрической бомбе при сжигании в кислороде определены энтальпии образования и с их использованием рассчитаны параметры взрывного превращения (теплота взрыва, объем газообразных продуктов, скорость детонации при плотности $\rho = 1.2 \text{ г/см}^3$). Данные элементного анализа подтвердили состав соединений. Структуры девяти рассматриваемых красителей подобны: соединения содержат азогруппу, с которой соединены два бензольных кольца с различными заместителями. В ряде случаев заместителями являются одна-две нитрогруппы. Краситель Желтопрочный 2К (см. табл. 1) вместо азогруппы содержит аминную группировку.

Горение органических нитросоединений (с-нитросоединений, нитроэфиров, нитраминнов), применяемых в качестве взрывчатых веществ, исследовано очень подробно [11]. Показано, что даже для многих насыщенных нитрогруппами веществ характерна тепловая

Таблица 1

Температура плавления и кинетические параметры реакций термического разложения азокрасителей

Коммерческое название	Химическое название, брутто-формула	$T_m, ^\circ\text{C}$	Кинетические параметры [9]	
			$E, \text{кДж/моль}$	$\lg B, \text{с}^{-1}$
Алый Ж	4'-нитро-4-(этил- β -оксиэтил)аминоазобензол, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$	158 ÷ 159	86.7	4.8
Бордо С	2'-хлор,4'-нитро-4-(этил- β -оксиэтил)аминоазобензол, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cl}$	133 ÷ 134	96.0	5.9
Красно-коричневый	2',6'-дихлор,4'-нитро-4-(этил- β -оксиэтил)аминоазобензол, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cl}_2$	139 ÷ 140	117.8	8.0
Оранжевый п/э	4'-нитро-4-(этил- β -цианэтил)аминоазобензол, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_2$	160 ÷ 161	123.6	7.8
Алый п/э	2'-хлор,4'-нитро-4-(этил- β -цианэтил)аминоазобензол, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_2\text{Cl}$	136 ÷ 137	155.0	10.8
Желто-коричневый	1',6'-дихлор,4'-нитро-4-(этил- β -цианэтил)аминоазобензол, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_2\text{Cl}_2$	142 ÷ 143	158.4	11.9
Фиолетовый 4К	2',4'-динитро,2-метил,4-диэтаноламиноазобензол, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_6$	186 ÷ 187	105.6	7.8
Желтый 3	4'-ацетамино,2-окси,5-метилазобензол, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$	194 ÷ 195	142.9	10.5
Желто-прочный 2К	2',4'-динитро,4-окси-дифениламин, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$	193 ÷ 194	164.2	12.5

неустойчивость процесса [12, 13]. Горение ароматических моонитросоединений без доступа воздуха может распространяться только при довольно высоком давлении [4], т. е. для них тепловая неустойчивость проявляется еще сильнее. Таким образом, горение, а тем более детонационные процессы в азокрасителях, находящихся в гомогенном состоянии, если и могут распространяться, то в очень жестких условиях (большой диаметр заряда или массивная оболочка).

Однако из литературы хорошо известны случаи крупномасштабных промышленных взрывов таких соединений, как моонитротолуол [14] и органические красители [15], в условиях, когда температурный режим их переработки близок к предельно допустимому. Поэтому оценка склонности таких веществ к тепловому взрыву особенно важна.

Расчетную оценку температуры вспышки T_* , т. е. температуры, при которой начинается экспоненциальный рост скорости реакции взрывного превращения, проводили по формуле, которая следует из решения задачи о тепловом взрыве при конвективном теплообмене с

окружающей средой [16] и рассмотрение которой является неотъемлемой частью теории горения и взрыва [1, 12]:

$$T_* = \frac{E}{R \ln \frac{eVdB EQ}{SNu\alpha RT_*^2 c_v}}$$

где E — энергия активации, R — газовая постоянная, e — основание натуральных логарифмов (критическое значение критерия Н. Н. Семенова), V — объем сосуда, в котором происходит вспышка (форма сосуда принята сферической), B — предэкспоненциальный множитель, $Q = 0.5Q_v$ — теплота реакции распада (Q_v — теплота взрыва при постоянном объеме), S — поверхность охлаждения сосуда, Nu — критерий Нуссельта, α — температуропроводность, c_v — теплоемкость при постоянном объеме, для органических веществ принято $c_v = 1.255 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$, $\alpha = 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$. Предполагается, что опыт проводится в пробирке диаметром $d = 15 \text{ мм}$.

