

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVII

№ 10

Москва
2023

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVII,
У78 № 10 (272). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2023. – 113 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XIX Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2023», XXXVII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2023», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

Специальная химия, пожарная и промышленная безопасность (технологии и материалы специального и двойного назначения, пожаро- и взрывобезопасность)

Гулаков М.Ю., Бунина А.А., Аверьянов А.А., Денисюк А.П. Различные железосодержащие катализаторы горения для составов на основе нитрата аммония.....	6
Винокуров Д.А., Сидорова П.Г., Сизов В.А. Влияние ацетилацетоната железа на скорость горения низкокалорийного баллиститного топлива.....	10
Готфрид С.Д., Ярмизина М.В., Белан Д.В., Михалёв Д.Б. Влияние конструктивных особенностей средств инициирования на условия воспламенения замедлителя	13
Иванова М.В., Белан Д.В., Ярмизина М.В., Готфрид С.Д., Михалёв Д.Б., Кондратьев С.А. Влияние конструктивных особенностей замедлителя на точность времени задержки передачи огневого импульса в средствах инициирования	17
Степанова Е.Р., Сизов В.А., Лямкин Д.И., Лунев А.А. Разработка высоконаполненных полиолефиновых композиций на основе линейного полиэтилена низкой плотности.....	20
Мурадов Р.А., Ильичева Н.Н., Степанова Е.Р. Физико-химические свойства пластифицированных нитроглицерином политриазолов	22
Сидорова П.Г., Сизов В.А. Влияние салицилата железа с модифицированными углеродными материалами на скорость горения низкокалорийного баллиститного топлива	26
Гулаков М.Ю., Ткачев К.А., Тарасова С.Э., Денисюк А.П. Влияние углеродных нанотрубок на профиль волны горения модельного состава на основе перхлората аммония.....	29
Черникова И.В., Доценко В.Д., Сизов В.А. Влияние различных соединений меди на закономерности горения двухосновного пороха	32
Доценко В.Д., Шелгачев Г.А., Сизов В.А., Денисюк А.П. Закономерности горения энергонасыщенных мономеров и олигомера на их основе	35
Залеская Е.А., Рудаков Г.Ф. Синтез новых (3,3-динитроазетидин-1-ил)-1,2,4,5-тетразинов.....	39

Костин Н.А., Костин Д.А., Юдин Н.В. Скрининг новых бимолекулярных кристаллов методами ИК-спектроскопии	43
Кузнецова А.Е., Нгуен К.Т., Рудаков Г.Ф., Синдицкий В.П. Синтез и свойства 3-азидо-6-алкокси-1,2,4,5-тетразинов.....	46
Манахова Е.С., Чепурной А.О., Колесов В.И., Синдицкий В.П., Вацадзе И.А., Далингер И.Л. Определение термохимических характеристик и скорости горения 4-диазо-3,5-динитропиразола	50
Мельникова Л.Я., Синдицкий В.П., Смирнова А.Д, Юдин Н.В., Коннов А.А. Особенности термического разложения соединений, содержащих азо- и азокси- группы	52
Некрутенко Р.Е., Юдин Н.В. Использование метана и неона при детектировании ароматических нитросоединений методом хромато-масс-спектрометрии в режиме отрицательной химической ионизации	56
Юрков А.В., Левшенков А.И. Методика определения детонационной способности энергонасыщенных материалов в зарядах пониженной плотности	59
Бедило Н.М., Давидова А.А., Колесова В.Ю., Мельников Н.О. Термический анализ древесины, пропитанной препаратом на основе борной кислоты и моноэтаноламина	62
Григорова В.В., Мосолов А.С., Акинин Н.И. Разработка алгоритма определения достаточности технических средств и мер по обнаружению аварийных ситуаций	65
Дмитриев Н.В., Акинин Н.И. Влияние оксида меди (II) на чувствительность к удару окфола-3,5.....	70
Колесова В.Ю., Бедило Н.М., Мельников Н.О. Термоанализ древесины, пропитанной диаммонийфосфатом и карбамидом	72
Лукашова Д.Н., Райкова В.М., Акинин Н.И. Расчетные методы прогнозирования температуры вспышки по давлению насыщенного пара углеводородов и их смесей	76
Солодухин Е.С., Шушпанов А.Н., Дмитриев Н.В. Игданит как реперная точка для новых модельных систем аммиачная селитра/биодизель	80
Стеценко И.А., Акинин Н.И. К вопросу об оценке пожарного риска химической лаборатории с применением программного продукта Fenix+	83
Степанов М.Е., Султанов Е.В., Булушев Д.А., Мельников Н.О., Панфилов С.Ю. О разработке способа утилизации полуфабрикатов промышленных эмульсионных взрывчатых веществ	86

Пасхина Д.А., Фрикель М.Д., Аносова Е.Б., Сандалов В.М. Применение программного продукта PyroSim для оценки динамики распространения опасных факторов при использовании зонной модели пожара.....	90
Гаджиев Г.Г., Чаплыгин А.Е. Чувствительность к удару нитропроизводных анизола	93
Чукарева А.А., Михеев Д.И. Сравнительная оценка методик расчета выбросов загрязняющих веществ стационарными источниками добывающей промышленности.....	96
Шинкарев Н.А., Шушпанов А.Н., Аносова Е.Б. Оценка энергии активации процесса термоллиза на примере анионного красителя	100
Махалова Д.М., Миловидов П.Д., Васин А.Я. О механизме термического разложения субстанции лекарственного препарата терафтал.....	102
Райкова В.М., Акинин Н.И. К 90-летию со дня рождения Бориса Николаевича Кондрикова.....	105
Калякин С.А., Лабинский К.Н., Купенко И.В., Грицаенко А.Ю., Пирогов С.О., Головченко Е.А. Исследование электромагнитного излучения радикалов в зоне воспламенения гибридных смесей воздуха, метана и угольной пыли.....	109

УДК 662.311.11

Гулаков М.Ю., Бунина А.А., Аверьянов А.А., Денисюк А.П.

Различные железосодержащие катализаторы горения для составов на основе нитрата аммония

Гулаков Михаил Юрьевич – аспирант 4 года, ведущий инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; gulakov.m.i@muctr.ru;

Бунина Анна Алексеевна – студентка 5 курса кафедры химии и химической технологии высокомолекулярных соединений;

Аверьянов Артем Андреевич – лаборант кафедры химии и химической технологии высокомолекулярных соединений;

Денисюк Анатолий Петрович – доктор технических наук, профессор кафедры химии и химической технологии высокомолекулярных соединений;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д.20.

Изучено влияние различных соединений железа (1,1-диэтилферроцен, салицилат железа, оксид железа) на скорость горения образцов на основе нитрата аммония на инертном и активном связующем, имеющие различные температуры горения (1283 К и 2474 К, соответственно). Катализаторы использовали в индивидуальном виде и совместно с углеродными нанотрубками, которые усиливают действия катализаторов. Для образца на активном связующем более эффективен салицилат железа в сочетании с углеродными нанотрубками; для образца на инертном связующем - 1,1-диэтилферроцен и углеродные нанотрубки.

Ключевые слова: топливо на основе нитрата аммония, скорость горения, катализ горения, железные катализаторы горения

Iron burning rate catalysts for propellants based on ammonium nitrate

Gulakov M.Yu., Bunina A.A., Averyanov A.A., Denisjuk A.P.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

In work studied the effect of iron compounds: 1,1-diethylferrocene, iron salicylate, iron oxide – on the combustion rate of propellants based on ammonium nitrate on an inert and active binder. The catalysts were used individually and together with carbon nanotubes. It is shown that nanotubes enhance the actions of catalysts. For propellants on an active binder, iron salicylate and carbon nanotubes are more effective; for propellants on an inert binder, 1,1-diethylferrocene and carbon nanotubes are more effective.

Key words: burning rate, combustion catalysts, propellant contains ammonium nitrate, iron catalysts

Разработка топлив и порохов для гражданских целей на основе нитрата аммония (НА) является перспективной, так как в продуктах его горения не содержатся вредные вещества, и он имеет широкую сырьевую базу. В работах [1-3] показано, что эффективными катализаторами горения топлив на основе активного связующего с 70% НА являются соли никеля в сочетании с бихроматом калия и сажей. Они позволяют увеличивать скорость горения при давлении 2 МПа до 7 раз и снижать параметр v в законе горения ($u=Vr^v$) от 0,92 до ~0,4 в широком диапазоне давления. Затем было показано [3], что замена сажи на углеродные нанотрубки, приводит к усилению действия катализаторов, например, при давлении 2 МПа скорость увеличивается в 9 раз, а параметр v снижается в 2 раза. При использовании БХК и салицилата никеля в продуктах горения содержатся токсичные вещества (соединения хрома и никеля). В работе [4] показано, что для указанных составов является эффективным салицилат железа, а в работе [5] показаны пути уменьшения чувствительности к удару с этим катализатором. Однако, не выяснены каталитические возможности железосодержащих веществ, которые могут быть эффективны. Кроме того, в [4,5] исследования проводились на композиции с повышенной

энергетикой (температура горения 2474 К при 4 МПа), которые нельзя использовать для различных газогенераторов ($T_r = 1400$ К [6]). В этом плане, целесообразно использовать топлива на инертном связующем. Таким образом, целью данной работы явилось изучить влияние железосодержащих катализаторов на скорость горения топлив на основе нитрата аммония с различной температурой горения.

В качестве базовых образцов использовали 2 композиции. Образец №1 (при 4 МПа $T_r = 2474$ К, $\alpha = 0,89$) на основе 10,5% нитроцеллюлозы, пластифицированной 12,3% динитрата диэтиленгликоля, 4,4% динитротолуола и 2%дибутилфталата, 70% нитрата аммония и 2,6% технологических добавок. Образец №2 ($T_r = 1283$ К, $\alpha = 0,54$), состоящее из 74% нитрата аммония, 10,4% поливинилбутирала, пластифицированного 13,6% дибутилфталата, 1,4% фторопласта-4 и 0,6% технологических добавок. В качестве катализаторов использовали соли железа: салицилат железа (СЖ), 1,1-диэтилферроцен (ДЭФ), Fe_2O_3 ($S_{уд} = 67$ м²/г) – в индивидуальном виде и в сочетании с углеродными нанотрубками (УНТ) марки Таунит-М. Образцы топлив изготавливались с помощью вальцевания и проходного прессования.

Скорость горения измерялась в приборе постоянного давления методом угловых точек на образцах цилиндрической формы диаметром 6 мм и длиной 15-20 мм. Эффективность действия катализаторов оценивалась параметром $Z=U_k/U_0$, где U_k и U_0 – скорости горения катализированного образца и образца без катализатора, а также влиянием на коэффициент ν в законе скорости горения $U=Br^\nu$.

В начале изучено горение базовых образцов. Результаты представлены на рис.1.

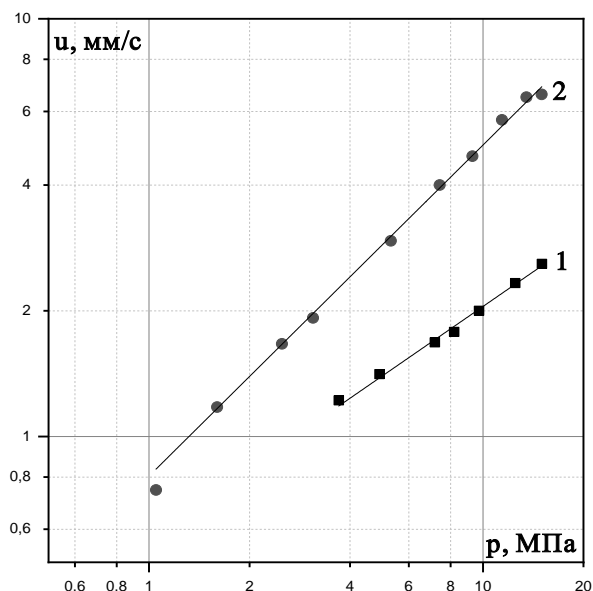


Рис.1. Зависимость скорости горения от давления для: 1 – образец 2; 2 – образец 1

Горение образца № 2 отличается от образца №1: низкотемпературный образец начинает гореть с давления $P=3,8$ МПа, а образец 1 – с 1МПа. Скорость горения низкая 1,2 мм/с при 4 МПа (скорость горения топлива №1 равна 2,8 мм/с при таком же давлении), при этом значение ν существенно ниже (0,56 против 0,92).

Влияние катализаторов горения в индивидуальном виде и совместно с УНТ представлено на рис. 2-5 и в таблице 1.

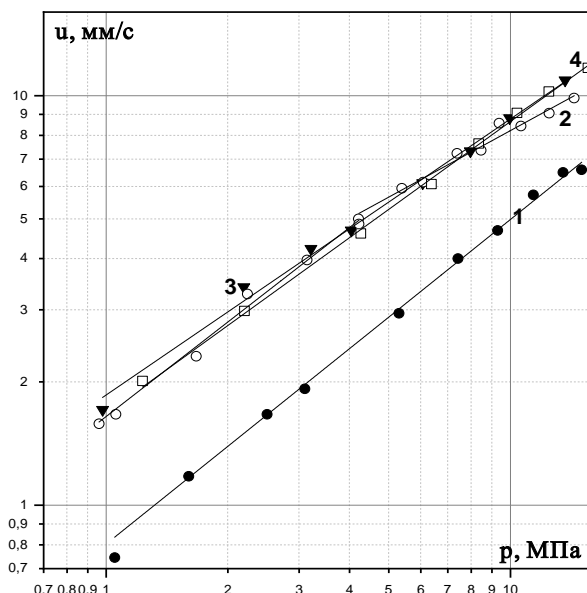


Рис. 2. Влияние катализаторов на скорость горения в индивидуальном виде: 1 – без катализаторов; 2 – 3% СЖ; 3 – 3% Fe₂O₃; 4 – 3% ДАФ-2

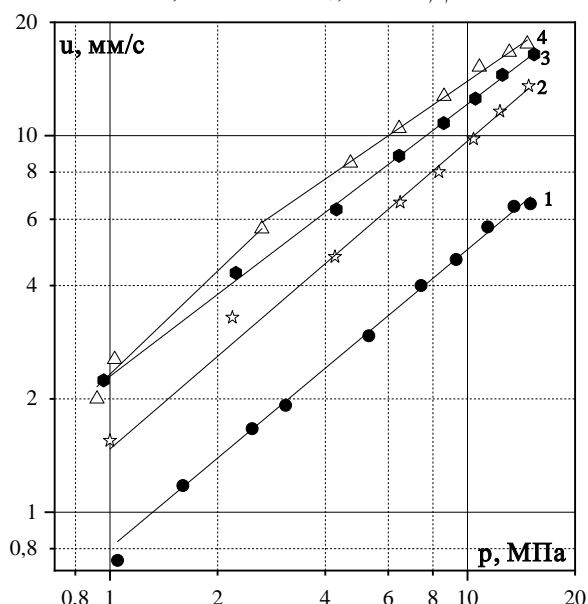


Рис. 3. Влияние катализаторов на скорость горения совместно с 1% УНТ: 1 – без катализаторов; 2 – 3% Fe₂O₃; 3 – 3% ДАФ-2; 4 – 3% СЖ

Таблица 1. Влияние катализаторов на скорость горения образцы №1

Добавка	Закон скорости горения $u = Br^\nu$			u_2 , мм/с	Z_2	u_{10} , мм/с	Z_{10}
	B	ν	Δp , МПа				
Без добавок	0,77	0,92	1-15	1,5	-	6,4	-
3%СЖ	1,71	0,73	0,9-4	2,8	1,9	8,2	1,3
	2,28	0,55	4-15				
3%Fe ₂ O ₃	1,86	0,67	1-12	3,0	2,0	8,7	1,4
3%ДЭФ	1,68	0,71	1-15	2,8	1,9	8,7	1,4
3%Fe ₂ O ₃ +1%УНТ	1,47	0,82	1-15	2,6	1,8	9,7	1,5
3%СЖ+1%УНТ	2,30	0,91	1-3	4,3	2,9	13,8	2,2
	3,10	0,65	3-15				
3%ДЭФ+1%УНТ	2,30	0,72	0,9-15	3,8	2,6	12,1	1,9

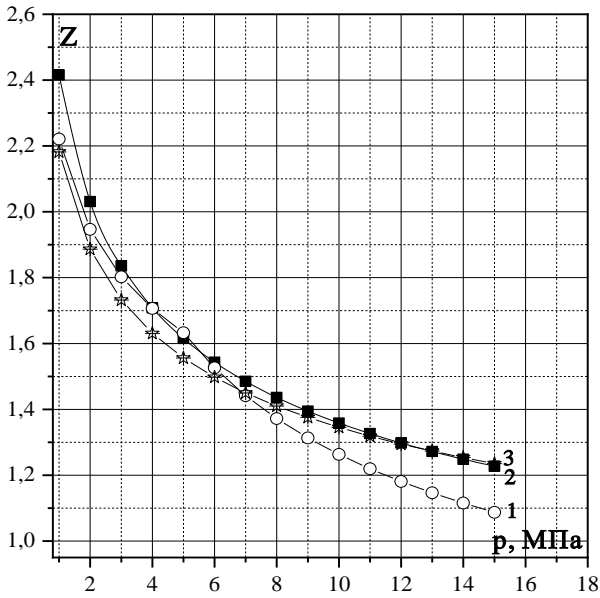


Рис. 4. Эффективность действия 3% катализаторов от давления: 1 – СЖ; 2 – Fe₂O₃; 3 – ДЭФ

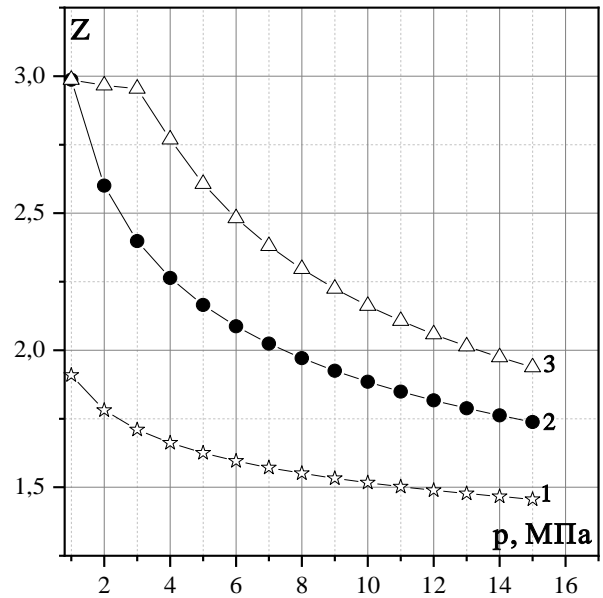


Рис. 5. Эффективность действия 3% катализатора от давления совместно с 1%УНТ: 1 – Fe₂O₃; 2 – ДЭФ; 3 – СЖ

Как видно из полученных данных, в индивидуальном виде железные катализаторы в количестве 3% показывают одинаковую эффективность (рис.1): при 2 МПа параметр $Z=1,9-2$. Однако, влияние салицилата железа с ростом давления снижается сильнее остальных, что приводит к более значительному снижению ν от 0,92 до 0,55. Одинаковая эффективность катализаторов говорит о том, что из салицилата и ферроцена образуется высокодисперсный оксид железа [7].

При добавлении к катализаторам 1% УНТ картина несколько изменяется (рис.2). Нанотрубки несколько снижают действие оксида железа: при давлении 2 МПа $Z=1,8$, в то время как без УНТ $Z=2$, также они повышают зависимость скорости горения от давления. В остальных случаях, УНТ усиливают влияние катализаторов, причем сильнее всего действие салицилата железа ($Z=2,9$). Возможно, это может быть связано с тем, что СЖ более эффективное горючее, чем ферроцен.

Во второй серии опытов изучено влияние катализаторов на скорость горения образца №2. Результаты представлены на рис.6-8 и в таблице 2.

