

АНАЛИЗ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ВЗРЫВА СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ОКТОГЕНА И ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА С АЛЮМИНИЕМ

Г. Д. Козак, И. С. Жуков, У. О. Титова, А. Н. Цвигунов

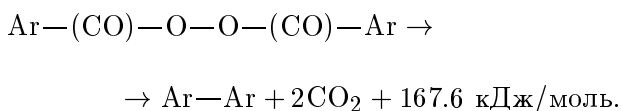
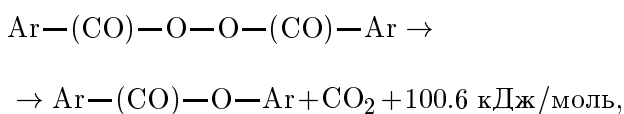
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125190 Москва, KozakGD@nm.ru

Проведено исследование реакций взрывного превращения смесей октогена и пероксида бензоила с алюминием. Изучались оксиды алюминия, образующиеся при инициировании взрыва ударом по смесям. С помощью рентгенофазового анализа показано, что алюминий при взрыве его смесей с пероксидом бензоила не окисляется. Проведен анализ оксидов алюминия, образующихся при взрыве смесей октогена с гидридом алюминия, а также тройных смесей: алюминий, октоген, пероксид бензоила. Установлено, что состояние алюминия, введенного в состав, и температура взрыва влияют на структуру оксида алюминия ($Al_{8/3}O_4$), имеющего решетку, производную от шпинели.

Ключевые слова: октоген, пероксид бензоила, алюминий, оксид алюминия, взрыв при ударе.

ВВЕДЕНИЕ

Из практики известно, что органические пероксиды обладают взрывчатыми свойствами. Неосторожное обращение с ними не один раз приводило к взрывам [1–3]. Несмотря на это, пероксиды не считают взрывчатыми веществами (ВВ). Предшествующие исследования процессов горения и взрыва пероксидов показали, что их расчетная температура горения и расчетная скорость детонации всегда больше экспериментально зарегистрированных значений. Так, в работе [4] экспериментально показано, что температура горения пероксида бензоила при давлении 0.1 МПа составляет 560 °С, тогда как расчетная температура горения в предположении образования продуктов окончательного окисления при аналогичном давлении равна 989 °С. Этот факт позволил предположить [4], что в реакции взрывного превращения пероксида бензоила не происходит окончательного окисления водорода и углерода до диоксида углерода, оксида углерода и воды, как это предполагается в расчете, а образуются промежуточные продукты, как при медленном термическом разложении по реакциям



Температура реакции, рассчитанная при таком предположении, близка к измеренной. Подобные результаты получены и для гидропероксида изопропилбензола [5].

Согласие рассчитанных параметров взрыва с экспериментально определенными значениями для типичных ВВ значительно лучше: разница между расчетной и экспериментальной скоростями детонации не превышает 5 %, а зачастую она еще меньше [6–8].

Известно, что при взрыве смесей типичных взрывчатых веществ, например октогена, с алюминием образуется оксид алюминия ($Al_{8/3}O_4$) с решеткой, производной от шпинели [9].

Взрывчатые характеристики смесей взрывоопасных органических пероксидов с алюминием не исследовались. Цель данной работы — выявить различие протекания реакций взрывного превращения смесей типичных взрывчатых веществ и органических пероксидов с алюминием. Для этого предполагалось исследовать продукты, образующиеся при инициировании ударом взрыва смесей на основе твердого органического пероксида бензоила с алюминием. Таким образом, в случае успеха, при сравнении продуктов окисления алюминия в смесях с обычным ВВ и с пероксидом этот металл мог бы послужить своеобразным «индикатором» такого различия.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ

Взрыв инициировали ударом на копре К-44-2 в приборе № 1. Масса навески взрыв-

Таблица 1

Составы исследуемых смесей и наблюдения

Номер смеси	Массовый состав, %	Количество опытов	Наблюдения
1	ПБ/ПАП-2 95/5	7	Взрыв без вспышки, густой дым
2	ПБ/ПАП-2 90/10	5	Взрыв без вспышки, дым
16	ПБ/AlH ₃ 90/10	10	2 из 10 взрывов — со вспышкой, дым, образуется липкий органический налет
19	Октоген/AlH ₃ 90/10	20	Взрыв со вспышкой
20	ПБ/октоген/AlH ₃ 45/45/10	15	Взрыв со вспышкой

чатой смеси, помещаемой в прибор с затрудненным истечением вещества, в каждом эксперименте составляла 50 мг. Груз массой 10 кг сбрасывался на данную систему с высоты 500 мм. Рентгенофазовый анализ конденсированных продуктов взрыва, оставшихся в приборчике, проводился с использованием монохроматизированного $Cu K_{\alpha 1}$ -излучения в камере «Huber imaging plate Guinier camera».