Расчетные значения температуры вспышки обычных мощных взрывчатых веществ, как

Таблица 2

Экспериментально определенная энтальпия образования и расчетные параметры взрывного превращения азокрасителей

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	D , м/с ($\rho = 1.2$ г/см ³)	Q_v , кДж/кг	V , м ³ /кг
Алый Ж	-230.5	4340	2290	0.575
Фиолетовый 4К	-328.4	5166	3158	0.601
Желтый 3	-247.0	4142	1672	0.519

Таблица 3

Температура вспышки

Вещество	T_* , °C		Погрешность, %
	расчет	эксперимент [19]	
Алый Ж	287	268	+7.1
Бордо С	268	256	+4.7
Красно-коричневый	266	262	+1.5
Оранжевый п/э	302	295	+2.4
Алый п/э	293	266	+10.1
Желто-коричневый	263	258	+1.9
Фиолетовый 4К	209	218	-4.1
Желтый 3	265	274	-3.3
Желтопрочный 2К	260	274	-5.1

показано в работе [12] при применении кинетических параметров B и E , определенных с помощью манометрического метода изучения термического разложения [17], хорошо согласуются с экспериментальными значениями, отклонение расчетного значения температуры вспышки от экспериментального не превышает 10 %. В расчете учитывается теплоотвод в результате перемешивания расплава за счет интенсивного выделения пузырьков газа при разложении вещества: критерий Нуссельта Nu принимается равным 30. Для не плавящихся до вспышки веществ рекомендуется $Nu = 5$ [12]. Хорошее совпадение расчетного значения температуры вспышки с экспериментальным получено и для гидропероксида кумола [6].

Как показывают наблюдения за поведением азокрасителей при нагревании, их разложение сопровождается значительно менее интенсивным газовыделением и, следовательно, перемешиванием расплава по сравнению с мощными ВВ, поэтому при расчетной оценке температуры вспышки азокрасителей принимали $Nu = 15$.

Расчет температуры вспышки по приведенной выше формуле, проводился методом подбора с помощью простой программы, составленной в приложении Mathcad. Значение задаваемой при расчете температуры меняли через один градус и находили расчетное значение для случая, когда разница между заданным и полученным значениями была равна нулю.

Расчет параметров взрывного превращения азокрасителей (в частности, теплоты взрыва), для которых имелась экспериментальная энтальпия образования, проводился по программе SD (Shock and Detonation) [18], использующей термодинамический алгоритм и уравнение состояния вещества при высокой температуре и давлении в форме Ми — Грюнайзена. Исходными данными являются энтальпия образования (ΔH_f^0), брутто-формула вещества и плотность. С помощью этой программы рассчитывали теплоту взрыва исследованных веществ, скорость их детонации (D) при плотности расплава 1.2 г/см³ и объем газообразных продуктов. Результаты расчета (табл. 2)

вполне логичны: краситель Фиолетовый 4К является динитросоединением и, соответственно, обладает наиболее высокими параметрами взрыва; краситель Желтый 3 не содержит нитрогрупп и его параметры наименьшие; краситель Алый Ж содержит одну нитрогруппу и его параметры занимают промежуточное положение.

Основное влияние на расчетное значение температуры вспышки оказывают кинетические параметры реакции разложения B и E . Теплота реакции взрывного разложения влияет гораздо слабее, при этом следует отметить, что в формулу для расчета температуры вспышки обычно подставляют половину расчетной теплоты взрыва [12], поскольку при медленном нагревании реакция распада идет в конденсированной фазе и конечные продукты взрывного разложения не образуются.