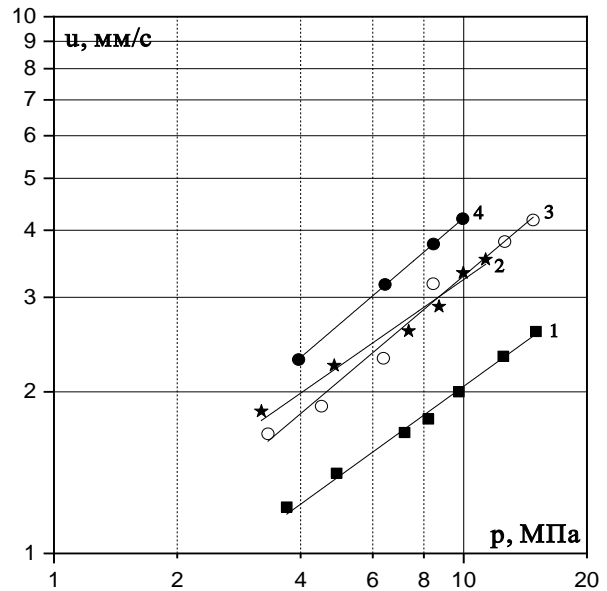


Рис.6. Зависимость скорости горения от давления для образца №2 с катализаторами в индивидуальном виде: 1 – без добавок; 2 – 2%СЖ; 3 – 2% Fe₂O₃; 4 – 2% ДЭФ

Таблица 2. Влияние катализаторов на скорость горения образца №2

Добавка	Закон скорости горения $u = Bp^\nu$			u_4 , мм/с	Z_4	u_{10} , мм/с	Z_{10}
	B	ν	Δp , МПа				
Базовый состав	0,57	0,56	3,8-15	1,2	-	2,1	-
2%СЖ	0,95	0,53	3-12	2,0	1,7	3,2	1,5
2%ДЭФ	0,94	0,65	4-10	2,3	1,9	4,2	2,0
2%Fe ₂ O ₃	0,75	0,64	3-15	1,8	1,5	3,3	1,6
2%СЖ+1%УНТ	0,99	0,71	2-10	2,7	2,3	5,1	2,4
2%ДЭФ+1%УНТ	1,33	0,61	1-12	3,1	2,6	5,4	2,6
2%Fe ₂ O ₃ +1%УНТ	1,29	0,61	3-15	3,0	2,5	5,3	2,5

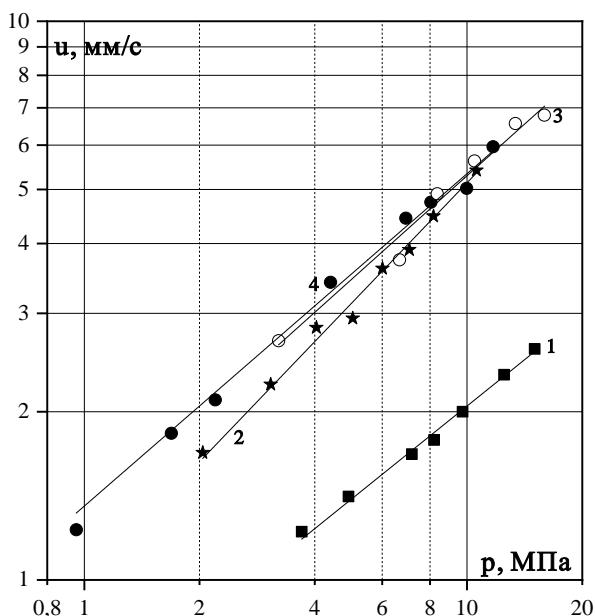


Рис.7. Зависимость скорости горения от давления для образца №2 с катализаторами совместно с 1% УНТ: 1 – без добавок; 2 – 2%СЖ; 3 – 2% Fe₂O₃; 4 – 2% ДЭФ

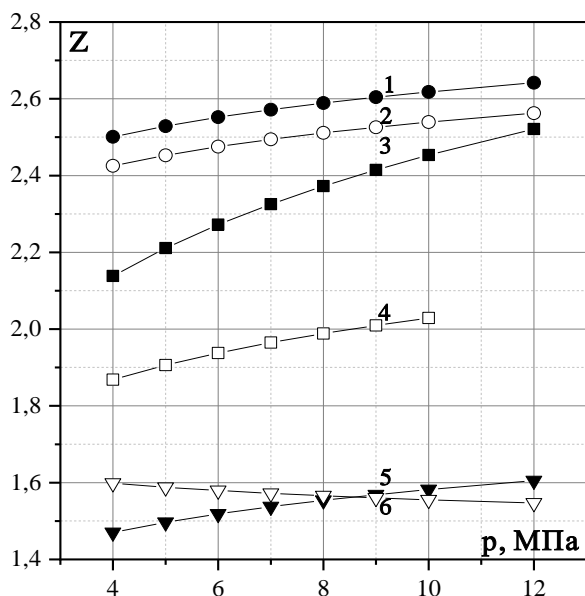


Рис.8. Эффективность действия 2% катализаторов от давления в индивидуальном виде и совместно с 1%УНТ: 1 – ДЭФ+УНТ; 2 – Fe₂O₃+УНТ; 3 – СЖ+УНТ; 4 – ДЭФ; 5 – Fe₂O₃; 6 – СЖ

Как видно из таблицы 2, влияние катализаторов в индивидуальном виде невелико: при 4 МПа скорость

горения максимально увеличивается в 1,7 раза (ДЭФ), при этом ферроцен и оксид железа несколько повышают значение ν от 0,56 до 0,65. Углеродные нанотрубки (рис.8) усиливают действие каждого катализатора, в отличие от образца №1, скорость горения увеличивается в 2,3-2,5 раз. В случае салицилата железа УНТ несколько усиливают зависимость скорости горения от давления (ν изменяется от 0,53 до 0,71), для ДЭФ и Fe₂O₃ незначительно она снижается (до 0,61).

Таким образом, полученные результаты показали, что для образца на активном связующем наиболее эффективным катализатором является салицилат железа совместно с УНТ ($Z_2 = 3$; $\nu = 0,65$); для образца на инертном связующем – 1,1-диэтилферроцен и УНТ ($Z_4=3,1$; $\nu=0,61$). В дальнейшем целесообразно провести поиск более эффективных катализаторов для низкотемпературного топлива.

Список литературы

1. Денисюк А. П., Тве Е Зо, Чжан Хуэй Кунь. Горение энергетических композиций на основе активных связующих с нитратом аммония различной дисперсности // Вестник Казанского технологического ун-та, 2007. Т. 3-4. С. 142–147.
2. Денисюк А. П., Тве Е Зо, Черных С. В. Использование нитрата аммония в баллистических порохах // Химическая промышленность сегодня. – 2007. – Т. 5. – С. 39–43.
3. Денисюк А.П., Гулаков М.Ю., Сизов В.А. и др. Влияние катализаторов на скорость горения топлив на активном связующем с нитратом аммония // Горение и взрыв. — 2020. — Т. 13, № 4. — С. 114-119.
4. Аверьянов А.А., Гулаков М.Ю., Денисюк А.П. Экологический катализатор горения для топлив на основе нитрата аммония // Успехи химии и химической технологии. – 2022. – Т.36 №10. – С.108-111.
5. Гулаков М.Ю., Аверьянов А.А., Денисюк А.П. Регулирование комплекса свойств топлива на основе нитрата аммония // Химическая промышленность сегодня. – 2022. – №4. – С. 28-35.
6. Шишков А.А., Румянцев Б.В. Газогенераторы ракетных систем. М.: Машиностроение, 1981. – 152 с.
7. Синдицкий В.П., Черный А.Н., Марченков Д.А. Механизм катализа горения производными ферроцена.2. Горение топлив на основе перхлората аммония с производными ферроцена // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т.50, №2. – С.40-50.

УДК 662.352:662.311.11

Винокуров Д.А., Сидорова П.Г., Сизов В.А.

Влияние ацетилацетоната железа на скорость горения низкокалорийного баллиститного топлива

Винокуров Данила Андреевич – студент 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; danila.vinokurov.00@mail.ru

Сидорова Полина Геннадьевна – аспирант 1 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Сизов Владимир Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

В статье рассмотрено влияние ацетилацетоната железа на скорость горения модельного низкокалорийного баллиститного топлива в индивидуальном виде и в сочетании с углеродными материалами. В индивидуальном виде ацетилацетонат железа не оказывает каталитического влияния на параметры горения. Из исследованных углеродных материалов наибольшее влияние на эффективность действия ацетилацетоната железа оказывают углеродные нанотрубки. Температуры вспышки для всех составов при введении модификатора горения снижается. На энергию активации модификатор горения оказывает влияние только в сочетании с УНТ.

Ключевые слова: катализ горения, малотоксичные модификаторы горения, углеродные наноматериалы, ацетилацетонат железа, баллиститные твердые ракетные топлива.

Iron acetylacetonate influence on combustion catalysis on low-calorie double-based propellant

Vinokurov. D.A.¹, Sidorova P.G.¹, Sizov V.A.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the effect of iron acetylacetonate on the burning rate of model low-calorie double-based propellant as individual and in combination with carbon materials. As an individual form of iron acetylacetonate does not have a catalytic effect on burning rate. The greatest effect on iron acetylacetonate is exerted by CNT's. The flash point decreases with the introduction of a burning rate modifier for all combinations. The combustion modifier affects the activation energy only in combination with CNT's.

Keywords: burning rate modifiers, low toxicity, carbon nanomaterials combustion catalysis, iron acetylacetonate, double-base propellant.

Введение

Актуальной задачей является изучение зависимости скорости горения баллиститных топлив от давления и начальной температуры. Данная зависимость описывается законом горения $U = Vr^v$, где

U – линейная скорость горения; r – давление; V – коэффициент скорости горения топлива, v – показатель зависимости скорости горения от давления. Для снижения зависимости скорости горения от давления и регулирования скорости горения в широком интервале давления применяют модификаторы горения [1], в качестве которых применяют оксиды или органические соли переходных металлов, таких как медь, свинец, никель [2, 3]. Такие катализаторы обладают большим токсичным воздействием на окружающую среду [4, 5]. Поэтому поиск альтернативных экологически чистых модификаторов стоит особенно остро.

Действие модификаторов горения для топлив различной калорийности отличается. Чем выше калорийность топлива, тем меньше каталитический эффект [6]. Для увеличения скорости горения и снижения v , а также сохранения эффективности действия модификаторов на баллиститные топлива вводятся углеродные материалы, такие как сажа или

углеродные нанотрубки (УНТ), способствующие образованию углеродного каркаса на поверхности горения [7, 8]. Эффективность действия модификаторов зависит от степени покрытия поверхности горения сажистым каркасом, на узлах которого задерживаются частицы модификатора, увеличивающие долю тепловыделения в результате реакций в газовой зоне. При использовании углеродных нанотрубок степень влияния на скорость горения значительно выше, чем при использовании сажи: во-первых, на поверхности горения образуется многослойный каркас с более развитой структурой [9], и, во-вторых, УНТ обладают очень высокой теплопроводностью [10], что способствует более эффективной передаче тепла в к-фазу.

В качестве модификаторов органических солей экологически чистых металлов применяют нерастворимые и малорастворимые соли, обладающие небольшим органическим хвостом: ацетилацетонаты, оксалаты [11,12].

Цель данной работы – оценить возможность использования в качестве модификаторов горения соединений железа, которые можно рассматривать в качестве малотоксичных, на примере ацетилацетоната. Представляет интерес изучить их влияние на параметры горения топлив, как в

индивидуальном виде, так и в совокупности с различными углеродными материалами.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на низкокалорийном модельном баллиститном топливе, состав которого приведен в таблице 1. Ацетилацетонат железа (АцЖ) представляет собой темно-коричневый порошок - чистота 95,0%, $\rho_{20} = 1,73 \text{ г/см}^3$, $T_{пл} = 52^\circ\text{C}$. В качестве углеродных материалов использовались сажа марки УМ-76 (далее С) и углеродные нанотрубки «Таунит-МД» (УНТ) производства ООО «Нанотехцентр». Для проведения эксперимента использовали образцы топлива в форме цилиндров диаметром 7 мм и высотой ~15 мм, бронированные по боковой поверхности. Образцы сжигали в приборе постоянного давления (ППД) в атмосфере азота. В процессе горения производилась регистрация изменения давления от времени. Точность определения скорости горения $\pm 2\%$. Эффективность действия добавок оценивали величиной $Z = U_{доб}/U_0$, где $U_{доб}$ и U_0 – скорость горения топлива с добавками и без них, соответственно.

В первой серии опытов рассматривается влияние 3% ацетилацетоната железа (АцЖ) в сочетании с 1,5% углеродных материалов на скорость горения топлива (рис.1, табл. 2).

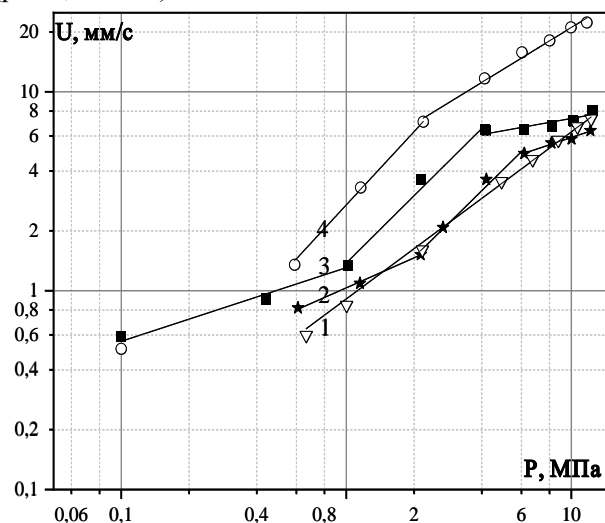


Рис. 1. Влияние 1,5% углеродных наноматериалов и 3% ацетилацетоната железа на скорость горения модельного топлива: 1 – без добавок; 2 – АцЖ; 3 – АцЖ + С; 4 – АцЖ + УНТ.

Таблица 1 - Компонентный состав модельного топлива

Содержание компонента, %						$Q_{ж}, \text{кДж/кг}$
НЦ	НГЦ	ДНТ	ДБФ	Централит №2	Индустриальное масло	
57	18	16	6	2	1	2520

Таблица 2. Влияние ацетилацетоната железа на скорость горения топлива

Добавка	Закон скорости горения $U=Vr^v$ ($\Delta p = 0,5-12 \text{ МПа}$)		$U_2, \text{мм/с}$	Z_2	$U_{10}, \text{мм/с}$	Z_{10}
	V	v				
Без добавок	0,91	0,84	1,6	-	6,3	-
3% АцЖ	1,03	0,50 (0,6-2)	1,5	0,9	5,9	0,9
	0,76	1,03 (2-6)				
	2,46	0,38 (6-12)				
3% АцЖ+1,5% С	1,33	0,46 (0,5-1)	3,1	1,9	7,3	1,2
	1,56	1,00 (1-4)				
	4,59	0,20 (4-12)				
3% АцЖ+1,5% УНТ	2,70	1,22 (0,6-2)	6,3	3,9	20,5	3,3
	4,70	0,64 (2-12)				

В индивидуальном виде ацетилацетонат железа практически не оказывает влияния на параметры горения низкокалорийного модельного топлива (рис. 2), при этом наблюдается аномальная зависимость скорости горения от давления ($v = 1,03$) в интервале от 2 до 6 МПа. При добавлении углеродных материалов эффективность действия модификатора возрастает, участок с аномальной зависимостью v сохраняется, но сдвигается в область более низкого давления (до 4 МПа в сочетании с сажой, до 2 МПа – с УНТ). При вводе сажи скорость горения возрастает в 1,9 и 1,2 раза при 2 и 10 МПа, соответственно. От 4 МПа для данного состава v снижается от 0,84 (для модельного топлива) до 0,20. Добавление УНТ приводит к гораздо большему увеличению скорости горения – в 3,9 и 3,3 раза при 2 и 10 МПа. В сочетании ацетилацетоната железа и УНТ при давлении выше 2 МПа, показатель v снижается до 0,64.

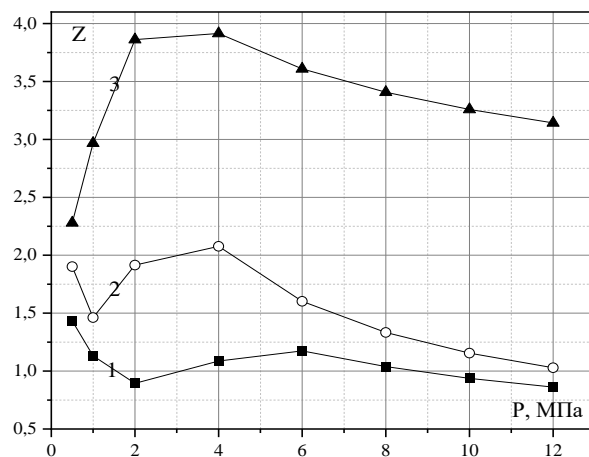


Рис. 2. Влияние углеродных наноматериалов на эффективность действия 3% ацетилацетоната железа: 1 – без углеродных наноматериалов; 2 – 1,5% С; 3 – 1,5% УНТ

Для ацетилацетоната железа в сочетании с углеродными материалами была изучена чувствительность к тепловому воздействию – температура вспышки ($T_{всп}$) и время задержки до вспышки (рис. 3).

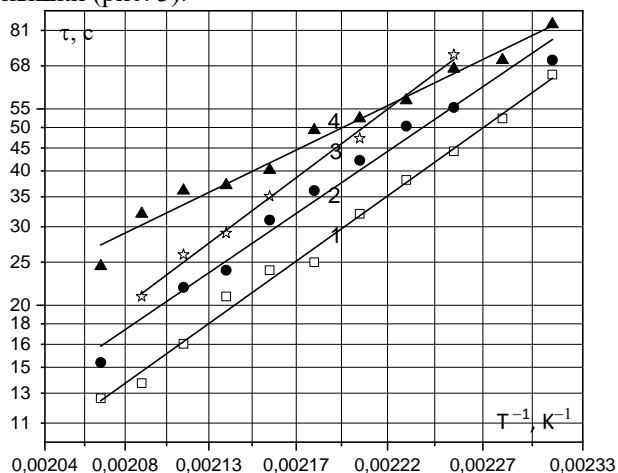


Рис. 3. Зависимость времени задержки вспышки от обратной температуры для модельного топлива с модификаторами: 1 – 3% АцЖ; 2 – 3% АцЖ + 1,5% С; 3 – без добавок; 4 – 3% АцЖ + 1,5% УНТ

Таблица 3 – Действие 3% АцЖ в сочетании с различными углеродными материалами на параметры тепловой чувствительности

Добавка	$T_{всп}$, °С	E_a , кДж/моль
Без добавок	180	59,9
3% АцЖ	173	57,3
3% АцЖ + 1,5% С	166	54,3
3% АцЖ + 1,5% УНТ	167	38,8

Ацетилацетонат железа в индивидуальном виде снижает температуру вспышки на 7 градусов. Действие углеродных материалов на температуру вспышки одинаково – $T_{всп}$ снижается до 166-167°C. АцЖ в индивидуальном виде и в сочетании с сажей не оказывают влияния на энергию активации вспышки, в сочетании с УНТ энергия активации снизилась от 60 до 39 кДж/моль, что может указывать на ускорение реакций УНТ окисления продуктов распада нитроэфиров.

Заключение

Установлено, что ацетилацетонат железа в индивидуальном виде не оказывает каталитического действия на горение низкокалорийного топлива. Добавление углеродных материалов позволяет повысить его эффективность. Замена сажи на УНТ позволяет повысить эффективность действия АцЖ. Использование ацетилацетоната железа как индивидуально, так и с углеродными материалами снижает температуру вспышки модельного топлива, но она остается достаточно высокой для обеспечения безопасной переработки изделий. Таким образом, ацетилацетонат железа в комбинации с углеродными материалами может рассматриваться как

малотоксичная альтернатива штатным модификаторам горения.

Список литературы

1. Андреев К.К. Теория взрывчатых веществ / К.К. Андреев, А.Ф. Беляев. – Москва: Оборонгиз, 1960. – 597 с.
2. Особенности катализа горения баллиститного пороха в различных условиях / Д. В. Зиновьев, Ньен Чан Аунг, А.П. Денисюк, Л.А. Демидова // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т. XXI, №5. – С. 16-20.
3. Денисюк А.П. Влияние катализаторов на горение и термический распад низкокалорийного пороха / А.П. Денисюк, Ю.С. Березин, В.А. Сизов // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. XXX, № 8. – С. 12-14.
4. Гигиенический норматив «Предельной концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны» от 13 февраля 2018 г. ГН 2.2.5.3532-1.
5. СанПиН «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» от 01 марта 2021 г. № 1.2.3685-21.
6. Влияние различных катализаторов на горение порохов различной калорийности / А.П. Денисюк, Л.А. Демидова, Н.Н. Синяевский, Ньен Чан Аунг // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. XXII, № 4. – С. 56-61.
7. Роль сажи при горении баллиститных порохов со свинецсодержащими катализаторами / А.П. Денисюк, А.Д. Марголин, Н.П. Токарев [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1977. – Т. 13, № 4. – С. 576-584.
8. Урядникова, В.С. Влияние комбинированного катализатора на температурный профиль в волне горения высококалорийного пороха / В.С. Урядникова, В.А. Сизов, А.П. Денисюк // Успехи в химии и химической технологи. – 2019. – Т. XXXIII, № 9. – С. 96-98.
9. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности катализа горения пороха / А.П. Денисюк, Ю.М. Милёхин, Л.А. Демидова, В.А. Сизов // Доклады Академии Наук. – 2018. – Т. 483, № 6. – С. 632-634.
10. Chemically driven carbon-nanotube-guided thermopower waves / W. Choi, S. Hong, J. Abrahamson [orr et al.] // Nature Mater. – 2010. – Vol. 9, № 5. – P. 423-429.
11. Pundlik, S. M. Influence of cobalt salts of organic acids on burning rate behaviour of double base propellants / S. M. Pundlik, Haridwar Singh // Indian Journal of Chemical Technology. – 1994. – № 1. – P. 271-274.
12. Попков В.А. Влияние ацетилацетонатов и бензоатов металлов на скорость горения высокоэнергетических композитов на основе нитрата аммония / В.А. Попков // International journal of applied and fundamental research. – 2014. – № 11. – С. 354-358.

УДК 662.482.2; 662.311

Готфрид С.Д., Ярмизина М.В., Белан Д.В., Михалёв Д.Б.

Влияние конструктивных особенностей средств инициирования на условия воспламенения замедлителя

Готфрид Софья Дмитриевна, инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, e-mail: sonyagotfrid@list.ru

Ярмизина Мария Владиславовна, выпускник кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; Белан Дмитрий Всеволодович, студент 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; Михалёв Дмитрий Борисович, старший преподаватель кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Разработана установка и отработана методика определения времени истечения пороховых газов и давления внутри корпуса детонатора замедленного действия. Определено влияние длины ударно-волновой трубки на максимальное давление, возникающее внутри корпуса детонатора и время истечения пороховых газов при длине трубки 2, 4 и 8 метров. Проведено определение влияния на вышеперечисленные параметры расстояния от торца втулки до торца замедлителя в диапазоне от 0,3 до 14 мм. Определено максимальное давление внутри детонатора и время истечения пороховых газов при температурах окружающей среды при -50 °C и +50 °C при длине ударно-волновой трубки 4 м.