В работе использовался импортный пероксид бензоила квалификации ЧДА, перефасованный предприятием «Лабораторная техника». Пероксид бензоила хранили под водой, при подготовке к испытаниям его отфильтровывали, дважды промывали этанолом и сушили при комнатной температуре. Точка плавления пероксида бензоила, определенная при исследовании методом дифференциальной сканирующей калориметрии, составляла $T_m = 107.5^\circ C$, сразу после плавления начиналось интенсивное разложение пероксида, о чем свидетельствовал экзотермический пик на регистрограмме. Повышенная опасность возникновения теплового взрыва пероксида бензоила отмечалась в работе [10]. Так, температура начала интенсивного разложения тэна на $30 \div 40^\circ C$ превышает точку плавления, для тротила это различие еще больше — около $100^\circ C$.

В данной работе использовалась одна из четырех модификаций октогена [11], а именно β - $C_4H_8N_8O_8$. Рентгенометрические данные исходного октогена представлены в виде примитивной моноклинной решетки с ребрами длиной $a = 6.532(2) \text{ \AA}$, $b = 11.041(4)$, $c = 8.702(3) \text{ \AA}$, углом между ребрами $\beta = 124.380(17)$, объемом элементарной кристаллической ячейки $V = 517.9(4) \text{ \AA}^3$, что соответствует литературным данным (PDF ISPCD № 45-1539).

Для приготовления смесей использовали

алюминиевую пудру марки ПАП-2, частицы которой имели форму пластин размером $0.2 \times 1 \times 1$ мкм. Рентгенометрические данные исходного алюминия соответствовали кубической гранцентрированной решетке с $a = 4.050(2) \text{ \AA}$. Наряду с этим, использовался также гидрид алюминия AlH₃. Рентгенограмма данного образца гидроксида алюминия соответствовала литературным данным (PDF ICPDS № 71-2421).

Пероксид бензоила (ПБ) был выбран из-за его относительно высокой чувствительности (нижний предел взрыва при сбросе груза массой 10 кг меньше 5 см), что позволило проводить эксперименты на копре К-44-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Составы исследованных смесей и результаты их испытаний приведены в табл. 1.

Для всех исследуемых смесей взрывы наблюдались в 100 % опытов.

С помощью метода [12] были рассчитаны формальные температуры взрыва смесей при давлении $p = 0.1$ МПа (табл. 2).

Рентгенофазовый анализ продуктов взрыва смесей ПБ/Al 95/5, ПБ/Al 90/10 и ПБ/AlH₃ 90/10 показал, что после взрыва алюминий остался непрореагировавшим.

Можно полагать, что при инициировании взрыва пероксида бензоила ударом реализуется температура, измеренная при горении в работе [4] — $560^\circ C$, а не близкая к той, которую дает термодинамический расчет.

Попытка увеличить температуру взрыва смесей за счет введения аммиачной селитры к успеху не привела; взрывы при ударе происходили, однако на дифрактограммах продуктов взрыва регистрировались пики, характерные для аммиачной селитры и алюминия, оксид алюминия отсутствовал даже в виде сле-

Таблица 2

Расчетная температура взрыва смесей на основе пероксида бензоила и состояние алюминия в продуктах взрыва

Номер смеси	Массовый состав, %	Количество опытов	Расчетная температура взрыва смеси, °С	Конечное состояние Al в продуктах
1	ПБ/Al 95/5	7	990 (560*)	Al
2	ПБ/Al 90/10	5	1590 (560*)	Al
16	ПБ/AlH ₃ 90/10	10	1330	Al

*Измеренная в работе [4] температура горения пероксида бензоила.

дов. Иными словами, взрывался только пероксид бензоила, так же как и при взрыве его смесей с одним алюминием.

Попытка увеличить температуру взрыва за счет введения октогена (ПБ/октоген/AlH₃ 45/45/10) также не привела к успеху: на дифрактограмме продуктов взрыва, наряду с основными линиями оставшегося β -C₄H₈N₈O₈ и непрореагировавшего алюминия, присутствовали наиболее яркие дифракционные линии оксида алюминия Al_{8/3}O₄ со структурой, производной от шпинели, которым соответствуют межплоскостные расстояния 1.98 и 1.41 Å [13].

Ранее мы отмечали, что при ударе по смеси октоген/алюминий 90/10 образуется новая модификация оксида алюминия со структурой, производной от шпинели Al_{8/3}O₄ [9].