Большинство красителей, для которых экспериментально не установлена энтальпия образования, необходимая для расчета Q_v , являются моонитросоединениями и при расчете температуры вспышки их теплоту взрыва считали равной теплоте взрыва красителя Алого Ж. Исключение составляет краситель Желтопрочный 2К, представляющий собой динитросоединение, для него теплоту взрыва принимали такой же, как у Фиолетового 4К (см. табл. 3).

В табл. 3 приведены экспериментальные температуры начала ее быстрого роста, сопровождающего разложение азокрасителей при нагревании, а также температуры вспышки при слабом конвективном теплообмене с окружающей средой, рассчитанные по приведенной выше формуле. Для большинства рассмотренных соединений отклонение расчетного значения температуры от наблюдаемого в опыте равно нескольким процентам и лишь для одного из них достигает 10 %.

Таким образом, в работе показано, что для расчета температуры вспышки азокрасителей вполне применимы закономерности классической теории теплового взрыва.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз, 1960.
2. Кондриков Б. Н. Технологическая безопасность на стыке веков. М.: Изд. центр РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2006.
3. Райкова В. М. Основные направления исследования безопасности технологических процессов получения нитросоединений // Вопросы надежности и безопасности технологических процессов. М.: Изд. центр РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2006. С. 26–50.
4. Козак Г. Д. О взрывоопасности химических соединений с explosифорными группировками // Там же. С. 51–75.
5. Kozak G. D. Factors augmenting the detonability of energetic materials // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2005. V. 30, N 4. P. 291–297.
6. Козак Г. Д., Акинин Н. И., Райкова В. М., Аригина С. В. Исследование характеристик взрывоопасности гидропероксида изопропилбензола // Хим. пром-сть сегодня. 2002. № 9. С. 48–54.
7. Акинин Н. И., Аригина С. В., Козак Г. Д., Пономарев И. Н. Параметры, определяющие взрывоопасность пероксидов изопропилбензола, бензоила и циклогексана // Хим. пром-сть сегодня. 2003. № 11. С. 50–56.
8. Алешкина Е. И., Егоршев В. Ю., Козак Г. Д. Исследование взрывчатых свойств оксидифенилбисазида // Хим. пром-сть сегодня. 2004. № 3. С. 49–55.
9. Васин А. Я., Макаров Г. В., Маринина Л. К., Светлова Л. М. Общие закономерности термического распада ароматических азосоединений // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27, № 5. С. 536–539.
10. Гольбиндер А. И. Лабораторные работы по курсу теории взрывчатых веществ. М.: Росвузиздат, 1963.
11. Кондриков Б. Н., Райкова В. М., Самсонов Б. С. О кинетике реакций горения нитросоединений при высоком давлении // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 1. С. 84–90.
12. Кондриков Б. Н. Воспламенение и горение нитросоединений: Учебн. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1985.
13. Кондриков Б. Н. Горение вторичных взрывчатых веществ, предельные условия его возникновения и распространения: Дис. ... д-ра техн. наук. М., 1973.
14. Explosion and Fire. Investigation Report № 2003-01-I-MS, U. S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board, 2003. P. 80.
15. Дубовик А. В., Авдеев Е. А., Лебедев В. П., Махов М. Н. Оценка тротилового эквивалента красителя диазоля алого-К // Вопросы надежности и безопасности технологических процессов. М.: Изд. центр РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2006. С. 136–159.
16. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
17. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966.

-
18. **Sumin A. I., Kondrikov B. N., Gamezo V. N., Raikova V. M.** Shock and detonation general kinetics and thermodynamics in reactive systems computer package // Proc. of the 11th Intern. Detonation Symp. Bookcomp, Amersand, USA. 2000. P. 30–35.
19. **Васин А. Я., Маринина Л. К., Аносова Е. Б.** Исследование взаимосвязи пожароопасности и термической устойчивости твердых органических соединений // Хим. пром-сть сегодня. 2007. № 3. С. 46–50.

Поступила в редакцию 23/X 2007 г.