Ключевые слова: детонатор, ударно-волновая трубка, максимальное давление, время истечения, замедлительный узел.

The influence design features initiation means ignition conditions of the moderator

Gotfrid S.D., Yarmizina M.V., Belan D.V., Mikhalev D.B.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

An installation has been developed and a method has been developed for determining the expiration time of powder gases and the pressure inside the body of a delayed-action detonator for the mining industry. The influence of the length of the shock-wave tube on the maximum pressure arising inside the detonator body and the expiration time of powder gases at a tube length of 2, 4 and 8 meters is determined. The influence of the distance from the end of the sleeve to the end of the moderator in the range from 0.3 to 14 mm on the above parameters was determined. The maximum pressure inside the detonator and the expiration time of powder gases at ambient temperatures at -50 C and +50 C with a shock-wave tube length of 4 m are determined.

Keywords: detonator, shock-wave tube, maximum pressure, expiration time, retarding unit.

Введение

В настоящее время в добывающей и горнорудной промышленности в качестве средств инициирования при проведении массовых подрывов все более широкое применение находит использование неэлектрических средства взрывания, состоящие из ударно-волновые трубки (УВТ) [1,2] и детонатора замедленного действия. Однако, замедлители, изготовленные по традиционной технологии глухого прессования, обладают рядом недостатков и не удовлетворяют по точности замедления современным требованиям. В связи с данным фактом ведется разработка замедлителей нового поколения на основе термопластичных композиций, перерабатываемых методом проходного прессования [3]. Данные композиции обладают рядом преимуществ: высокая однородность состава, высокая воспроизводимость баллистических характеристик, низкий критический диаметр горения, высокий уровень механических характеристик [4].

Для оценки возможности использования термопластичных композиций в качестве замедляющего узла необходимо решить целый ряд вопросов. В первую очередь необходимо изучение условий процесса воспламенения замедлителя при прохождении ударной волны от УВТ, а именно: определение максимального давления и времени

истечения пороховых газов из свободного объема детонатора.

Следовательно, в задачи исследования входило:

1. Разработка методики определения P_{\max} и времени истечения пороховых газов из корпуса детонатора;
2. Определение максимального давления, возникающего внутри детонатора в зависимости от длины УВТ;
3. Определение максимального давления, возникающего внутри детонатора от величины свободного объема внутри детонатора;
4. Времени истечения пороховых газов в зависимости от свободного объема в детонаторе;
5. Влияние температуры окружающей среды на максимальное давление и время истечения пороховых газов из детонатора при -50 °C и +50 °C.

Методическая часть

Объектами исследования были выбраны УВТ партии 6-224, снаряженные в полиэтиленовые втулки: черт. ИВШП 371.000.001-05 и гильзы чертеж ИВШП 370.001-02, материал АМг2.М 1,2В*131, ТУ 1-2-432-82В.

В работе была разработана методика определения P_{\max} и времени истечения пороховых газов из корпуса детонатора. Для моделирования процессов, происходящих внутри детонатора под действием ударной волны от УВТ была разработана лабораторная установка, схема которой представлена на рисунке 1, а на рисунке 2 представлен измерительный узел установки.

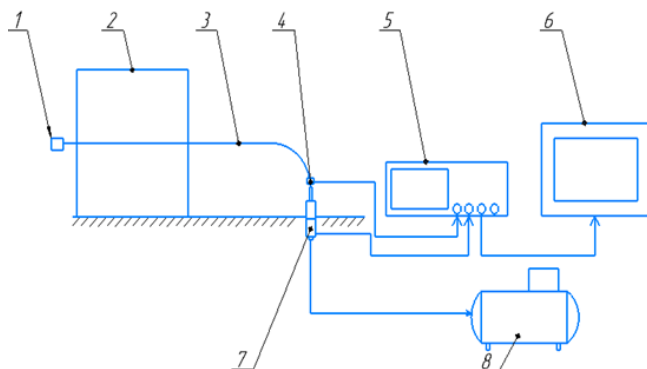


Рис.1. Схема установки для определения избыточного давления в детонаторе и времени истечения пороховых газов: 1 – пусковое устройство; 2 – компенсатор давления; 3 – УВТ; 4 – ИК-датчик; 5 – 4-х канальный цифровой осциллограф; 6 – ЭВМ; 7 – измерительный узел; 8 – компрессор.

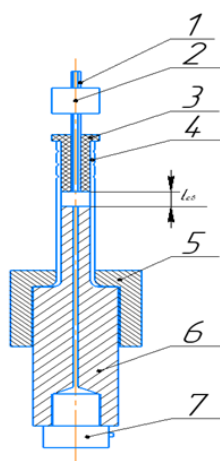


Рис.2. Схема измерительного узла: 1 – УВТ; 2 – ИК-датчик; 3 – втулка детонатора; 4 – гильза детонатора; 5 – накидная гайка; 6 – корпус измерительного узла; 7 – датчик избыточного давления

Измерения P_{\max} и $\tau_{\text{ИК}}$ проводились следующим образом: от штатной гильзы отрезалась заготовка заданной длины, рассчитанной по формуле: $30 \text{ мм} + L_{\text{св}}$ (30 мм – это постоянная данного измерительного узла), в которую вставлялась полиэтиленовая втулка и УВТ заданной длины, после чего производилось обжатие гильзы на ручном обжимном устройстве до диаметра обжатия 6,1 мм. Свободное проходное сечение УВТ в месте обжатия гильзы находилось в пределах 0,8 – 0,9 мм. После обжатия свободный торец гильзы развальцовывался и производилось измерение $L_{\text{св}}$. Результаты измерений заносились в рабочий журнал. После измерения $L_{\text{св}}$ гильза

одевалась на штырь корпуса измерительного узла 6 и притягивалась с помощью накидной гайки 5 (рисунок 2). На УВТ в упор к полиэтиленовой втулке закреплялся ИК-датчик. Расстояние между измерительным окном ИК-датчика и торцом полиэтиленовой втулки составляло 80 мм.

После закрепления гильза на корпусе измерительного узла проводилась проверка герметичности сборки, для этого свободный конец УВТ подключался к компрессору 8 (рисунок 1) и через УВТ подавалось давление, равное 0,8 МПа, после чего компрессор перекрывался и проверялась герметичность сборки по уровню давления в системе. Уровень давления в системе должен находиться на постоянном значении не менее 20 с. Следует отметить, что канал, проходящий от торца штыря корпус измерительного узла к датчику давления, заполнялся маслом, для исключения погрешность в определении свободного объема. После проверки герметичности УВТ отсоединяли от компрессора и устанавливали в пусковое устройство. Запуск УВТ производился от капсуля «жевело». Это связано с тем, что использование электрического пускового устройства негативным образом действует на измерительную аппаратуру и в значительной степени искажает результаты измерений. С целью снижения звукового воздействия на окружающую среду, пусковое устройство располагалось в компенсаторе давления 2 (рисунок 1).

По окончании подготовительных операций производился запуск УВТ и с помощью цифрового осциллографа фиксировались результаты эксперимента.

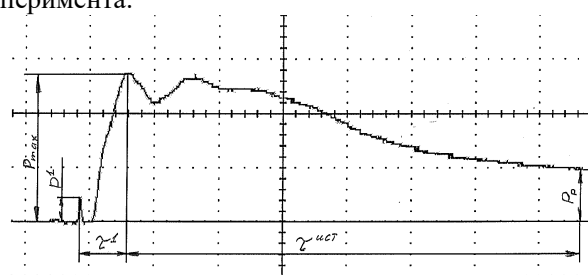


Рис.3. Осциллограмма избыточного давления

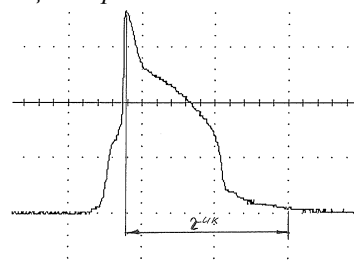


Рис.4. Осциллограмма ИК-датчика

В ходе обработки полученных осциллограмм (рисунок 3 и 4) определялись: P^1 – максимальное давление первого пика, P_{\max} – максимальное давление, P_p – равновесное давление, $\tau_{\text{ИК}}$ – время от максимального значения, до выхода показаний на исходный уровень значений по ИК-датчику, τ^1 – время от первого пика до P_{\max} , $\tau_{\text{ист}}$ – время от P_{\max} до $P_{\text{рав}}$.

Экспериментальная часть

В первой серии опытов определялось влияние на P_{\max} , $\tau_{\text{ист}}$, τ_1 и $\tau_{\text{ик}}$ в зависимости от длины УВТ и расстояния от торца полиэтиленовой втулки до торца штыря корпуса. Следует заметить, что 5 экспериментов во всей серии находился практически на одном уровне от значений 17 до 25 атм. Полученные зависимости представлены на рисунках 5, 6, 7.

Как видно из рисунка 5, увеличение $l_{\text{св}}$ от 0 до 14 мм приводит к значительному снижению максимального значения давления, развиваемого внутри корпуса детонатора, от 150 атм (при $l_{\text{св}}=0$ мм) до 40 – 55 атм (при $l_{\text{св}}=14$ мм). Длина УВТ не оказывает никакого влияния на P_{\max} , но следует отметить, что наблюдается повышенный разброс в значениях P_{\max} при длине УВТ равное 2 м.

Увеличение свободного объема внутри детонатора от 0 мм до 14 мм (рисунок 6), приводит к увеличению времени истечения пороховых газов

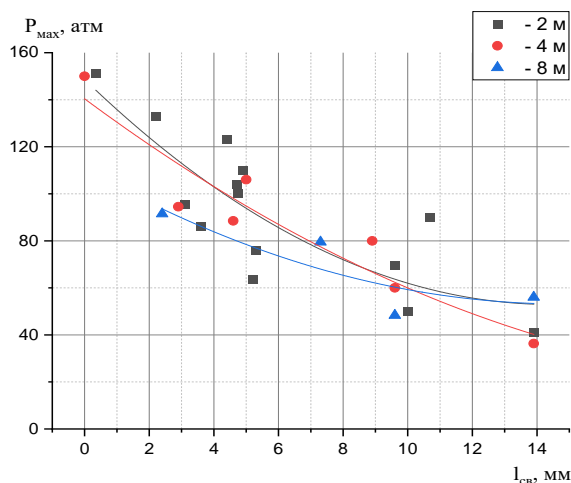


Рис. 5. Зависимость P_{\max} от $l_{\text{св}}$ при различной длине УВТ

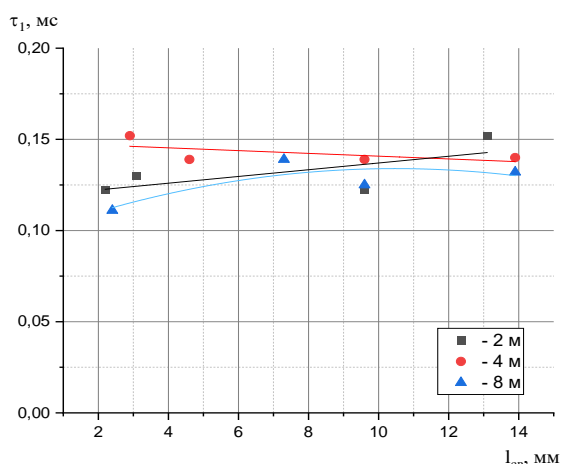


Рис. 7. Зависимость τ_1 от $l_{\text{св}}$ при различной длине УВТ

Следующим этапом исследования было определение влияния температуры окружающей среды на основные параметры: P_{\max} , τ_1 , $\tau_{\text{ист}}$, $\tau_{\text{ик}}$. Поскольку, как было установлено на первоначальной стадии исследований, стабильность получаемых

почти в 2 раза и составляет 6 мс при $l_{\text{св}}=14$ мм. При $l_{\text{св}}$ в диапазоне от 0 до 2 мм, наблюдается повышенный разброс значений по времени истечения пороховых газов. Кроме того, как и в предыдущем случае, при длине УВТ равной 2 м, также разброс значений $\tau_{\text{ист}}$ увеличен.

На время между первым пиком давления P_1 и P_{\max} (рисунок 7) ни свободный объем, ни длина УВТ никакого влияния не оказывают. Время между пиками во всей серии опытов составило 0,125 мс. Данный факт можно объяснить формой фронта ударной волны, формируемой в УВТ.

С увеличением свободного объема время истечения, фиксируемое по ИК-датчику (рисунок 8), снижается почти в 2,5 раза и достигает значения 1,0 мс, при $l_{\text{св}}=14$ мм не зависимо от длины УВТ. Можно предположить, что данный ИК-датчик фиксирует только прохождение высокотемпературных газов во фронте ударной вследствие его узкого диапазона чувствительности.

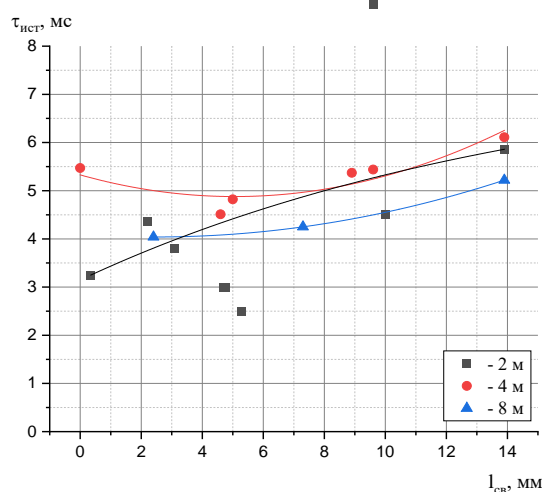


Рис. 6. Зависимость $\tau_{\text{ист}}$ от $l_{\text{св}}$ при различной длине УВТ

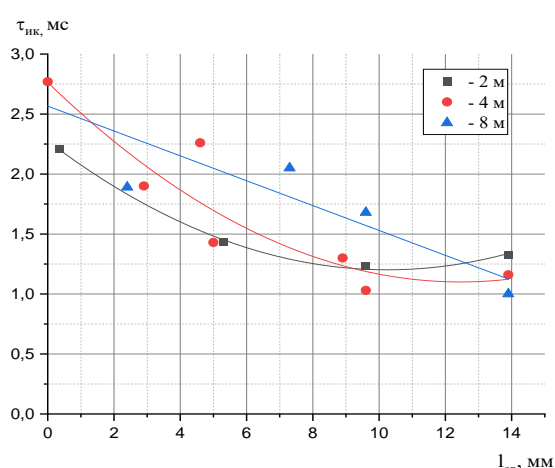


Рис. 8. Время истечения пороховых газов $\tau_{\text{ик}}$ по ИК- датчику от $l_{\text{св}}$ при различной длине УВТ

результатов обеспечивается при длине УВТ более 4 м, дальнейшие исследования проводились с длиной УВТ 4 м. Полученные результаты представлены на рисунках 9 – 12.

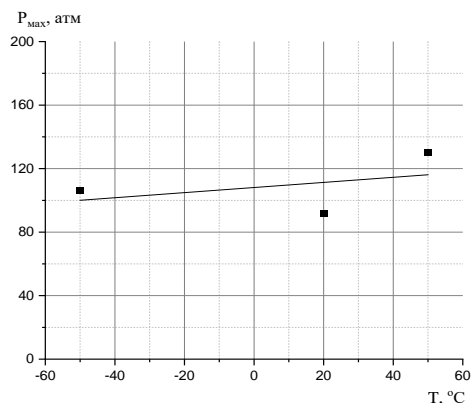


Рис.9. Зависимость P_{max} от температуры окружающей среды при длине УВТ 4 м и $l_{св}=5$ мм

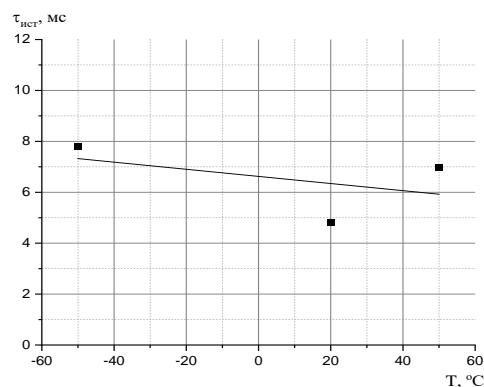


Рис.10. Зависимость $\tau_{ист}$ от температуры окружающей среды при длине УВТ 4 м и $l_{св}=5$ мм

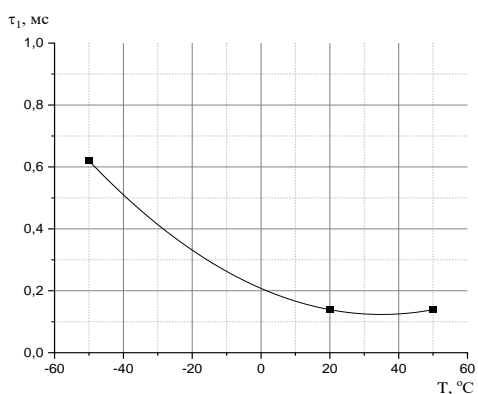


Рис.11. Зависимость времени между пиками давления от температуры окружающей среды при длине УВТ 4 м и $l_{св}=5$ м

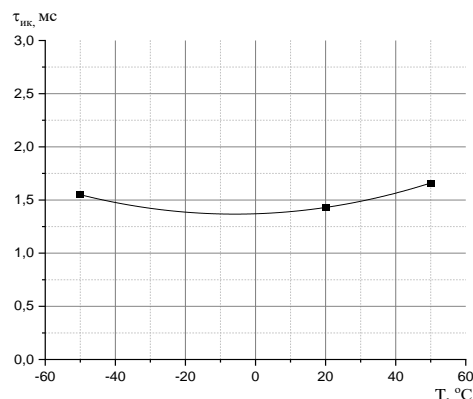


Рис.12. Зависимость $\tau_{ик}$ от температуры окружающей среды при длине УВТ 4 м и $l_{св}=5$ мм

С ростом температуры от -50 °С до $+50$ °С наблюдается тенденция к увеличению P_{max} , что может быть связано с меньшими потерями тепла в корпус изделия что и приводит к увеличению давления в корпусе детонатора на 25% (рисунок 9). На время истечения пороховых газов повышение температуры никакого заметного влияния не оказывает (рисунок 10) и находится на уровне $6,5 \pm 1,5$ мс.

Особый интерес представляет зависимость τ^1 от температуры окружающей среды (рисунок 11), где наблюдается существенная разница во времени между первым и максимальным пиками при -50 °С и $+50$ °С, которая составляет 0,5 мс, что может негативно сказаться на задержке воспламенения замедлителя и как следствие привести к увеличению разброса по времени задержки срабатывания изделия.

На рисунке 12 показано, что влияние на $\tau_{ик}$ температуры от -50 °С до $+50$ °С установлено не было, значение $\tau_{ик}$ во всем исследованном температурном диапазоне находилось на уровне 1,6 мс.

Заключение

1. Разработана методики определения P_{max} и времени истечения пороховых газов из корпуса детонатора.
2. Определена зависимость максимального давления, возникающего внутри детонатора в зависимости от длины УВТ и величины свободного объема внутри детонатора. Минимальное значение длины УВТ, обеспечивающее достоверные результаты должно быть не менее 4 м. Расстояние между торцов втулки детонатора и торцом замедлителя должно быть не менее 2 мм.

3. Определено время истечения пороховых газов в зависимости от свободного объема в детонаторе. Установлено, что с увеличением свободного объема от 2 мм до 14 мм, время истечения пороховых газов увеличивается с 4 до 6 мс.

4. Установлено, что температура окружающей среды, в диапазоне от -50 °С до $+50$ °С, существенного влияния на максимальное давление и время истечения пороховых газов не оказывает.

5. Установлено, что при отрицательных температурах, увеличивается время достижения максимального значения давления с 0,1 мс, при $+20$ °С, до 0,6 мс при -50 °С.

Список литературы

1. Высокочувствительные энергонасыщенные материалы и средства инициирования. Синтез. Свойства. Конструкция. Технология / М. А. Илюшин, А.С. Мазур, В.К. Попов, Г.Г. Савенко; под редакцией Г.Г. Савенко – 2-е издание стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2023. – 356 с.
2. Пат. 2089530 С1 РФ, Способ изготовления ударно-волновой трубки и устройство для его осуществления /Андреев В.В., Неклюдов А.Г. и Беляев Ю.П., 10.09.1997.
3. Пат. 201801 U1 Российская Федерация, Универсальный пиротехнический замедлитель / Михалев Д.Б., Лопатин Р.Л., 13.01.2021.
4. Русин Д.Л. Исследование влияния различных факторов на реологические свойства композиций, перерабатываемых методом проходного прессования /Д.Л.Русин //Современные проблемы технической химии: матер. докл. Всерос. научно-техн. конф. – Казань, 2003. – С.104–122.

УДК 662.482.2; 662.311

Иванова М.В., Белан Д.В., Ярмизина М.В., Готфрид С.Д., Михалёв Д.Б., Кондратьев С.А.

Влияние конструктивных особенностей замедлителя на точность времени задержки передачи огневого импульса в средствах инициированияИванова Марина Владимировна, студентка 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, e-mail: marina.ivanova3600@mail.ru

Белан Дмитрий Всеволодович, студент 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Ярмизина Мария Владиславовна, выпускница кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Готфрид Софья Дмитриевна, инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Михалёв Дмитрий Борисович, старший преподаватель кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Кондратьев Сергей Александрович, генеральный директор «НМЗ «Искра».

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия,

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В работе была разработана методика определения времени задержки передачи огневого импульса. Определено влияние длины и диаметра замедлительных шнуров на время задержки огневого импульса, а также рассчитана средняя точность измерений. Установлено, что величина разброса для замедлителей с разными длинами и диаметрами находится на низком уровне и колеблется в районе 1%, не превышая 1,5%. Изучено влияние свободного объема внутри капсулы-детонатора на временные параметры замедлителя.