При замене во взрывчатой смеси алюминия гидридом алюминия AlH₃ (октоген/гидрид алюминия 90/10) мы получили дополнительные рентгенометрические данные, показавшие, что дифракционные линии, приведенные в работе [9], соответствуют двухфазному образцу — с тетрагональной и гексагональной ячейками [13]. Расчетная температура взрыва этой смеси составила 2910 °С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Можно предположить, что различие модификаций оксида алюминия, образующихся при взрыве смесей октоген/AlH₃ и октоген/Al, связано с различным поведением алюминия и гидрида алюминия при взрыве. В частности, энергия, необходимая для разрушения оксидной пленки, которая покрывает частицы алюминия, значительно выше, чем энергия отщепления водорода от гидрида алюминия, после которого образуется активный, не покрытый оксидной пленкой алюминий. Этот факт свидетельствует о влиянии состояния, в котором

алюминий введен во взрывчатую смесь, на модификацию, образующуюся при взрыве оксида.

В продуктах взрыва смеси ПБ/октоген/AlH₃ 45/45/10 (смесь № 20 в табл. 1) присутствуют следы оксида алюминия наряду с неокисленным алюминием. Это может свидетельствовать о том, что алюминий начинает реагировать при температуре, соответствующей температуре взрыва этой смеси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Распад органических пероксидов при взрыве, первичным актом которого является разрыв пероксидной связи, в отличие от нитросоединений, для которых он начинается с отрыва нитрогруппы, не приводит к образованию окислителя, который в условиях взрыва способен окислить даже алюминий, не говоря уже об углеводе и водороде. Нами был подобран состав смеси ПБ/октоген/AlH₃ 45/45/10, при взрыве которого алюминий начинает реагировать, но более или менее точно оценить температуру взрыва этой смеси затруднительно, так как в ходе взрыва исходные вещества реагируют не полностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бесчастнов М. В. Аварии в химических производствах и меры их предупреждения. — М.: Химия, 1991.
2. Бесчастнов М. В. Промышленные взрывы. Оценка и предупреждение. — М.: Химия, 1991.
3. Fire and explosion: Hazard of benzoyl peroxide Case study № 2003-3-C-OH. — U. S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board. — 2003. — P. 24.
4. Фогельзанг А. Е., Аджемьян В. Я., Пименов В. Ю., Саклантй А. Р., Доронина Т. В. Исследование горения перекиси бензоила // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. — 1980. — Вып. 112. — С. 67–70.

5. Козак Г. Д., Акинин Н. И., Райкова В. М., Аринина С. В. Исследование характеристик взрывоопасности гидропероксида изопропилбензола // Хим. пром-сть. — 2002. — № 9. — С. 48–54.
6. Козак Г. Д. Измерение и расчет идеальной скорости детонации жидких нитросоединений // Физика горения и взрыва. — 1998. — Т. 34, № 5. — С. 111–117.
7. Пепекин В. И., Корсунский Б. Л., Матюшин Ю. Н. Взрывчатые свойства фуросанов // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 1. — С. 123–128.
8. Zhukov I., Kozak G. Calculation of thermochemical and explosive characteristics of furoxanes // Central Eur. J. Energ. Materials. — 2008. — № 5(3-4). — P. 45–54.
9. Цвигунов А. Н., Аполенис А. В., Анников В. Э., Райкова В. М. Синтез алюминатов железа и новой модификации оксида алюминия при ударе взрывчатых веществ // Стекло и керамика. — 2007. — № 12. — С. 15–22.
10. Аринина С. В., Козак Г. Д. Исследование физико-химических свойств и сравнительной чувствительности энергетических материалов к тепловому воздействию // Вопросы надежности и безопасности технологических процессов. — М.: Изд. центр РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2006. — С. 107–119.
11. Орлова Е. Ю., Орлова Н. А., Жилин В. Ф., Збарский В. Ф., Шутов Г. М., Витковская Л. И. Октоген — термостойкое взрывчатое вещество. — М.: Наука, 1975.
12. Belov G. V. Thermodynamic analysis of combustion products at high pressure and temperature // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 1998. — V. 23, N 2. — P. 86–89.
13. Цвигунов А. Н., Жуков И. С., Козак Г. Д., Райкова В. М. Синтез новых модификаций оксида алюминия при ударе по смеси октоген — гидрид алюминия // Стекло и керамика. — 2009. — № 6. — С. 24–25.

*Поступила в редакцию 7/X 2009 г.,
в окончательном варианте — 16/III 2010 г.*