Ключевые слова: детонатор, ударно-волновая трубка, максимальное давление, время замедления, неэлектрическое инициирование.

The influence of the design features moderator on the accuracy of the delay time of the transmission of the fire pulse in the means of initiation

Ivanova M.V., Belan D.V., Yarmizina M.V., Gotfrid S.D., Mikhalev D.B.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In the work, a method was developed for determining the delay time of the transmission of the fire pulse. The influence of the length and diameter of the retarding cords on the delay time of the fire pulse is determined, and the average measurement accuracy is calculated. It was found that the spread value for retarders with different lengths and diameters is at a low level and fluctuates around 1%, not exceeding 1.5%. The influence of the free volume inside the detonator capsule on the time parameters of the moderator has been studied.

Keywords: detonator, shock-wave tube, maximum pressure, expiration time, retarding unit.

Введение

В настоящее время остро стоит вопрос создания детонаторов замедленного действия для горнорудной промышленности с повышенной точностью замедления. На сегодняшний день потенциал замедлителей, изготавливаемых по традиционной технологии глухого прессования, практически исчерпан. За последние 100 лет практически не появилось новых рецептов замедляющих составов [1], и все разработки сводятся к совершенствованию технологии прессования пиротехнических составов и качеству исходного сырья. К настоящему моменту потенциал данных способов регулирования качества пиротехнических изделий практически исчерпан.

Альтернативой пиротехническим замедлителям могут являться электронные замедлители [2]. Однако, детонаторы с электронными способами замедления более сложны в изготовлении и использовании, и, кроме того, значительно превосходят по цене изделия с пиротехническим замедлителем.

В последнее время ведется разработка нового поколения пиротехнических составов, в том числе и замедлительных [3], на основе термопластичных композиций, перерабатываемых методом проходного прессования с использованием процесса вальцевания.

Так, целью работы является изучение влияния конструктивных особенностей замедлителя на основе

термопластичных шнуров и конструкции детонатора на время задержки и разброс времени задержки передачи огневого импульса.

Методическая часть

Из анализа литературных данных [4], в качестве объекта исследования был выбран замедлительный шнур ШЗ-9/1-Ф производства ООО «Интех».

Для изучения времени задержки и разброса времени задержки передачи огневого импульса была разработана оригинальная методика определения данных параметров. Схема установки, представленная на рисунке 1, а на рисунке 2 представлен измерительный узел установки.

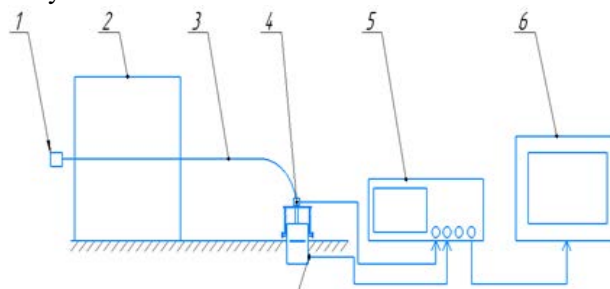


Рис.1. Схема установки для определения времени задержки передачи огневого импульса:

1 – пусковое устройство; 2 – компенсатор давления; 3 – УВТ; 4 – измерительный узел; 5 – 4-х каналный цифровой осциллограф; 6 – ЭВМ.

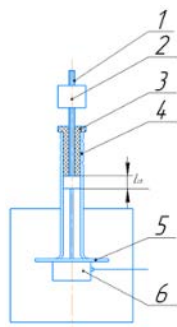


Рис.2. Схема измерительного узла: 1 – УВТ; 2 – верхний ИК-датчик; 3 – втулка детонатора; 4 – гильза детонатора; 5 – защитное стекло; 6 – нижний ИК-датчик.

Гильза с замедлителем вставлялась в измерительный узел 4 (рисунок 1), плотно прижимается торцом с замедлителем к защитному стеклу 5 (рисунок 2) и фиксируется в таком положении с помощью пружинного зажима. Осциллограф устанавливался в режим самозапуска по верхнему ИК-датчику согласно инструкции на прибор. Запуск ударно-волновой трубки (УВТ) [5] производится с помощью капсуля «жевел» пусковым устройством 1. С целью снижения звукового воздействия на окружающую среду, пусковое устройство располагалось в компенсаторе давления 2 (рисунок 1). При прохождении ударной волны вдоль УВТ наблюдается значительное световое излучение, фронт которого совпадает с фронтом ударной волны. При прохождении фронта излучения мимо верхнего ИК- датчика, происходил запуск начала отсчета времени, а по нижнему ИК-датчику фиксирует окончание отсчета, совпадающее с окончанием горения замедлителя. Таким образом, время замедления определялось, как время с момента прохождения светового излучения (ударной волны), фиксируемое верхним датчиком, до максимума пика ИК-излучения

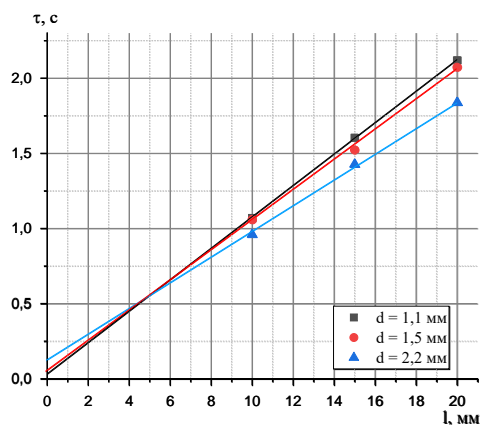


Рис.4. Зависимость длины замедлителя на время задержки передачи огневого импульса

Таблица 2. Время задержки воспламенения и скорость горения шнуров ШЗ-9/1-Ф в зависимости от диаметра шнура

$d_{\text{ш.шнура}}$, мм	1,1	1,5	2,2
Задержка воспламенения, мс	23,5	31,5	92,0
Скорость горения шнура в детонаторе, мм/с	9,53	9,86	11,4

на нижнем датчике. Характерный вид осциллограмм представлен на рисунке 3.

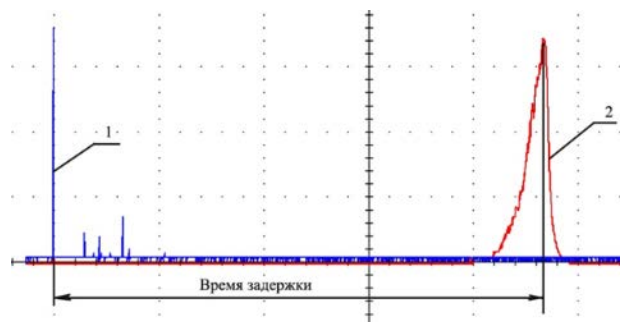


Рис.3. Осциллограмма времени задержки передачи огневого импульса: 1 – ИК-излучение верхнего датчика; 2 – ИК-излучение нижнего датчика

В ходе обработки полученных осциллограмм (рисунок 3) определялось время задержки передачи огневого импульса.

Экспериментальная часть

В первой серии опытов определялось влияние длины и диаметра замедлительных шнуров на время задержки огневого импульса, также рассчитана средняя точность измерений. Данные зависимости представлены на рисунках 4 – 5 и таблице 2.

Увеличение длины замедлителя приводит к увеличению времени задержки (рисунок 4), а скорость горения состава. С ростом диаметра шнура время замедления незначительно сокращается, а скорость горения незначительно увеличивается.

Величина разброса для замедлителей с разными длинами и диаметрами (рисунок 5) находится на низком уровне и колеблется в районе 1% не превышая 1,5%.

Для дальнейших исследований были выбраны оптимальные габариты замедлительных шнуров: диаметр 1,5 мм и длина 15 мм.

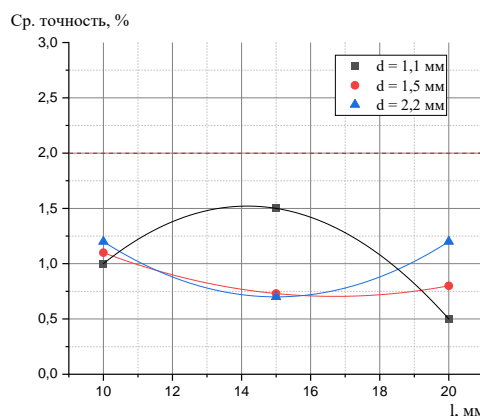


Рис.5. Зависимость относительного разброса задержки передачи огневого импульса от длины замедлителя

Изучено влияние свободного объема внутри капсуля-детонатора на временные параметры замедлителя и рассчитана средняя точность измерений. Данные представлены на рисунках 6 и 7.

Установлено, что на время задержки и разброс времен величина свободного объема, влияния практически не оказывает.

В работе так же было изучено влияние температуры окружающей среды на время задержки передачи огневого импульса и разброса времен задержки. Данные представлены в таблице 3.

Для каждой температуры было проведено по 5 параллельных опытов. С ростом температуры окружающей среды, время задержки передачи огневого импульса сокращается, что связано с ростом скорости горения состава с увеличением температуры.

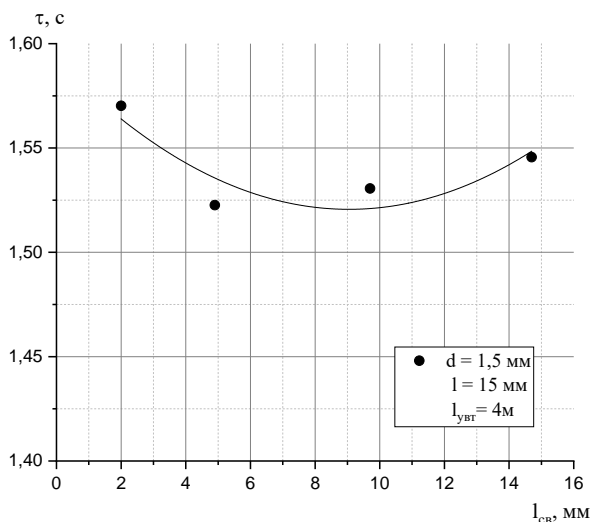


Рис.6. Зависимость времени задержки от свободного объема

Разброс по времени задержки находится на низком уровне и не превышает 1,5%.

Для проведения статистических исследований по разбросу времени задержки передачи огневого импульса, как наиболее оптимальный, был выбран шнур диаметром 1,1 мм. Исследования проводились для серий задержки 1000 мс и 1570 мс. Для каждой серии проводилось по 20 параллельных опытов (таблица 4).

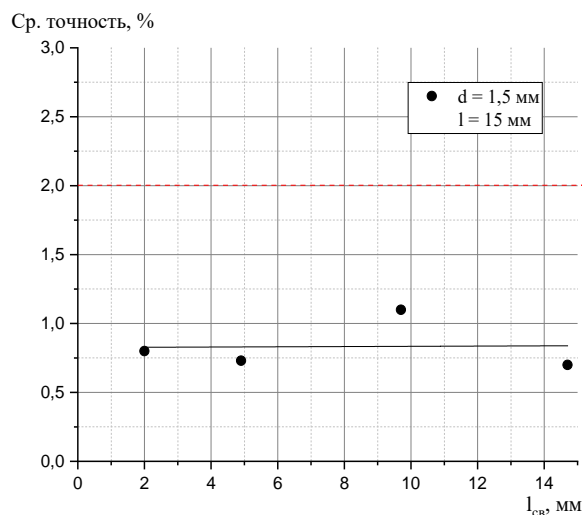


Рис.7. Зависимость относительного разброса времени задержки от свободного объема

Таблица 3. Влияние температуры окружающей среды на временные показатели для шнуров ШЗ-9/1-Ф при $L_{св}=4,8$ мм, $L_{зам}=15$ мм, $d_{ш}=1,5$ мм и $L_{уст}=4$ м

T, C°	Надежность воспламенения	$\tau_{ср}$, мс	$U_{гор}$, мм/с	Min-max, мс	Ср. точность по max и min, ±%
-50	Все сработали	1681,3	8,96	11,2	0,3
+20	Все сработали	1553,0	9,66	46,4	1,5
+50	Все сработали	1530,2	9,82	18	0,6

Таблица 4. Время задержки и разброс времени задержки для шнуров ШЗ-9/1-Ф диаметром 1,1 мм, $L_{св}=4,8$ мм и $L_{уст}=4$ м в зависимости от длины замедлителя

Количество опытов	$L_{зам}$, мм	$\tau_{ср}$, мс	$U_{гор}$, мм/с	Требование СКО на изделие, мс	СКО, мс
20	9,5	999,7	9,53	24	7,0
20	15,0	1567,2	9,58	50	10,0

Как видно из полученных данных, среднеквадратичное отклонение для обеих серий значительно превосходит требования ТУ на изделие.

Заключение

Определено влияние диаметра шнура, длины замедлителя, величины свободного объема внутри детонатора, температуры окружающей среды на время задержки и разброса времени задержки передачи огневого импульса для замедлителей к средствам инициирования на основе термопластичного шнура марки ШЗ-9/1-Ф.

Полученные данные позволяют заключить, что использование термопластичных композиций в замедлителях к неэлектрическим средствам инициирования значительно превосходя по точности замедления штатные композиции, повышая точность задержки передачи огневого.

Список литературы

1. Мельников В. Э. Современная пиротехника / В. Э. Мельников – Москва . 2014. – 480 с.
2. Высокочувствительные энергонасыщенные материалы и средства инициирования. Синтез. Свойства. Конструкция. Технология / М. А. Илюшин, А.С. Мазур, В.К. Попов, Г.Г. Савенко; под редакцией Г.Г. Савенко – 2-е издание стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2023. – 356 с.
3. Пат. 201801 U1 РФ. Универсальный пиротехнический замедлитель / Михалев Д.Б., Лопатин Р.Л., 13.01.2021.
4. Ярмизина М.В., Готфрид С.Д., Михалев Д.Б. Изучение баллистических характеристик пиротехнических замедлительных композиций / Успехи химии и химической технологии – Москва, 2022 – Том 36 – №10 – 99-101 с.
5. Пат. 2089530 C1 РФ, Способ изготовления ударно-волновой трубки и устройство для его осуществления / Андреев В.В., Неклюдов А.Г. и Беляев Ю.П., 10.09.1997.

УДК:662.3: 678.7.536.485

Степанова Е.Р., Сизов В.А., Лямкин Д.И., Лунев А.А.

Разработка высоконаполненных полиолефиновых композиций на основе линейного полиэтилена низкой плотности

Степанова Евгения Романовна – ассистент, учебный мастер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; stepanova.e.r@muctr.ru;

Сизов Владимир Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Лямкин Дмитрий Иванович – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Лунев Андрей Алексеевич – студент 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Исследовано влияние строения линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) на механические свойства высоконаполненных в том числе негорючих композиций. Показано, что механические свойства наполненных композиций улучшаются с увеличением длины бокового радикала в ЛПЭНП, используемого в качестве полимерной основы, за счет снижения степени кристалличности. Для производства негорючих компаундов предложено использовать композиции на основе Эт-1-октена и гидроокиси алюминия, имеющие характеристики близкие к свойствам зарубежных компаундов.

Ключевые слова: полиолефины, наполнение, механические свойства

Development of highly filled polyolefin compositions based on linear low density polyethylene

Stepanova E.R., Sizov V.A., Lyamkin D.I., Lunev A.A..

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The influence of the structure of linear low-density polyethylene (LLDPE) on the mechanical properties of highly filled, including non-combustible, compositions has been studied. It has been shown that the mechanical properties of filled compositions improve with an increase in the length of the side radical in LLDPE used as a polymer base, due to a decrease in the degree of crystallinity. properties of foreign compounds.

Keywords: polyolefins, filling, mechanical properties

Введение

В настоящее время из-за санкционной политики западных стран возник острый дефицит импортных полимерных компаундов в частности высоконаполненных безгалогенных негорючих композиций (HFFR) для кабельной техники. В связи с этим особую актуальность приобретает разработка новых наполненных компаундов на основе отечественного или доступного зарубежного сырья. В качестве полимерной основы безгалогенных компаундов обычно используется полиэтилен или сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА), пропиленом, малеиновым ангидридом. Однако из-за высокой степени кристалличности полиэтилен вообще мало пригоден для наполнения. Кристаллиты в таких системах сами по себе могут рассматриваться как частицы наполнителя [1]. Введено даже понятие «межструктурного наполнения», когда частицы наполнителя располагаются между кристаллитами, что приводит к увеличению локальной степени наполнения в аморфных областях по отношению к общей степени наполнения и вызывает ухудшение механических и, прежде всего, деформационных свойств. Однако в последнее время на рынке появился так называемый линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), представляющий собой сополимер этилена с 1-бутеном, 1-гексеном и 1-октеном в боковом положении. ЛПЭНП вследствие меньшей степени кристалличности обладает лучшей

деформационной способностью и возможно более пригоден для наполнения.

В задачу настоящей работы входило исследование возможности использования ЛПЭНП в качестве полимерной основы высоконаполненных полимерных компаундов, в частности безгалогенных негорючих композиций для кабельной техники.

Экспериментальная часть

Исследованы композиции, наполненные 50% Мела на основе ЛПЭНП различного химического строения (сополимеры этилена с 1-бутеном, 1-гексеном и 1-октеном). С учетом снижения сырьевой себестоимости за счет наполнения, они являются перспективными для изготовления различных изделий в строительной и кабельной технике. В общем случае с увеличением длины бокового углеводородного радикала от С4 до С8 прочность и разрывная деформация наполненных композиций увеличивается, а величина энтальпии плавления ΔH (определенная методом ДСК), пропорциональная степени кристалличности снижается.

Существует гипотеза о необходимости аморфизации полиолефинов для их использования в качестве полимерной основы наполненных композиций. Однако, как следует из полученных данных однозначная корреляция между механическими свойствами и энтальпией плавления

полимеров отсутствует. Между тем используемые полимеры существенно отличаются друг от друга по величине молекулярной массы, характеристикой которой может служить вязкость по Муни (M). В общем случае увеличение молекулярной массы полимера обычно приводит к улучшению механических свойств. Поэтому для характеристики механических свойств композиций на основе ЛПЭНП предложено использовать объединенный показатель – отношение $M/\Delta H$ [2].

Как следует из данных рис. 1 зависимости прочности и разрывной деформации от показателя $M/\Delta H$ имеют сложный экстремальный характер с максимумом в области 0,4-0,6 г/дж. Полученные зависимости позволяют одновременно регулировать как величину молекулярной массы, так и степень кристалличности полимера для достижения оптимальных механических свойств наполненных композиций. Сделан вывод, что в качестве полимерной основы наполненных композиций целесообразнее использовать ЛПЭНП типа Эт-1-октен с высоким значением вязкости по Муни.

В качестве антипирена использовали наиболее распространенный компонент – гидроксид алюминия ($Al(OH)_3$).

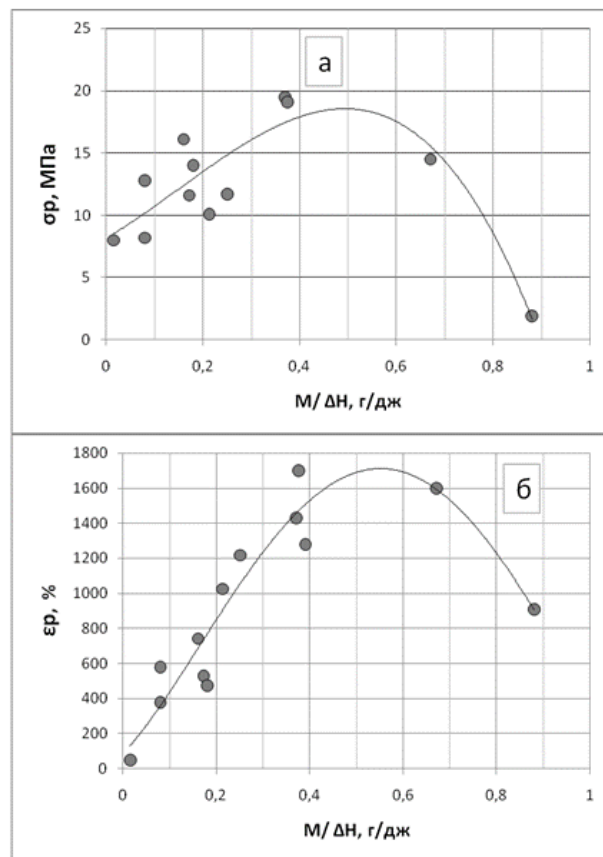


Рис.1 Зависимости прочности (а) и разрывной деформации (б) от объединенного показателя $M/\Delta H$ для наполненных композиций (50% Мела) на основе ЛПЭНП

Таблица 1. Характеристики наполненных композиций на основе Эт-1-октена (LC 180) и $Al(OH)_3$

$Al(OH)_3$, % масс.	ρ , г/см ³	σ_r , МПа	ϵ_r , %	КИ, % O ₂
65	1,5	12,4	1038	32
70	1,58	9,8	930	38
72	1,62	7,2	870	42

Видно, что композиция с 70% $Al(OH)_3$ имеют характеристики близкие к свойствам зарубежных компаундов.

Заключение

1. Показано, что в общем случае механические свойства наполненных композиций улучшаются с увеличением длины бокового радикала в ЛПЭНП, используемого в качестве полимерной основы, за счет снижения степени кристалличности.
2. Для характеристики механических свойств наполненных композиций на основе ЛПЭНП предложено использовать объединенный показатель – отношение $M/\Delta H$, представляющего собой отношение вязкости по Муни и энтальпии плавления кристаллитов полимера.
3. Установлено, что в качестве полимерной основы наполненных композиций целесообразно

использовать ЛПЭНП типа Эт-1-октен с высоким значением вязкости по Муни и низкими значениями ΔH .

4. Для производства негорючих компаундов предложено использовать композиции на основе Эт-1-октена с 70% гидроксида алюминия, имеющие характеристики близкие к свойствам зарубежных компаундов.

Список литературы

1. Соломко В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. – Киев: Наукова думка, 1980. – 264 с
2. Дудочкина Е.А., Лямкин Д.И., Жемерикин А.Н., Черкашин П.А. Модифицирование структурно-механических свойств высоконаполненных полиолефиновых композиций // Пластические массы. - №1 – 2 – 2016. – с 40 – 42.

УДК 544.678

Мурадов Р.А., Ильичева Н.Н., Степанова Е.Р.

Физико-химические свойства пластифицированных нитроглицерином политриазолов

Мурадов Руслан Аликперович – студент 5-го курса обучения кафедры химии и технологии высокомолекулярных веществ;

Ильичева Наталья Николаевна – ведущий инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных веществ; ilicheva.n.n@muctr.ru

Степанова Евгения Романовна – ассистент кафедры химии и технологии высокомолекулярных веществ; stepanova.e.r@muctr.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены физико-химические свойства пластифицированных нитроглицерином политриазолов различного строения. Интерференционным методом изучена термодинамическая совместимость политриазолов с нитроглицерином. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ротационной вискозиметрии определены температуры стеклования (T_g) и вязкость пластифицированных нитроглицерином политриазолов.

Ключевые слова: политриазолы, нитроглицерин, температуры стеклования, вязкость

Physicochemical properties of polytriazoles plasticized with nitroglycerin

Muradov R.A., Ilcheva N.N., Stepanova E.R.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article considers the physicochemical properties of polytriazoles of various structures plasticized with nitroglycerin. The thermodynamic compatibility of polytriazoles with nitroglycerin was studied by the interference method. The glass transition temperatures (T_g) and the viscosity of polytriazoles plasticized with nitroglycerin were determined by differential scanning calorimetry (DSC) and rotational viscometry.

Keywords: polytriazoles, nitroglycerin, glass transition temperatures, viscosity

Введение

Для обеспечения высокого импульса топливной композиции в составах связующего используют энергонасыщенные полимеры и пластификаторы, молекулы которых содержат энергетические функциональные группы, такие как азидные, нитро-, нитратные, нитраминные и др. Включение таких групп в полимер увеличивает его плотность и энергетические характеристики [1]. В настоящее время разрабатываются связующие для ракетных топлив на основе политриазолов. В работах [2-4] было показано, что изменяя соотношения различных алкинов и азидов, используемых при синтезе политриазолов, можно регулировать структурно-механические свойства полимеров. Много работ посвящено исследованиям композитов на основе политриазолполиэтиленоксид-тетрагидрофурана, которые обладают низкой температурой стеклования и высокими значениями термической стабильности и приемлемыми механическими свойствами [4-6]. Механические свойства ракетного топлива на основе политриазол-триазинового эластомера превосходят свойства топлива на основе полиуретана [7].

Однако большинство гетероциклических полимеров характеризуются высокими значениями температуры стеклования, вязкости и низкой деформационной способностью. Для корректировки этих свойств используют пластификаторы [8]. В работе [9] показано, чтобы улучшить механические и низкотемпературные свойства топлива на основе политриазола его пластифицировали бутилнитроксиэтилнитраминол BuNENA и

нитроэфирными соединениями ТМЕТН и ВТТН. Было установлено, что пластификация приводит к улучшению механических и термических свойств политриазола, при чем BuNENA в большей степени снижает температуру стеклования и вязкость полимера, по сравнению с нитроэфирами ВТТН и ТМЕТН. Исследования, проведенные в работе [10] показали, что механическая прочность, удлинение и плотность сетки политриазола, пластифицированного эквимольной смесью бис-2,2-динитропропилацетата и бис-2,2-динитропропилформала выше, чем у эластомера, пластифицированного Bu-NENA. Для серии политриазолов в работе [11] были определены параметры растворимости, которые составляют около 20~25 (Дж/см³)^{1/2}. Параметры растворимости высокоэнергетических пластификаторов NG, ВТТН и DEGDN также находятся в этом диапазоне. На этом основании авторы предположили, что политриазолы совместимы с энергетическими пластификаторами. Было показано, что введение в политриазол 50% дибутилфталата, параметр растворимости которого практически равен параметру растворимости динитрата диэтиленгликоля, приводит к снижению прочности в ~ в 4,5 раза до 0,9 МПа и увеличению деформации с 300 до 520%.

Данная работа посвящена исследованию таких физико-химических свойств пластифицированных политриазолов, как термодинамическая совместимость с нитроглицерином, влияние степени пластификации на температуру стеклования и вязкость пластифицированных полимеров.

Экспериментальная часть

1 Материалы

В качестве объектов исследования использовали политриазолы различного строения, синтезированные в ИОХ РАН, и нитроглицерин, полученный в РХТУ им. Д.И.Менделеева. Пластифицированные композиции готовили методом прямого набухания.

2 Методы исследования

Изучение термодинамической совместимости политриазолов с нитроглицерином проводили при комнатной температуре с использованием интерференционного диффузионного микрометода. Образец политриазола, содержащий 50 % масс. нитроглицерина, зажимали между оптическими стёклами интерферометра. Предварительная пластификация политриазолов была необходима для создания оптического контакта. В зазор между стёклами вводили пластификатор и проводили измерение профиля концентрации нитроглицерина в зоне контакта с пластифицированным полимером.

Релаксационные и фазовые переходы пластифицированных нитроглицерином политриазолов

исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии ДСК с помощью модуля DSC 822^e Mettler Toledo. Калибровку прибора проводили по индию и цинку. При проведении эксперимента образцы помещали в алюминиевую кювету объемом 40 мкл, неконтролируемо охлаждали до -100°C, а затем нагревали со скоростью 10 градусов в минуту. Все расчеты проводили с использованием программного обеспечения ПО STAR^e. За температуру стеклования (T_c) принимали температуру средней точки релаксационного перехода. Температуру плавления ($T_{пл.}$) политриазолов определяли, как температуру пика эндотермического эффекта.

Вязкость пластифицированных нитроглицерином политриазолов определяли методом ротационной вискозиметрии с использованием прибора «Реотест 2.1» компании MLW Германия с рабочим узлом конус-плоскость.

3 Обсуждение результатов

Для исследования физико-химических свойств политриазолов, пластифицированных нитроглицерином (НГ), использовали два полимера с различным строением элементарного звена (таблица 1).

Таблица 1 – Характеристики компонентов.

Индекс	Формула	Брутто формула	ΔH_f , kJ/mol
ПТ-1		$(C_{14}H_{24}N_{12}O_8)_n$	+141,12
ПТ-2		$(C_{14}H_{18}N_{12}O_7)_n$	+281,3
НГ		$C_3H_5N_3O_9$	-370,3

В элементарном звене политриазола ПТ-1 между двумя триазольными циклами и двумя атомами углерода содержится нитроаминная группа, а в звене политриазола ПТ-2 между двумя триазольными циклами и одним атомом углерода находится фуразановый цикл.

Предварительно, используя программное обеспечение REAL были рассчитаны единичный импульс (I) и температура горения пластифицированных нитроглицерином политриазолов ПТ-1 и ПТ-2 (таблица 2).

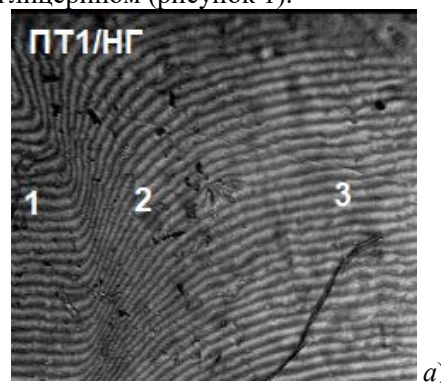
Таблица 2 – Единичный импульс (I) и температура горения ($T_{гор.}$) политриазолов, пластифицированных нитроглицерином.

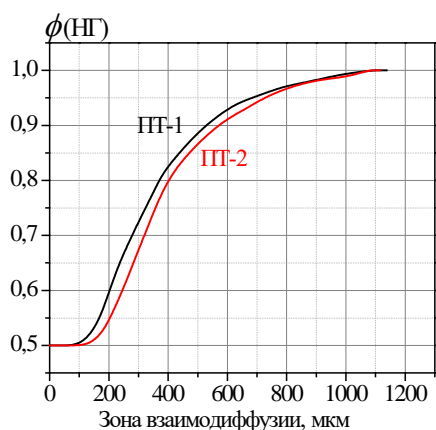
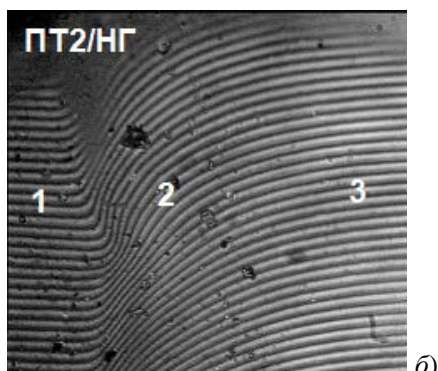
Содержание НГ, % масс.	ПТ-1		ПТ-2	
	I , с	$T_{гор.}$, °C	I , с	$T_{гор.}$, °C
40	220	1030	217	1080
50	230	1165	227	1165
60	239	1374	237	1374
70	246	1638	245	1638

Единичный импульс композиции на основе политриазола П-1 больше на 3с импульса композиции на основе П-2 при содержании

нитроглицерина, до 50 %. Дальнейшее увеличение содержания НГ приводит к уменьшению этой разницы. Температура горения пластифицированных композиций практически не зависит от вида политриазола.

На рисунке 1 приведены интерферограммы зоны взаимодиффузии нитроглицерина с политриазолами ПТ-1 (а), ПТ-2 (б) и концентрационные профили содержания пластификатора в полимерах (в). Политриазолы П-1 и П-2 неограниченно совместимы с нитроглицерином (рисунок 1).

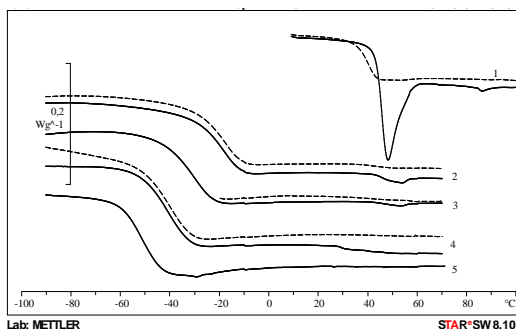




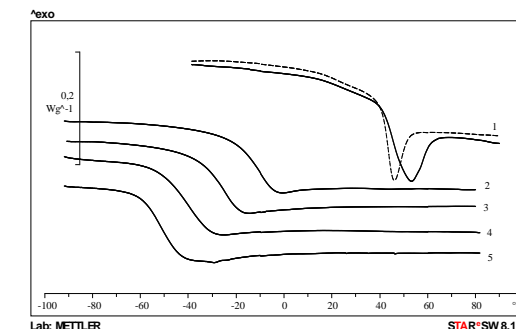
в)

Рис. 1 – Интерферограммы зоны взаимодиффузии НГ с политриазолами ПТ-1 (а), ПТ-2 (б) и профиль концентрации НГ в зоне взаимодиффузии (в). 1 – полимер; 2 – зона взаимодиффузии; 3 – НГ. Время диффузии – 1540 минут. Температура 20°C.

На рисунке 2 приведены термограммы композиций на основе политриазолов ПТ-1 (а) и ПТ-2 (б), содержащих нитроглицерин в количестве от 40 до 70 % масс. На термограмме исходного полимера П-1 кроме ступеньки стеклования, наблюдаются эндотермический эффект в области от 43 до 55°C, связанный с плавлением кристаллической фазы полимера (рисунок 2а кривая 1). После прогрева П-1 до температуры выше температуры плавления образец некоторое время находится в переохлажденном аморфном состоянии: на термограмме фиксируется только релаксационный переход (рисунок 2а кривая 1 пунктирная линия). По



а)



б)

Рис. 2 – Термограммы композиций на основе политриазолов ПТ-1 (а) и ПТ-2 (б), содержащих нитроглицерин (% масс.): 1 – 0; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 60; 5 – 70. Пунктиром обозначены термограммы повторного сканирования.

изменению величины ΔC_p при стекловании аморфного и аморфно-кристаллического П-1 была рассчитана степень кристалличности, которая для исходного полимера равна 3,5%. Возможно, наличие в элементарном звене ПТ-1 трех нитроаминных групп приводит к образованию кристаллической фазы. В работе [12] было показано, что присутствие нитраминных групп в элементарном звене полиэфирного полимера приводит к повышению T_c на 45 градусов по сравнению с аналогичным полиэфиром. Эндотермический эффект на термограмме ПТ-2 связан, возможно, с релаксационным горбом, образующимся при расстекловывании политриазола. Этот эффект воспроизводится при повторном сканировании (рисунок 2б кривая 1). При содержании в ПТ-1 нитроглицерина в количестве 40 и 50% кристаллическая фаза сохраняется. При дальнейшем увеличении содержания пластификатора она исчезает (рисунок 2а). Пластификация П-2 приводит к исчезновению релаксационного горба (рисунок 2б). В таблице 3 приведены значения температуры стеклования и изменения теплоемкости пластифицированных нитроглицерином политриазолов.

Таблица 3 – Температура стеклования (T_c) и изменение теплоемкости (ΔC_p) пластифицированных нитроглицерином политриазолов

Содержание NG, % масс.	ПТ-1		ПТ-2	
	T_c , °C	ΔC_p , Дж·г ⁻¹ ·К ⁻¹	T_c , °C	ΔC_p , Дж·г ⁻¹ ·К ⁻¹
0	44	0,40	43	0,35
40	-19	0,54	-12	0,54
50	-32	0,68	-26	0,61
60	-42	0,78	-41	0,73
70	-51	0,75	-51	0,76

Температура стеклования П-1, содержащего 40 и 50 % НГ, на 7 и 6 градусов ниже T_c аналогичных композиций на основе П-2. При дальнейшем увеличении содержания НГ в полимерах различия в температурах стеклования в зависимости от вида политриазола не наблюдается. На рисунке 3 приведены зависимости вязкости пластифицированных композиций от напряжения сдвига.

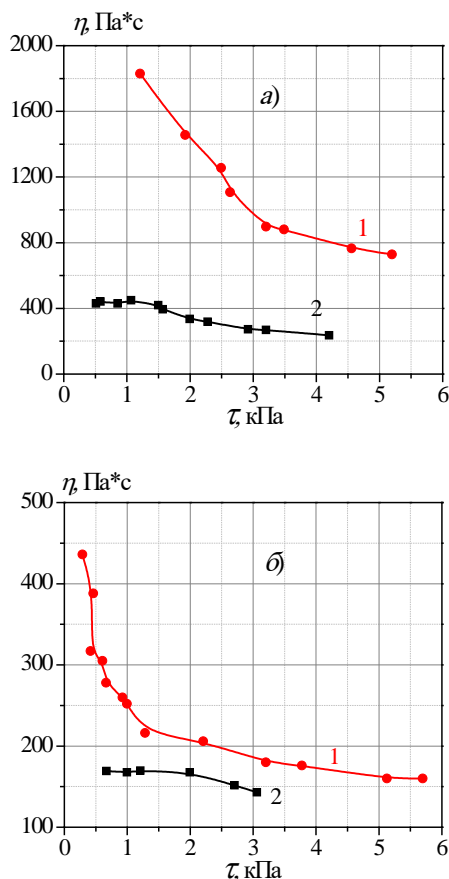


Рис.3 – Зависимость вязкости (η) от напряжения сдвига (τ) композиций, содержащих 50 (а) и 60 (б) % масс. НГ, на основе политриазолов: 1 – ПТ-1; 2 – ПТ-2.

Вязкость полимера ПТ-1, содержащего 50 и 60% НГ, сильно зависит от напряжения сдвига до 3 и 1,5 кПа, соответственно, что свидетельствует о наличии межмолекулярных связей в полимере. В отличие от композиций на основе ПТ-1 вязкость аналогичного состава композиций на основе ПТ-2 практически не зависит от напряжения сдвига. Это свидетельствует о разрушении межмолекулярных связей политриазола.

Заключение

Исследованы физико-химические свойства пластифицированных нитроглицерином двух политриазолов с различной структурой элементарного звена: в ПТ-1 между двумя триазольными циклами присутствует нитраминная группа, в ПТ-2 – фурановый цикл. Показано, что при комнатной температуре как ПТ-1, так и ПТ-2, неограниченно совместимы с нитроглицерином. Температура стеклования композиций на основе ПТ-1 и ПТ-2, содержащих более 50% НГ практически одинаковые. Вязкость пластифицированного политриазола ПТ-1 выше, чем политриазола ПТ-2, содержащего то же количество нитроглицерина.

Список литературы

1. Provatos A. Energetic Polymers and Plasticizers for Explosive Formulation – A Review of Recent Advances // DSTO-TR-0966 Commonwealth of Australia. AR-011-428? 2000. 40p.

2. Katritzky, A. R.; Meher, N. K.; Hanci, S.; Gyanda, R.; Tala, S. R.; Mathai, S.; Duran, R. S.; Bernard, S.; Sabri, F.; Singh, S. K.; Doskocz, J.; Ciaramitaro, D. A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2008, 46, 238.

3. Wang L, Song Y, Gyanda R, Sakhuja R, Meher NK, Hanci S, Gyanda K, Mathai S, Sabri F, Ciaramitaro DA, Bedford CD, Katritzky AR, Duran RS. Preparation and mechanical properties of crosslinked 1,2,3-triazole-polymers as potential propellant binders / *J Appl Polym Sci* 117:2612–2621. (2010)

4. Jin-xian Zhai, Zheng-yang Qu, Ye-cheng Zou, Xiaoyan Guo and Rong-jie Yang Study on Preparation and Properties of Polyether Polytriazole Elastomers / *Chinese Journal of Polymer Science* Vol. 33, No. 4, (2015), P.597-606

5. Liming He, Jun Zhou, Yutao Wang, Zhongliang Ma and Chunlin Chen Mechanical and Thermal Properties of Polyether Polytriazole Elastomers Formed by Click-Chemical Reaction Curing Glycidyl Azide Polymer Molecules **2020**, 25, 1988; doi:10.3390/molecules25081988

6. Cong, K.; Liu, Z.; Hu, F.; He, J.; Yang, R. Preparation and Performances of Polyether Polytriazole Elastomers Based on Click Chemistry. *Polymers* **2022**, 14, 3538. <https://doi.org/10.3390/polym14173538>

7. Reshmi, S.; Arunan, E.; Nair, C. P. Reghunadhan. Azide and Alkyne Terminated Polybutadiene Binders: Synthesis, Cross-linking, and Propellant Studies / *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (2014) 53 (43). pp. 16612-16620.

8. Кривонос О.К., Ильющенко А.Ф., Петюшик Е.Е. Обзор современных жидкофазных компонентов энергонасыщенных гетерогенных композиционных материалов/ *Polish Journal of science*, 2022, № 51 С. 58-68.

9. Mostafa Chizari, Yadollah Bayat. Designing a Highly Energetic PCL-GAP-PCL-based PU Elastomer; Investigation of the Effect of Plasticizers on Its Properties / *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2019, 16(1): 33-48; DOI: 10.22211/cejem/104386

10. Jinghui Hua,b, Jing Chenc, Kun Conga, Weiqiang Tanga, Jiyou Hea, Rongjie Yanga Catalyst-free preparation of Polytriazole Polyethylene Oxide-Tetrahydrofuran and its plasticizer-containing elastomer preparation and performance analysis/*Materials Science&Engineering - B272* -2021 -115335 <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115335>

11. Fang-Bo Liu, Xi-Long Zhang, Wei-Sheng Jiang, Fang-Yuan Yu, and Jian-Ru Deng. Study on the Curing System of Polytriazole Adhesive for Composite Solid Propellant/ *Propellants Explos. Pyrotech.* 2018, 43, 1–9 DOI: 10.1002/prop.201700280

12. Kiwon Hwang 1, Hyunsung Mun, Jin Young Jung, Hye Lim Cho, Sung June Kim, Byoung Sun Min, Heung Bae Jeon and Wonho Kim. Nitramine-Group-Containing Energetic Prepolymer: Synthesis, and Its Properties as a Binder for Propellant/ *Polymers* 2019, 11, 1966; doi:10.3390/polym11121966

УДК 662.352:662.311.11

Сидорова П.Г., Сизов В.А.

Влияние салицилата железа с модифицированными углеродными материалами на скорость горения низкокалорийного баллистического топлива

Сидорова Полина Геннадьевна – аспирант 1 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; sidorova.p.g@muctg.ru

Сизов Владимир Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

В статье рассмотрено влияние углеродных материалов в сочетании с малотоксичным катализатором горения – салицилатом железа на скорость горения низкокалорийного топлива в диапазоне давления 0,5 – 12 МПа. В индивидуальном виде из всех изученных модифицированных углеродных нанотрубок во всем изученном интервале давления наибольшим влиянием обладают УНТ модифицированные оксидом марганца. При добавлении к модифицированным углеродным материалам 3% салицилата железа наибольшей эффективностью на параметры горения оказывают УНТ/Mn и Графен/Fe₃O₄.

Ключевые слова: катализ горения, малотоксичные катализаторы, углеродные наноматериалы, салицилат железа, баллистические твердые ракетные топлива.

Iron salicylate with modified carbon nanomaterials influence on combustion catalysis on low-calorie double-based propellantSidorova P.G.¹, Sizov V.A.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the effect of modified carbon materials in combination with low toxic burning rate modifier – iron salicylate on the burning rate of low-calorie double-based propellant in the pressure range of 0.5 – 12 MPa. As individual of all studied modified carbon nanotubes the most effective are CNT's modified by manganese oxide in all studied pressure range. By the addition of iron salicylate to modified carbon materials the greatest effect is achieved with CNT/Mn and Graphene/Fe₃O₄.

Keywords: burning rate modifiers, low toxicity, carbon nanomaterials combustion catalysis, iron salicylate, double-based propellant.

Введение

Регулирование скорости горения топлив является сложной и комплексной задачей. Один из наиболее распространённых методов – это использование катализаторов горения (оксиды переходных металлов) [1]. Наиболее эффективными катализаторами, применяемыми в настоящее время, являются соединения свинца, меди и никеля, однако, эти соединения являются экологически вредными и токсичными для человека [2]. В качестве альтернативных катализаторов можно также использовать оксид меди [3], оксид марганца [4] и другие. Известно, что эти наночастицы легко агломерируются в крупные частицы из-за их высокой поверхностной энергии, что может привести к уменьшению каталитической способности.

В роли малотоксичных катализаторов можно рассматривать соединения железа. В присутствии оксида железа (III), происходит значительное уменьшение количества сажи на поверхности горения. В то же время снижается количество NO в газовой фазе и возрастает содержание азота и углекислого газа. Для повышения влияния оксида железа (III) вводится сажа. При наиболее эффективном соотношении сажи и окиси железа содержание кислорода в последней может обеспечить окисление ~10% введенной сажи при полном превращении окиси в железо [5].

Скорость горения твердого ракетного топлива зависит от скорости, с которой тепло передается от

сгоревших к несгоревшим частям топлива, она может быть увеличена за счет использования высокопроводящих графеновых структур [6]. Вместо сажи в составе комбинированного катализатора можно использовать углеродные нанотрубки, которые обладают развитой структурой и исключительно высокой теплопроводностью, в тысячи раз превышающую теплопроводность сажи [7].

Поскольку добавление солей Pb, Ni, Cu создаёт ряд проблем, таких как повышенная вредность условий труда у работников пороховых производств; дополнительные сложности при утилизации списанных зарядов; ограниченность применения в продукции мирного назначения, были проведены исследования влияния салицилата железа в сочетании с малотоксичными модифицированными углеродными материалами, с целью поиска подходящих замен соли свинца в качестве баллистического катализатора.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на модельном низкокалорийном топливе, состав приведен в таблице 1. Салицилат железа синтезирован на кафедре ХТВМС. В качестве углеродных материалов использовались сажа марки УМ-76, углеродные нанотрубки «Таунит-МД» (УНТ), нанотрубки модифицированные оксидами переходных металлов – MnO₂ (УНТ/Mn), Fe₂O₃ (УНТ/Fe), и смесями оксидов марганца и меди (УНТ/MnCu), нанокompозит – графен/Fe₃O₄ все производства ООО «Нанотехцентр».

Для проведения эксперимента использовали образцы топлива в форме цилиндров диаметром 7 мм и высотой ~15 мм, бронированные по боковой поверхности. Образцы сжигали в приборе постоянного давления (ППД) в атмосфере азота. В процессе горения производилась регистрация изменения давления от времени. Время горения образцов при различных

давлениях определялось путём обработки полученных кривых. Далее рассчитывалась скорости горения. Точность определения скорости горения ±2%. Эффективность действия добавок оценивали величиной $Z = U_{доб}/U_0$, где $U_{доб}$ и U_0 – скорость горения топлива с добавками и без них, соответственно.

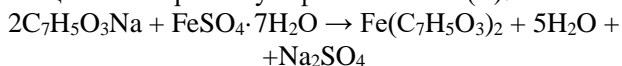
Таблица 1. Компонентный состав исследуемого ТРТ

Содержание компонента, %					Q _{ж,к} /Дж/кг
НЦ	НГЦ	ДНТ	ДБФ	Централит №2	Индустриальное масло
57	18	16	6	2	1
					2520

В первой серии опытов проведено исследование влияние 1,5% углеродных добавок на низкокалорийное топливо, результаты приведены на рисунках 1 и 2 и в таблице 2.

Наибольшей эффективностью обладает наноккомпозит графен/Fe₃O₄, при 2 МПа Z равно 3,5. При давлении выше 5 МПа значительно снижается ν от 0,78 и до 0,38. Отметим, что УНТ, модифицированные оксидом марганца, чуть более эффективны чем штатные УНТ.

Салицилат железа синтезировали путём реакции салицилата натрия с сульфатом железа (II):



Изучено также влияние модифицированных материалов на эффективность действия (рис. 2, 3, таблица 3) малотоксичного катализатора – салицилата железа (СЖ).

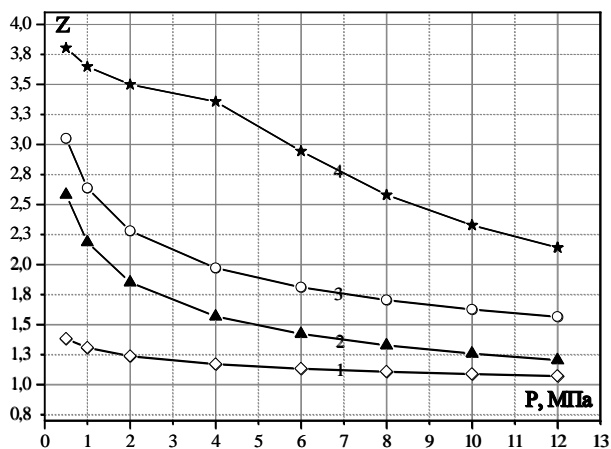


Рис. 1. Зависимость эффективности действия 1,5% углеродных добавок на скорость горения топлива от давления: 1 – сажка; 2 – УНТ; 3 – УНТ/Mn; 4 – Графен/Fe₃O₄.

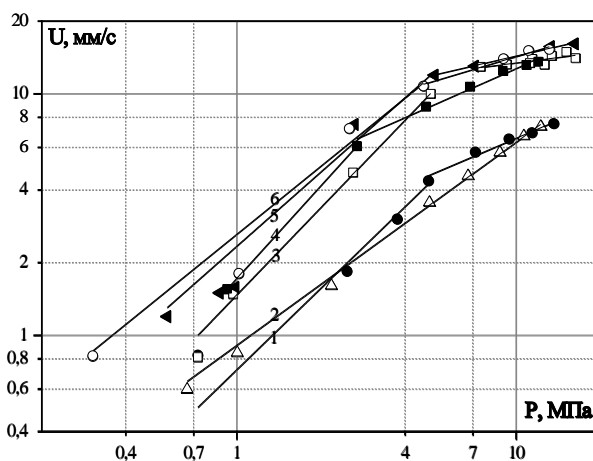


Рис. 2. Влияние 3% салицилата железа в сочетании с 1,5% углеродных добавок на скорость горения топлива: 1 – СЖ; 2 – без добавок; 3 – СЖ + сажка; 4 – СЖ + УНТ; 5 – СЖ + УНТ/Mn; 6 – СЖ + Графен/Fe₃O₄.

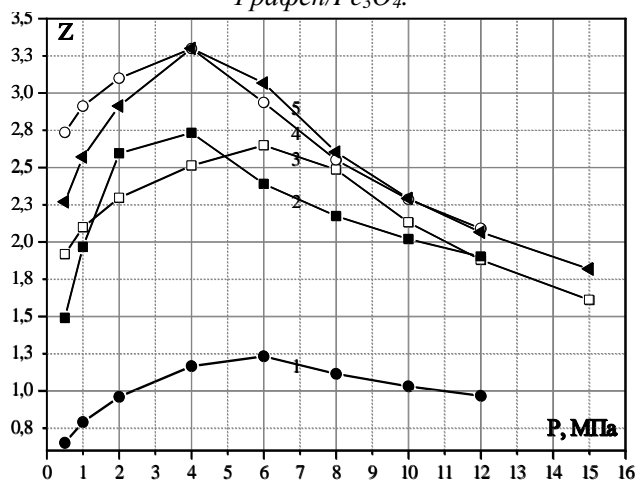


Рис. 3. Влияние 1,5% углеродных наноматериалов на эффективность действия 3% салицилата железа: 1 – СЖ; 2 – СЖ + УНТ; 3 – СЖ + сажка; 4 – СЖ + Графен/Fe₃O₄; 5 – СЖ + УНТ/Mn.

Таблица 2. Параметры горения топлива с углеродными материалами

Добавка (1,5%)	Закон скорости горения $U=Vr^\nu$ ($\Delta p = 0,5-12$ МПа)		U_2 , мм/с	Z_2	U_{10} , мм/с	Z_{10}
	V	ν				
Без добавок	0,91	0,84	1,6	-	6,3	-
Сажка [8]	1,19	0,76	2,0	1,2	6,8	1,1
УНТ [8]	1,99	0,60	3,0	1,9	7,9	1,3
УНТ/Mn	2,40	0,63	3,7	2,3	10,2	1,6
Графен/Fe ₃ O ₄	3,32 6,11	0,78 (0,5-5) 0,38 (5-12)	5,7	3,5	14,7	2,3

В индивидуальном виде салицилат железа не оказывает влияния на параметры горения низкокалорийного топлива. Наибольший каталитический эффект оказывают СЖ с УНТ/Mn ($\nu = 0,63$) и с наноккомпозитом графен/оксид железа: скорость увеличивается в 2,9 и в 3,1 раза при 2 МПа, и значение ν резко снижается от 0,84 до 0,35 и 0,27

выше 5 МПа, соответственно. При добавлении сажи показатель ν снижается от 0,84 до 0,15 от 8 МПа до 15 МПа, но до 8 МПа ν близко к 1, снижается устойчивость горения действие сажи на СЖ менее эффективно увеличивает скорость горения в 2,1 раза при 10 МПа.

Таблица 3. Параметры горения топлива с 3% салицилата железа с 1,5% различных углеродных добавок

Состав	Закон горения $U=Vp^\nu$		U_2 , мм/с	Z_2	U_{10} , мм/с	Z_{10}
	V	ν				
Без добавок	0,91	0,84 (0,5-12)	1,6	-	6,3	-
3% СЖ	0,72	1,12 (0,5-5)	1,6	1,0	6,5	1,0
	2,10	0,49 (5-12)				
3% СЖ+1,5% сажа	1,91	0,97 (0,5-8)	3,7	2,3	13,0	2,1
	9,50	0,15 (8-15)				
3% СЖ+1,5% УНТ	1,79	1,24 (0,5-3)	4,2	2,6	12,7	2,0
	3,93	0,51 (3-12)				
3% СЖ+1,5% УНТ/Mn	2,34	1,02 (0,5-4)	4,7	2,9	14,4	2,3
	7,75	0,27 (4-15)				
3% СЖ+1,5% Графен/Fe ₃ O ₄	2,65	0,93 (0,5-5)	5,0	3,1	14,4	2,3
	6,43	0,35 (5-12)				

Заключение

Модифицированные углеродные материалы как в индивидуальном виде, так и при действии на малотоксичный катализатор приводят к повышению скорости горения. Модификация УНТ приводит к незначительному увеличению их эффективности. Наибольшей эффективностью обладает наноккомпозит графен/Fe₃O₄ ($\nu = 0,38$ свыше 5 МПа, $Z_2 = 3,5$), что, вероятно, обусловлено особой структурой графена - он является одномерным однослойным материалом, с высокой теплопроводностью [9], что возможно приводит к дополнительному повышению эффективности. В индивидуальном виде данный наноккомпозит обладает даже большей эффективностью, чем в сочетании с салицилатом железа. По результатам проделанной работы можно заключить, что модифицированные углеродные материалы являются перспективным методом регулирования баллистических характеристик.

Список литературы

1. Денисюк А.П. Особенности влияния некоторых катализаторов на горение баллистических порохов / А.П. Денисюк, Л.А. Демидова // Физика горения и взрыва. – 2004. – Т. 40, № 3. – С. 69-76.
2. СанПиН «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» от 01 марта 2021 г. № 1.2.3685-21.
3. Catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate and combustion of composite solid

propellants over green synthesized CuO nanoparticles / J.K. Sharma, P. Srivastava, G. Singh [orr et al.] // Thermochim. Acta. – 2015. – Vol. 614. – P. 110–115.

4. Shourya Jain. MnO₂-coated graphene foam micro-structures for the flame speed enhancement of a solid-propellant / Shourya Jain, Li Qiao // Proceedings of the Combustion Institute. – 2018. – Vol. 37, № 4. P. 1-8.

5. О механизме действия Fe₂O₃ при горении модельного нитроглицеринового пороха / Л.А. Головина, А.П. Денисюк, Н.П. Токарев [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 18, № 6. – С. 137-140.

6. Chemically driven carbon-nanotube-guided thermopower waves / W. Choi, S. Hong, J. Abrahamson [orr et al.] // Nature Mater. – 2010. – Vol.9. – P. 423–429.

7. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности катализа горения пороха / А.П. Денисюк, Ю.М. Милёхин, Л.А. Демидова, В.А. Сизов // Доклады Академии Наук. – 2018. – Т. 483, № 6. – С. 632-634.

8. Киричко В.А. Влияние углеродных нанотрубок на эффективность действия катализаторов горения низкокалорийного пороха / В.А. Киричко, В.А. Сизов, А.П. Денисюк // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. XXX, № 8. – С. 29-31.

9. Recent advances on graphene microstructure engineering for propellant-related applications / Y Liu, J. Zheng, X. Zhang [orr et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2021. – Vol. 138, № 16.

УДК 662.311.11; 662.312.5

Гулаков М.Ю., Ткачев К.А., Тарасова С.Э., Денисюк А.П.

Влияние углеродных нанотрубок на профиль волны горения модельного состава на основе перхлората аммония

Гулаков Михаил Юрьевич – аспирант 4 года, ведущий инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; gulakov.m.i@muctr.ru;

Ткачев Кирилл Андреевич – студент 5 курса кафедры химии и химической технологии высокомолекулярных соединений;

Тарасова София Эдуардовна – студентка 5 курса кафедры химии и химической технологии высокомолекулярных соединений;

Денисюк Анатолий Петрович – доктор технических наук, профессор кафедры химии и химической технологии высокомолекулярных соединений;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д.20.

В работе изучено влияние углеродных нанотрубок на профиль волны горения при давлении 3 МПа. Показано, что углеродные нанотрубки не изменяют структуру волны горения, снижают максимальную экспериментальную температуру горения на 114К, которая при этом выше, чем расчетная..

Ключевые слова: топливо на основе перхлората аммония, углеродные нанотрубки, профиль волны горения

The influence of carbon nanotubes on combustion wave profile of model propellant based on ammonium perchlorate

Gulakov M. Yu., Tkachev K.A., Tarasova S.E, Denisjuk A.P.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The effect of carbon nanotubes on the combustion wave profile at 3 MPa is studied in this work. It is shown that carbon nanotubes do not change the structure of the combustion wave, and reduce the maximum experimental temperature by 114K, which is at the same time higher than the calculated one.

Key words: propellant based on ammonium perchlorate, carbon nanotubes, combustion wave profile.

В [1] работе высказано предположение, что механизм катализа горения смесевых систем на основе перхлората аммония такой же, как и для баллиститных порохов [2] и взрывчатых веществ, содержащих NO_2 группы [3], т.е. на поверхности горения должен образоваться углеродный каркас, на котором происходит накопление частиц катализатора, которые ускоряют тепловыделение в зоне каркаса, а также значительно (до 7 раз) увеличивают коэффициент теплопроводности каркаса ($\lambda_{\text{каркаса}}$) который в 3-10 раз превышает значения λ для образца без катализатора. В [4] показано, что УНТ усиливают действие ферроценового катализатора при горении смесевой композиции на основе ПХА, при этом эффективность его действия снижается с ростом давления. Также выяснилось, что УНТ без катализатора увеличивают скорость горения топлива, но их эффективность усиливается с увеличением давления. Предполагалось, что это обусловлено тем, что УНТ накапливаются на поверхности горения и этот слой имеет повышенный коэффициент теплопроводности ($\lambda_{\text{слоя}}$), по сравнению с газовой зоной образца без УНТ, за счет этого увеличивается тепловой поток в к-фазу и возрастает скорость горения. Экспериментально этот вопрос не исследован. Это и явилось целью работы.

Исследования проводили на модельном составе ($\alpha=0,54$, $T_r=1868$ К при 3 МПа), состоящем из 70% перхлората аммония ($d < 25$ мкм), 12,2% поливинилбутирала, 15,8% дибутилфталата, 1,4% фторопласта и технологических добавок. Углеродные

нанотрубки марки «Таунит-М» (г. Тамбов) в количестве 5% вводились в образец сверх 100%. Образцы изготавливались с использованием вальцевания и проходного прессования. Скорость горения определяли в приборе постоянного давления в атмосфере азота с использованием цилиндрических зарядов диаметром 7 мм, забронированных в ПВХ трубки. Эффективность влияния УНТ на скорость горения оценивалась параметром $Z_i = u_{\text{УНТ}}/u_0$, где $u_{\text{УНТ}}$ – скорость горения образца с УНТ, а u_0 – скорость горения образца без них; i – величина давления.

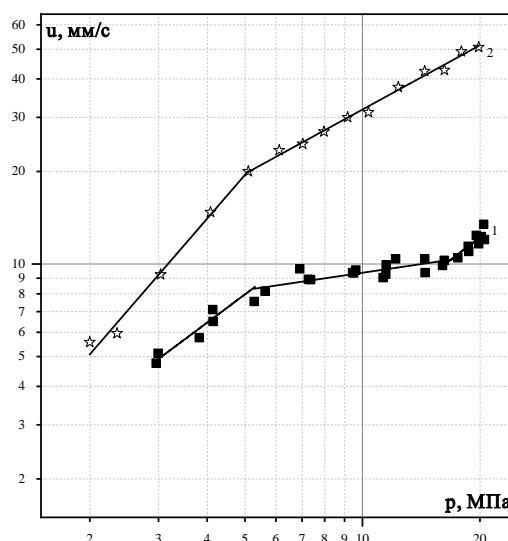


Рис. 1. Влияние 5% УНТ на скорость горения модельного топлива: 1 – без добавок; 2 – 5% УНТ

Как видно из рис. 1, базовый образец начинает гореть с 3 МПа со скоростью 5 мм/с, а образец с 5% УНТ с 2 МПа. УНТ при давлении 3 МПа увеличивают скорость горения в 1,9 раза, и с ростом давления их влияние усиливается ($Z_3 = 1,9$ МПа; $Z_{10} = 3,5$), что приводит к значительному повышению значения v (от 0,3 до 0,7) в законе горения $u=Vp^v$. Напротив, влияние катализатора с увеличением давления падает и, соответственно, снижается величина v [4].

Влияние УНТ на параметры волны горения образца при давлении 3 МПа определяли по методике [5] с помощью ленточных вольфрам-рениевых термопар П-образной формы с толщиной ~ 5 мкм и с плечом ~ 1 мм. За температуру поверхности принималась температура кипения дибутилфталата, как наиболее легколетучего компонента в составе образца. При 3 МПа она рассчитывалась по зависимости упругости паров от давления по формуле $Lg P$ (мм рт. ст.) = $-5248/T(K) + 12$ [6] и составила 646 К.

Типичная осциллограмма представлена на рис.2. На всех кривых $T(x)$ отмечали следующие параметры: l^* - ширину прогреваемого слоя к-фазы, на которой разогрев падает в e раз (от $T_{п}$ до T^*); $\varphi=dT/dx$ - температурный градиент зоны над поверхностью горения, который необходим для расчета теплового баланса к-фазы, его вычисляли на расстоянии 50 мкм от $T_{п}$; T_{max} - максимальная температура горения, величину χ - коэффициент температуропроводности ($\chi=u \cdot l^*$). Результаты обработки представлены в таблице 1.

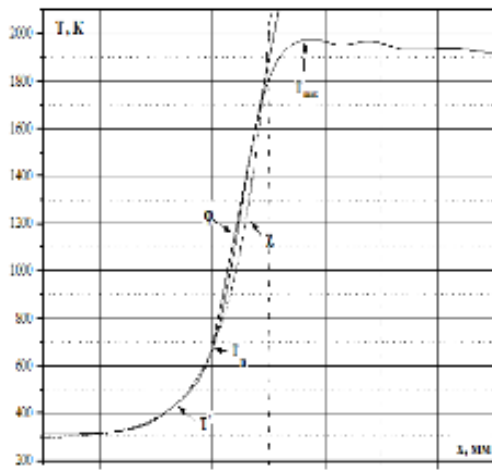


Рис.2. Типичная осциллограмма

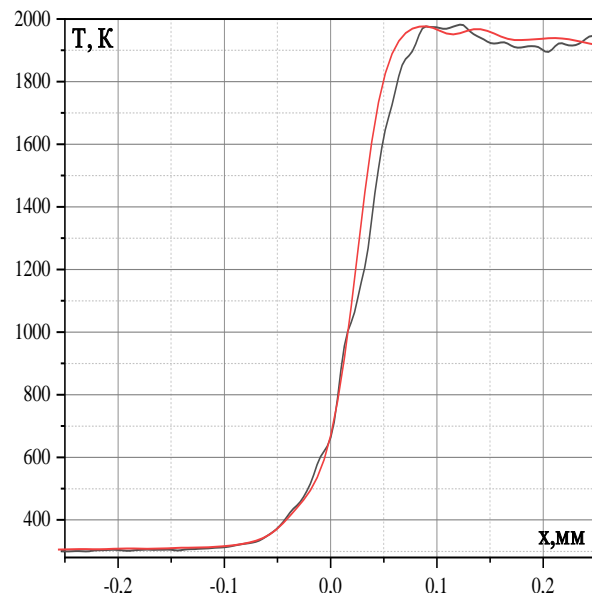


Рис.3. Температурные профили в волне горения образца без УНТ при 3 МПа

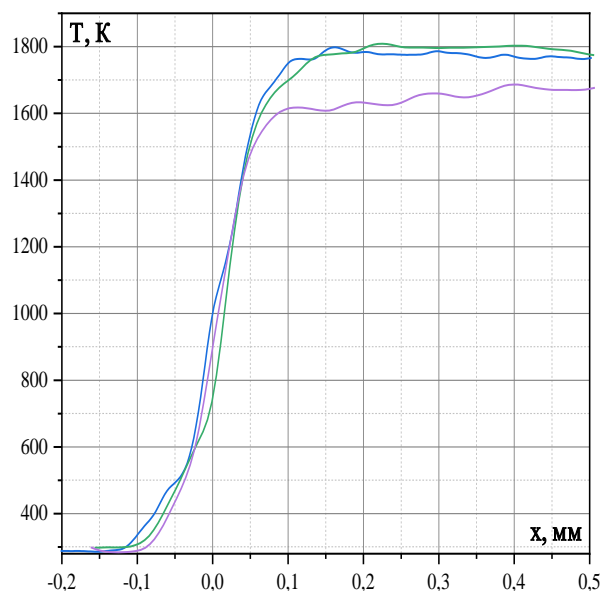


Рис.4. Температурные профили в волне горения образца с 5% УНТ при давлении 3 МПа

Таблица 1. Параметры температурного профиля в волне горения образцов при $p = 3$ МПа

Образцы	u_3 , мм/с	Z_3	$T_{п}$, К	T^* , К	l^* , мм	$\varphi \cdot 10^4$, К/см	$T_{расч}$, К	T_{max} , К	l_{max} , мкм	$\chi \cdot 10^{-3}$, см ² /с
Без добавок	5	-	646	423	-0,002	-2,6	1868	-115	-0,003	-0,1
					0,035	21,2	1858	0,087	1,8	
5%УНТ	9,3	1,9	646	423	+0,002	+2,5	1744	+116	+0,003	+0
					-0,022	-1,2	1648	-56	-0,02	-0,9
					+0,034	+1,0	1744	+66	+0,02	+0,7

Как видно из рис.3, волна горения образца без УНТ имеет однопламенную структуру, градиент температуры в зоне над поверхностью горения имеет высокое значение $21,2 \cdot 10^4$ К/см, что свидетельствует о высокой скорости тепловыделения в ней, а экспериментальная максимальная температура горения (1858 К) равна расчетной. УНТ (рис.4) не меняет структуру волны горения, но снижает ϕ почти в 1,6 раза, при этом максимальная экспериментальная температура превышает расчетную температуру по программе REAL [7] на ~ 100 К. Это можно объяснить тем, что эндотермическая реакция $C + CO_2 = 2CO$ не успевает проходить полностью в зоне максимальной температуры горения из-за малого времени ее существования. Возникает вопрос о том, за счет каких факторов УНТ увеличивают скорость горения образца, если уменьшается градиент температуры (dT/dx) над поверхностью горения. В этом плане рассмотрим два варианта.

Первые - нанотрубки увеличивают скорость тепловыделения в к-фазе, в том числе в результате их окисления. Это может привести к уменьшению ϕ , так как скорость оттекающих промежуточных газообразных продуктов увеличится в 1,9 раза и соответственно уменьшится время на их взаимодействие и, следовательно, уменьшится количество выделяемого тепла. Проведенные нами эксперименты показали, что смесь ПХА с УНТ горит с такой же скоростью что и смесь ПХА с сажей, которая в отличие от УНТ не ускоряет горение исследованного образца, т.е. УНТ не является более активным горючим, чем сажа.

Второй - в литературе отмечается что УНТ имеют высокую теплопроводность [8] и это может привести к увеличению скорости горения, т.к. $u \sim \sqrt{\lambda \Phi}$, где Φ – скорость тепловыделения. Тогда $u_{УНТ}/u_0 \sim \sqrt{(\lambda_{УНТ}/\lambda_0) \cdot (\Phi_{УНТ}/\Phi_0)} \sim \sqrt{1,1 \lambda_{УНТ}/\lambda_0}$. λ_0 для газовой зоны образца без УНТ рассчитывали по формуле, предложенной в [5]: $\lambda_{газ} = (0,167\sqrt{T_p} - 2,67) \cdot 10^{-4}$ кал/г·К. Из расчета следует, что $\lambda_{газ} = 6,6 \cdot 10^{-4}$ кал/г, а для увеличения скорости горения в 1,9 раза $\lambda_{УНТ}$ должна быть в 4 раза больше $\lambda_{газ}$. Известно, что для порохов [2] и для ароматических ВВ [3] такое увеличение скорости горения обеспечивается при примерно таком же увеличении λ .

На возможность образования сажистого каркаса на поверхности горения исследованного образца с УНТ показали опыты по определению температуры вспышки образцов с УНТ и без них. Ее по стандартной методике определяли на таблетках массой 50 мг, помещенных в стеклянную пробирку в термостате при температуре 100°C , которая повышалась со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Как видно из рис.5, для образца с УНТ стенки покрыты сажей, а на выходе из пробирки происходит смешение газов с воздухом с последующим их воспламенением.

Таким образом, можно полагать, что увеличение скорости модельного образца при введении УНТ происходит за счет образования на поверхности

горения слоя УНТ, теплопроводность которого в 4 раза выше, чем для газовой зоны образца без УНТ.



Рис. 5. Эффекты при вспышке образцов: а – без УНТ; б – с УНТ

Список литературы

1. Синдицкий В.П., Черный А.Н., Марченков Д.А. Механизм катализа горения производными ферроцена. 2. Горение топлив на основе перхлората аммония с производными ферроцена // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т.50, №2. – С.40-50.
2. Денисюк А.П., Демидова Л.А., Галкин В.И. Ведущая зона горения баллистических порохов с катализаторами // Физика горения и взрыва. – 1995. – Т.31, №2. – С.32-40.
3. Denisjuk A. P., Zar N. A., Shepelev Y. G. Energetic materials combustion catalysis: Necessary conditions for implementation // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2021. — Vol. 46, no. 1. — P.90–98.
4. Гулаков М.Ю., Денисюк А.П., Апарина Г.В., Аверьянов А.А. Влияние углеродных нанотрубок на катализ горения топлива на основе перхлората аммония / Вестник СамГТУ. Серия «Взрывчатые вещества, пороха и твердые ракетные топлива. Синтез, свойства, технология», научный журнал. – Самара: СамГТУ, 2022. – Вып. 15. Часть II. – С. 144-152.
5. Зенин А.А. Структура температурного распределения при стационарном горении баллистического пороха // ФГВ. 1966. – Т. 2. №3. – с. 67-76.
6. Справочник химика. М. – Л.: Издательство «Химия», 1966. – 1071с.
7. Белов Г.В. Программный комплекс «REAL» для моделирования равновесных состояний термодинамических систем при повышенных значениях температуры и давления, Версия 3.5, МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2003.
8. Berber S., Kwon Y., Tomanek D. Unusually High Thermal Conductivity of carbon nanotubes // Chem, Phys. Lett. – 2000. – V.84., №20. – P.4613-4616.

УДК 662.352:662.311.11

Черникова И.В., Доценко В.Д., Сизов В.А.

Влияние различных соединений меди на закономерности горения двухосновного пороха

Черникова Ирина Владимировна – студентка 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; irka27102000@mail.ru.

Доценко Варвара Дмитриевна – аспирант I года обучения кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Сизов Владимир Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

В статье исследовано влияние различных медных соединений, таких как наноразмерная медь, оксид меди и органические соединения меди, совместно с различными углеродными материалами на скорость горения двухосновного пороха. Введение модификаторов повышает скорость горения и снижает зависимость скорости горения от давления. Эффективность их действия значительно выше при использовании углеродных нанотрубок, чем сажи.

Ключевые слова: двухосновный порох, модификаторы горения, соединения меди, углеродные материалы, скорость горения.

The effect of different copper compounds on the double base propellant combustion regularities

Chernikova I.V.¹, Dotsenko V.D.¹, Sizov V.A.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the effect of copper compounds such as nanocopper, copper oxide and organic copper salts on the burning rate of a double base propellant in combination with carbon materials. Applying of modifiers enhance the burning rate and put down dependence of the burning rate from pressure. The effectiveness of using carbon nanotubes is higher than carbon black.

Keywords: double base propellant, burning rate modifiers, copper compounds, carbon materials, burning rate.

Введение

Применение двухосновных порохов зависит от возможности целенаправленного регулирования баллистических характеристик, к которым относится скорость горения, а также ее зависимость от давления и начальной температуры. Зависимость скорости горения от давления выражается законом $U = Br^{\nu}$, где U – линейная скорость горения; p – давление; B , ν – коэффициенты. По степенному показателю ν можно оценить зависимость скорости горения от давления.

Снижение зависимости скорости горения от давления возможно путем ввода различных модификаторов, например, неорганических и органических солей переходных металлов, эффект которых усиливается при вводе углеродных материалов, таких как сажа (С) [1] или углеродные нанотрубки (УНТ) [2]. На поверхности горения пороха образуется сажистый каркас, на котором происходит накопление частиц катализатора, что способствует увеличению тепловыделения из газовой зоны в конденсированную фазу [3]. Чем больше степень покрытия поверхности горения каркасом, содержащим катализатор, тем выше каталитический эффект. На примере высококалорийного пороха было показано [2], что поверхность горения пороха без модификатора и углеродных добавок ровная, а с модификатором лишь частично покрыта сажистым каркасом (~10%). При введении в состав УНТ поверхность покрыта каркасом на 80%, он имеет сложную многослойную структуру, в то время как при введении С всего на 30%.

Так как каркас на поверхности горения содержит большое количество металла, который обладает большей теплопроводностью, чем газовая зона, ведущей зоной горения становится зона над поверхностью горения, в то время как ведущей зоной горения порохов без добавок является конденсированная фаза [2]. Поэтому возникает перспектива увеличения массовой доли металла в составе модификатора, который накапливается на сажистом каркасе, для регулирования параметров горения и повышения скорости горения.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на высококалорийном модельном двухосновном порохе, состоящим из 49% нитроцеллюлозы (НЦ), 49% нитроглицерина (НГЦ), 1% стабилизатора химической стойкости и 1% технологической добавки. В качестве модификаторов горения использовали различные соединения меди – медь в индивидуальном виде (наноразмерные частицы), оксид меди (I), а также органические соединения (ацетилацетонат (АцМ) и салицилат). Салицилат меди (СМ) с различным содержанием металла в составе был синтезирован на кафедре ХТВМС. Синтез проводили с использованием салициловой кислоты, серноокислой меди (медный купорос) и едкого натра (NaOH). Путем варьирования молярных/массовых соотношений было получено 3 партии модификатора. Первая партия содержит 40% массовой доли меди, вторая - 50%, третья - 60%. В штатном модификаторе содержание меди варьируется от 40 до 42,8%.

Для подтверждения чистоты синтезированного салицилата меди была проведена ИК-спектроскопия (рис. 1). Полученные спектры сравнили со спектрами штатного модификатора, производимого промышленно. Содержание меди в соли было проверено

экспериментальным методом при помощи титрования. Синтез первой партии синтезированного модификатора содержал дополнительную горячую промывку, содержание меди в этой партии и штатном модификаторе примерно одинаково.

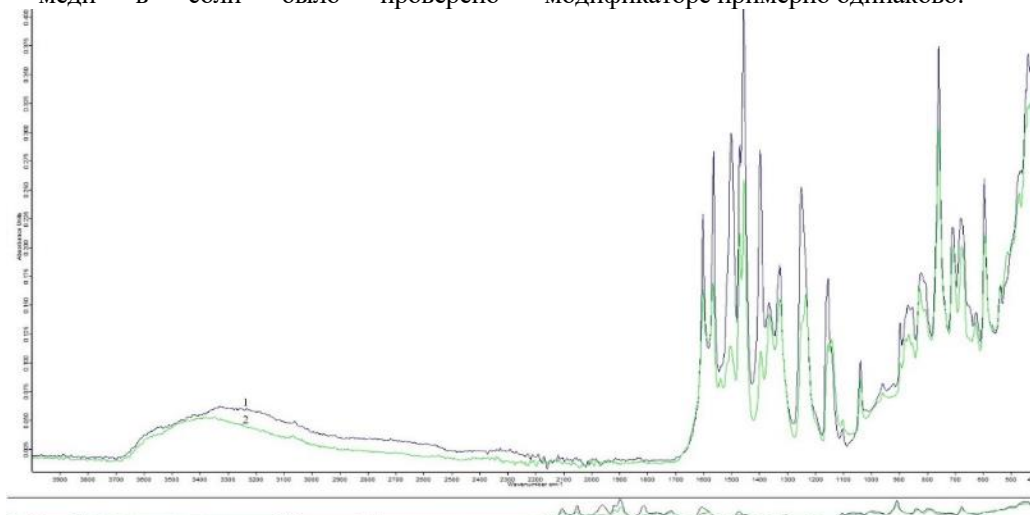


Рис.1 ИК-спектры салицилата меди: 1 - синтезированный СМ (60%); 2- штатный СМ

Скорость горения определяется по приросту давления методом угловых точек в приборе постоянного давления (ППД) в атмосфере азота. Точность определения скорости горения $\pm 2\%$. Для проведения эксперимента подготавливаются цилиндрические бесканальные образцы диаметром 7 мм и высотой ~ 15 мм, которые бронируются по боковой поверхности для обеспечения горения с торца.

В первой серии опытов рассматривается влияние салицилата меди различных партий совместно с углеродными добавками на закономерности горения двухосновного пороха (рис.2, табл.1). Эффективность действия добавок оценивали величиной $Z = U_{доб}/U_0$, где $U_{доб}$ и U_0 – скорость горения пороха с добавками и без них, соответственно.

Видно, что нет четкой зависимости эффективности действия добавок от количества меди в модификаторе, так, наибольшая скорость горения достигается при содержании меди 40-50%, с увеличением количества металла скорость горения незначительно снижается. Все синтезированные салицилаты меди оказывают одинаковое влияние на зависимость скорости горения от давления – параметр ν снижается от 0,74 до 0,60-0,62 при вводе совместно с УНТ. При добавлении сажи к модификатору горения скорость горения ниже, чем при вводе УНТ, и зависимость скорости горения от давления выше. Такое действие УНТ обусловлено их

строением и формированием на поверхности горения более прочного каркаса с развитой площадью поверхности, что способствует лучшему удержанию частиц модификатора в зоне над поверхностью горения.

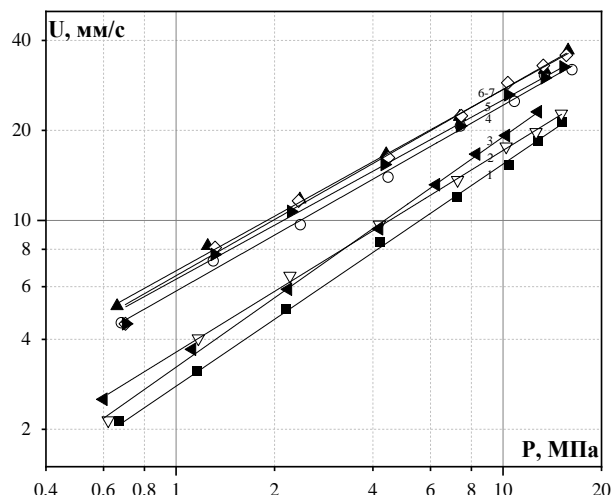


Рис.2 Зависимость скорости горения пороха от давления: 1 - без добавок; 2- 3% СМ (2п) + 1,5% С; 3- 3% СМ (3п) + 1,5% С; 4- 3% СМ (шт) + 1,5% УНТ; 5- 3% СМ (3п) + 1,5% УНТ; 6- 3% СМ (2п) + 1,5% УНТ; 7- 3% СМ (1п) + 1,5% УНТ.

Таблица 1. Параметры горения пороха с различными партиями СМ

Содержание меди, %	Добавка	Закон скорости горения $U=Bp^\nu$			U_2 , мм/с	Z_2	U_{10} , мм/с	Z_{10}
		B	ν	Δp , МПа				
-	Без добавок	2,78	0,74	0,5-15,0	4,6	-	15,3	-
40,0-42,8	3% СМ (шт) + 1,5% УНТ	5,80	0,62	0,5-15,0	8,9	1,9	24,2	1,6
40	3% СМ (1п) + 1,5% УНТ	6,78	0,61	0,5-15,0	10,3	2,3	27,6	1,8
50	3% СМ (2п) + 1,5% С	3,62	0,67	0,5-15,0	5,8	1,2	16,9	1,1
	3% СМ (2п) + 1,5% УНТ	6,56	0,61	0,5-15,0	10,0	2,2	27,2	1,8
60	3% СМ (3п) + 1,5% С	3,23	0,77	0,5-15,0	5,5	1,2	19,0	1,2
	3% СМ (3п) + 1,5% УНТ	6,36	0,60	0,5-15,0	9,6	2,1	25,3	1,7

Во второй серии опытов рассматривается действие различных соединений меди и, в частности, влияние органической части молекулы на параметры горения модельного пороха (рис.3, табл.2).

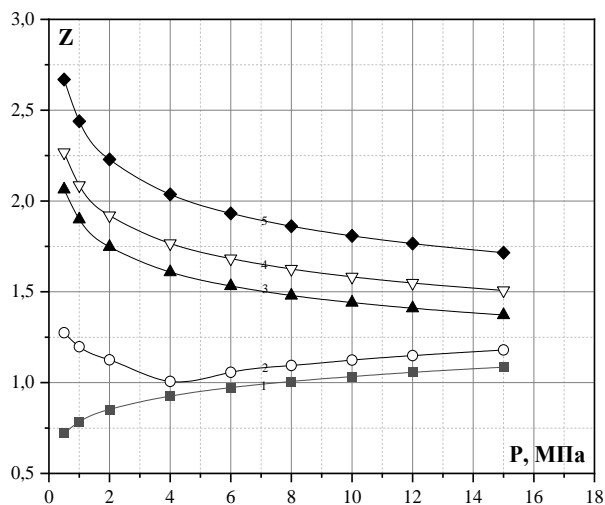


Рис. 3 Зависимость эффективности действия добавок от давления: 1- 3% Cu (нано) +1,5% УНТ; 2- 3% Cu₂O +1,5% УНТ; 3- 3% AuM +1,5% УНТ; 4- 3% CM (шт) +1,5% УНТ; 5- 3% CM (1п) +1,5%УНТ

Нанодисперсная медь и оксид меди (I) оказывают слабое влияние на скорость горения: наноразмерная медь за счет того, что затрачивается большее количество тепла на нагрев наночастиц, при этом наночастицы из-за своих размеров хуже накапливаются на углеродном каркасе. При добавлении оксида меди (I) скорость горения увеличивается на 25% в области низкого давления (до 4 МПа) и снижается показатель степени ν от 0,74 до 0,65; выше 4 МПа действие оксида аналогично действию наноразмерной меди, зависимость скорости горения от давления возрастает от 0,74 до 0,86. Органические модификаторы - ацетилацетонат меди (II) и салицилат меди - оказывают более значительное влияние, в частности, за счет того, что при горении и разложении органической части молекулы образуется дополнительный углерод, который помогает в образовании углеродного каркаса на поверхности. Действие штатного салицилата и ацетилацетоната близкое, синтезированный салицилат меди (с содержанием металла, как в штатном модификаторе) увеличивает скорость горения на 40-20% выше. Возможно, это связано с меньшим размером частиц синтезированного салицилата меди.

Таблица 2. Параметры горения пороха с различными добавками

Добавка	Закон скорости горения $U=Vr^\nu$			U_2 , мм/с	Z_2	U_{10} , мм/с	Z_{10}
	V	ν	Δp , МПа				
Без добавок	2,78	0,74	0,5-15,0	4,6	-	15,3	-
3% Cu (нано) + 1,5% УНТ	2,18	0,86	0,5-15,0	4,0	0,9	15,8	1,0
3% Cu ₂ O + 1,5% УНТ	3,33	0,65	0,5-4,0	5,2	1,1	17,2	1,1
	2,37	0,86	4,0-15,0				
3% AuM + 1,5% УНТ	5,28	0,62	0,5-15,0	8,1	1,8	22,0	1,4
3% CM (шт) + 1,5% УНТ	5,80	0,62	0,5-15,0	8,9	1,9	24,2	1,6
3% CM (1п) + 1,5% УНТ	6,78	0,61	0,5-15,0	10,3	2,3	27,6	1,8

Заключение

Все синтезированные салицилаты меди оказывают одинаковое влияние на зависимость скорости горения от давления – параметр ν снижается от 0,74 до 0,60-0,62 при вводе совместно с УНТ. Их эффективность незначительно выше, чем у штатного модификатора, четкой зависимости эффективности действия добавок от количества меди в модификаторе не наблюдается. Нанодисперсная медь и оксид меди (I) оказывают слабое влияние на скорость горения, ацетилацетонат меди оказывает влияние близкое по эффективности к штатному модификатору.

Список литературы

1. Денисюк А.П., Марголин А.Д., Токарев Н.П., Хубаев В.Г., и др. Роль сажи при горении

баллистических порохов со свинецсодержащими катализаторами // Физика горения и взрыва. 1977. Т.13. №4. С. 576-584.

2. Денисюк А.П., Милёхин Ю.М., Демидова Л.А., Сизов В.А. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности катализа горения пороха // Доклады Академии Наук. 2018. Т.483. №6. С. 628-630.

3. Соколова А.Д., Сизов В.А., Денисюк А.П. Влияние комбинированного катализатора с углеродными нанотрубками на скорость и параметры волны горения высококалорийного пороха // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т.34. № 9(232). С.117-119.

4. Сизов В.А., Демидова Л.А., Денисюк А.П. Механизм влияния катализаторов при горении низкокалорийного пороха. // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. №8. С. 16-20.

УДК 662.23

Доценко В.Д., Шелгачев Г.А., Сизов В.А., Денисюк А.П.

Закономерности горения энергонасыщенных мономеров и олигомера на их основе

Доценко Варвара Дмитриевна – аспирант I года обучения кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, dotsenko.v.d@muctr.ru;

Шелгачев Григорий Алексеевич – студент 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Сизов Владимир Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Денисюк Анатолий Петрович – доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

В статье исследуются закономерности горения энергонасыщенных мономеров и олигомера – продукта их сополимеризации. Вещества рассматриваются в качестве замены нитроцеллюлозы в составе баллиститного твердого ракетного топлива, обладают положительной энтальпией образования и содержат группы для дополнительного вклада энергии в процессе горения. В индивидуальном виде порошкообразный мономер C1 горит устойчиво, по скоростям горения жидкий мономер Z1 превосходит нитроглицерин. Олигомер Z1C1 имеет схожие закономерности горения с нитроцеллюлозой (12% N), а при добавлении нитроэфирного пластификатора до 60% горит быстрее системы НЦ/НГЦ (60/40).

Ключевые слова: энергонасыщенные полимеры, нитроцеллюлоза, скорость горения

Combustion regularities of the energetic monomers and oligomer on them

Dotsenko V.D.¹, Shelgachev G.A.¹, Sizov V.A.¹, Denisjuk A.P.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Combustion regularities of energetic monomers and oligomer, product of their copolymerization was studied. Substances are considered as a replacement of nitrocellulose in the double-base propellants compositions. These substances have a positive enthalpy of formation and contain groups for an additional contribution of energy in the combustion process. Individually, powdered monomer C1 burns stably; liquid monomer Z1 burns faster than nitroglycerin. The Z1C1 oligomer has similar combustion regularities with nitrocellulose (12% N), and with the addition of the nitroester plasticizer up to 60%, it burns faster than the NC/plasticizer system (60/40).

Key words: energetic polymers, nitrocellulose, burning rate

Введение

Одним из основных компонентов баллиститных порохов является нитроцеллюлоза (НЦ), находя применение в составах не только для военного направления, но и эксплуатации в мирных целях, в том числе в лакокрасочных, клеевых композициях и т.д. Востребованность НЦ обусловлена ее свойствами, такими как высокая механическая прочность, хорошая растворимость, совместимость с рядом доступных пластификаторов. Энергонасыщенный полимер имеет полисахаридную структуру [1], содержание азота в котором зависит от условий нитрации природной целлюлозы. Традиционные методы получения нитроцеллюлозы основаны на обработке древесной или хлопковой целлюлозы 78-83% азотной кислотой или нитрующими смесями, содержащими наряду с азотной кислотой индифферентные органические растворители или реагенты, связывающие воду. Для получения более чистого продукта предпочтительно использовать хлопчатник, содержащий больший процент α -целлюлозы, кроме этого, возможность использования древесного сырья существенно зависит от качества древесины. Промышленное нитрование целлюлозы не дает полную воспроизводимость свойств от партии к партии, что

приводит к возникновению проблемы контроля качества свойств готовых продуктов. Помимо этого, при таком объеме использования за счет отсутствия качественной отечественной базы сырья хлопчатника, процесс подготовки древесной целлюлозы для производства может занимать относительно большое количество времени.

Анализируя настоящую ситуацию, предполагается, что при возможности использования синтезированных энергонасыщенных полимеров может быть решен ряд возникающих проблем. Энергонасыщенные полимеры, содержащие экзопиридные группы, такие как азидные, нитро-, нитраза- группы, должны обладать положительной высокой энтальпией образования и плотностью [2]. Однородность партий позволит получать готовые составы с заданными свойствами.

На пути поиска новых энергонасыщенных полимеров, способных заменить нитроцеллюлозу, был синтезирован поливинилнитрат (ПВН), полученный в процессе нитрации поливинилового спирта [3]. Содержание азота смогли увеличить до 15,73% [4], при том, что максимально содержание азота в нитроцеллюлозе может теоретически достигать 14,14%, а при реальных условиях до 13,75%. Несмотря на успехи увеличения энергетики,

стабильность ПВН падает и растет чувствительность к механическому воздействию.

В [5] были изучены характеристики скорости горения энергетических материалов различных химических классов. Доказано, что лимитирующей стадией горения веществ является окислительно-восстановительный процесс. Скорость горения таких систем варьируется либо изменением реакционной способности окислителя и горючего, либо катализом окислительно-восстановительного процесса атомами металлов, входящими в состав молекулы. Для энергетических систем, способных гореть за счет тепла, выделяемого при разложении эндотермических фрагментов молекулы, скорость горения контролируется именно процессом разрушения. В этом случае скорость горения зависит от химической структуры, которая, в свою очередь, определяет скорость разложения.

В данной работе изучены закономерности горения мономеров в жидком и твердом агрегатном состоянии, а также олигомера, полученного путем сополимеризации изученных мономеров. Структура и характеристики веществ представлены в таблице 1. Температура горения и состав продуктов горения рассчитаны по программе "Real" [6]. В отличие от НЦ, температура горения мономеров ниже на 200-600 градусов, также вещества содержат большое количество твердого углерода ($> 10,0$ моль/кг), увеличенное количество азота, меньше CO (~ в 2,5 раза) и практически полное отсутствие CO₂ (~ в 10 раз меньше). Энтальпии образования веществ были

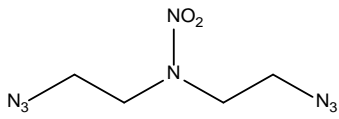
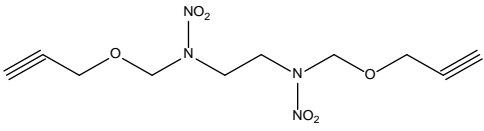
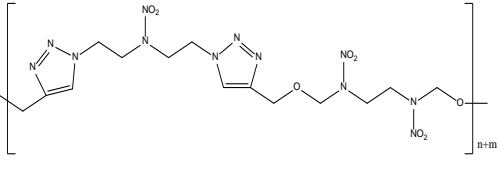
теоретически рассчитаны по методу вклада отдельных групп.

Экспериментальная часть

В качестве исследуемых веществ представлены жидкий мономер желтого цвета Z1 и порошкообразный мономер C1, состоящий из белых кристаллов. Вещества были синтезированы в ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, ранее в работах [7,8] были изучены закономерности горения других энергонасыщенных жидких мономеров. Для обеспечения послойного горения при определении баллистических характеристик, жидкий мономер был загущен коллоксилином в количестве 4% от имеющейся массы. Загущение проходило в плексигласовой трубке диаметром 7 мм и высотой от 14 мм при $T \sim 50-60^\circ\text{C}$ в течение 1-2 часов при периодическом перемешивании до полного растворения коллоксилина. Изготовленные методом глухого прессования шашки длиной 14 мм из порошкообразного вещества C1 бронируют в литоле в ПВХ трубки.

Олигомер Z1C1 является продуктом сополимеризации индивидуальных энергоемких мономеров Z1 и C1, и представляет собой стеклообразную массу желтого цвета. Заливка олигомера Z1C1 осуществлялась при постоянном поддержании температуры на уровне $\sim 80^\circ\text{C}$. Исключение воздушных включений и равномерное распределение полимера в трубке при плотной упаковке олигомера в расплавленном состоянии предотвращает проскоки пламени.

Таблица 1. Характеристики изученных веществ

Мономер (шифр)	Структурная формула	Брутто-формула	ΔH_f , кДж/кг	T_f (4МПа), К	Продукты горения, моль/кг
Z1		C ₄ H ₈ N ₈ O ₂	3040	2141	CO – 7,3 CO ₂ – 0,6 H ₂ – 14,0 N ₂ – 20,0 C(к) – 10,0
C1		C ₁₀ H ₁₄ N ₄ O ₆	527	1774	CO – 7,1 CO ₂ – 0,6 H ₂ – 14,9 N ₂ – 18,3 C(к) – 13,2
Z1C1		C ₁₄ H ₂₂ N ₁₂ O ₈	698	1654	CO – 13,6 CO ₂ – 0,4 H ₂ – 21,9 N ₂ – 11,6 C(к) – 15,0
	НЦ (12% N)	C _{22,7} H _{29,3} N _{8,6} O _{36,1}	-2799	2301	CO – 18,1 CO ₂ – 4,7 H ₂ – 6,0 N ₂ – 4,3 C(к) – ---

Изучение параметров горения осуществлялось путем сжигания образцов в приборе постоянного давления в атмосфере азота с регистрацией времени их горения с помощью датчика давления. Закономерности горения исследуемых мономеров и олигомера представлены на рис. 1 и в табл. 2.

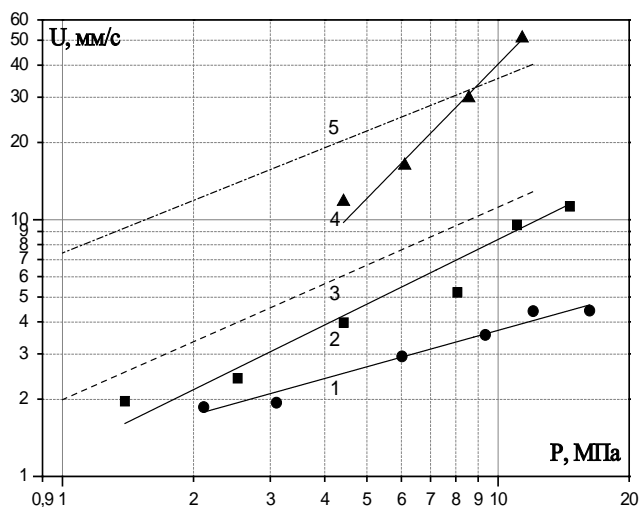


Рис. 1 Зависимость скорости горения веществ от давления: 1 – С1, 2 – Z1C1, 3 – НЦ (12% N), 4 – Z1, 5 – НГЦ (3% к-н).

Таблица 2. Параметры горения изученных мономеров

Мономер	Закон скорости горения $U=Vp^v$			U_4 , мм/с	U_{10} , мм/с
	V	v	Δp , МПа		
С1	1,25	0,47	2-15	2,4	3,7
Z1C1	1,20	0,79	0,1-12	3,6	7,4
НЦ (12% N)	1,99	0,75	1-12	2,8	11,2
НГЦ (3% к-н)	7,42	0,68	1-12	19,0	35,5
Z1	0,74	1,74	4-12	8,3	40,1

Горение Z1 начинается с 4 МПа и наблюдается высокая зависимость от давления ($v = 1,74$), скорость существенно превышает скорость горения нитроцеллюлозы и при давлении 10 МПа скорость горения нитроглицерина. В данных условиях такое высокое значение v может указывать на неустойчивый характер горения, что, возможно, связано с необходимостью дополнительного загущения жидкого мономера. В индивидуальном виде порошкообразный мономер С1 горит равномерно на всем участке исследуемого давления с невысокой зависимостью от давления ($v = 0,47$). Олигомер Z1C1 в индивидуальном виде горит равномерно с выделением большого количества конденсированных продуктов горения. Скорость горения и зависимость от давления сопоставимы с характеристиками нитроцеллюлозы (12% N). В свою очередь, НГЦ, загущенный 3-мя % коллоксилина, горит значительно быстрее.

Была исследована возможность растворения олигомера в нитроглицерине. Растворение проводилось при температуре $\leq 70^\circ\text{C}$ при периодическом перемешивании. В ходе эксперимента было выявлено, что при смешении с увеличением содержания нитроэфира больше 50% в смеси вязкость снижается, ниже 40% растворение олигомера занимает значительно больше времени ~ 24 часа. Поэтому было изучено влияние оптимального соотношения с нитроэфиром на системах Z1C1+НГЦ (60/40) и (50/50). Бронирование готового растворенного вещества осуществлялось в плексигласовые трубки одинаковой длины 14 мм с исключением воздушных включений. Закономерности горения систем представлены на рис. 2 и в табл. 3. Полученные параметры смеси растворенного олигомера в нитроглицерине исследовали относительно системы НЦ+НГЦ (50/50) и среднекалорийного пороха Н, который сравним с содержанием НЦ+пластификатор (60/40).

Растворение олигомера в нитроглицерине приводит к росту скорости горения. При сравнении закономерностей горения смесей Z1C1+НГЦ (50/50) и Z1C1+НГЦ (60/40) для второго образца наблюдается 2 участка на кривой $U(p)$. В диапазоне давления до 6 МПа значение v было снижено от 0,78 для образца Z1C1+НГЦ (50/50), до 0,39 для Z1C1+НГЦ (60/40). Выше 6 МПа наблюдается участок с повышенным значением v . При прочих равных условиях смесь Z1C1+НГЦ (50/50) горит быстрее системы НЦ+НГЦ (50/50) и среднекалорийного пороха Н (НЦ/пластификатор (60/40)). Смесь Z1C1+НГЦ (60/40) горит со скоростями выше пороха Н и имеет примерно схожие скорости с НЦ+НГЦ (50/50) при низких давлениях.

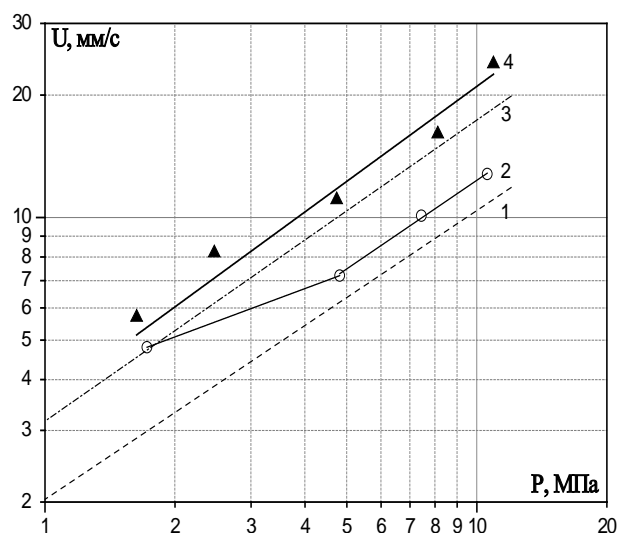


Рис. 2 Влияние НГЦ на скорость горения образца Z1C1:

1 – Порох Н (НЦ+НГЦ (60/40)); 2 – Z1C1+НГЦ (60/40); 3 – НЦ+НГЦ (50/50); 4 – Z1C1+НГЦ (50/50).

Таблица 3. Параметры горения изученных веществ

Система	Закон скорости горения $U=Vp^v$			U_2 , мм/с	U_{10} , мм/с
	V	v	Δp , МПа		
Порох Н (НЦ+НГЦ (60/40))	2,03	0,71	1-12	3,3	10,4
Z1C1+НГЦ (60/40)	3,87	0,39	1,5-6	5,1	12,3
	2,34	0,72	6-12		
НЦ+НГЦ (50/50)	3,16	0,74	1-12	5,3	17,4
Z1C1+НГЦ (50/50)	3,53	0,78	1,5-12	6,1	21,2

Заключение

Мономер Z1 в жидком виде имеет высокую скорость горения, схожую со скоростью горения нитроглицерина при повышенном давлении, но характер горения неустойчив. Данный недостаток возможно будет устранен при увеличении степени загущения. Порошкообразный мономер C1 горит устойчиво на всем промежутке исследуемого давления.

Олигомер Z1C1 в индивидуальном виде имеет схожие скорости горения и значение v с нитроцеллюлозы (коллоксилин, 12% N). Смесь с НГЦ в соотношении (60/40) имеет большую скорость горения, чем среднекалорийный порох Н, в интервале 1-6 МПа зависимость от давления была снижена от 0,71 до 0,39. Увеличение содержания нитроэфирного пластификатора до соотношения Z1C1/НГЦ (50/50) способствует повышению скорости горения, смесь горит быстрее системы НЦ+НГЦ (50/50).

Изученный олигомер обладает недостаточной молекулярной массой для переработки методом вальцевания. Изученные мономеры возможно рассматривать как наполнитель (C1) или как

дополнительный пластификатор (Z1) баллистических порохов.

Работа выполнена по гранту Министерства науки и высшего образования №075-15-2020-803

Список литературы

1. Tarchoun A. F., Trache D., Klapötke T. M., et al. A Promising Energetic Polymer from Posidonia oceanica Brown Algae: Synthesis, Characterization, and Kinetic Modeling // Macromolecular chemistry and physics. 2019. – P.15. DOI: 10.1002/macp.201900358
2. Мелешко В.Ю., Павловец Г.Я., Грек А.А., Златкина В.Л. Об использовании веществ с высокой энергетической плотностью в энергетических конденсированных системах // XVI Всероссийский симпозиум по горению и взрыву. 2022. – С. 69-70.
3. Provatas A. Energetic polymers and plasticisers for explosive formulation – A review of recent advances // DSTO Aeronautical and maritime laboratory. 2000. – P.37
4. Paraskos A. J. Energetic Polymers: Synthesis and Applications // Energetic Materials. 2017. – P. 91-134 DOI 10.1007/978-3-319-59208-4_4
5. Fogelzang A. E., Sinditskii V. P., Egorshv V. Y., Serushkin V. V. Effect of structure of energetic materials on burning rate // MRS Online Proceedings Library (OPL). 1995. Vol. 418. P. 151-161. DOI: 10.1557/PROC-418-151
6. Belov G.V. Thermodynamic Analysis of Combustion Products at High Temperature and Pressure // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1998. Vol. 23, № 2. – P. 86-89.
7. Доценко В.Д., Сизов В.А., Денисюк А.П. Закономерности горения энергонасыщенных мономеров // Успехи в химической технологии. 2021. Т. 35, № 10. – С. 28-30.
8. Омран Ф.Ш., Доценко В.Д., Сизов В.А. Изучение свойств энергетических мономеров как возможных пластификаторов нитроцеллюлозы // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36, №10. – С. 116-119.

УДК 547.883

Залеская Е.А., Рудаков Г.Ф.

Синтез новых (3,3-динитроазетидин-1-ил)-1,2,4,5-тетразинов

Залеская Елизавета Алексеевна – студент 5 курса кафедры химии и технологии органических соединений азота.

Рудаков Геннадий Федорович – доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота;

rudakov.g.f@muctr.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

Описан синтез 3-(3,3-динитроазетидин-1-ил)-1,2,4,5-тетразина и 6-(3,3-динитроазетидин-1-ил)тетразоло[1,5-*b*][1,2,4,5]тетразина из 3-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина и 3-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-(3,3-динитроазетидин-1-ил)-1,2,4,5-тетразина. Методами ИК и ¹H ЯМР спектроскопии исследована азидо-тетразольная таутомерия 6-(3,3-динитроазетидин-1-ил)тетразоло[1,5-*b*][1,2,4,5]тетразина. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии была оценена термостойкость новых материалов и рассчитаны их энергетические характеристики.

Ключевые слова: 1,2,4,5-тетразин, 3,3-динитроазетидин, нуклеофильное замещение, азидирование, азидо-тетразольная таутомерия.

Synthesis of new (3,3-dinitroazetidyn-1-yl)-1,2,4,5-tetrazines

Zalenskaya E.A., Rudakov G.F.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The synthesis of 3-(3,3-dinitroazetidyn-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine and 6-(3,3-dinitroazetidyn-1-yl)tetrazolo[1,5-*b*][1,2,4,5]tetrazine from 3-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine and 3-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-(3,3-dinitroazetidyn-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine is described. The azido-tetrazole isomerization of 6-(3,3-dinitroazetidyn-1-yl)tetrazolo[1,5-*b*][1,2,4,5]tetrazine was studied by the methods of IR and ¹H NMR spectroscopy. The thermal stability of new materials was estimated by differential scanning calorimetry and their energetic characteristics were calculated.

Key words: 1,2,4,5-tetrazine, 3,3-dinitroazetidine, nucleophilic substitution, azidation, azido-tetrazolo isomerization.

Введение

Активное использование нитроазетидиновых фрагментов для построения энергоемких материалов было инициировано синтезом мощного взрывчатого вещества – 1,3,3-тринитроазетидина (TNAZ) [1]. Благодаря своим специфическим свойствам данное соединение было предложено к использованию в качестве низкоплавкого ВВ и компонента целого ряда энергетических композиций [2]. Дальнейшие исследования были направлены на разработку методов синтеза и изучение свойств 2-замещенных 1,3,3-тринитроазетидина А [3], 3-замещенных 1,3-динитроазетидина В [4-7], а также получению новых энергоемких материалов на основе 3,3-динитроазетидина С (рис. 1). Благодаря своей основности, 3,3-динитроазетидин (DNAZ) легко образует соли с минеральными (HNO₃, HClO₄) и гетероциклическими кислотами (5-нитро-2,4-дигидро-3*H*-1,2,4-триазол-3-он, 3,5-динитро-1,2,4-триазол, 2,4-динитроимидазол) [8]. Как нуклеофил DNAZ охотно реагирует с формальдегидом, хлорангидридами различных кислот, бромцианом, а также вступает в реакции Манниха с 2,2-динитропропан-1,3-диолом, 2,2-динитропропанолом и тринитроэтиловым спиртом [9]. Кроме этого, DNAZ был с успехом использован в реакциях арилирования и гетероарилирования: с пикрилфторидом, динитрохлорбензолом, цианурхлоридом и хлорпроизводными би-1,2,4-триазола [9,10].

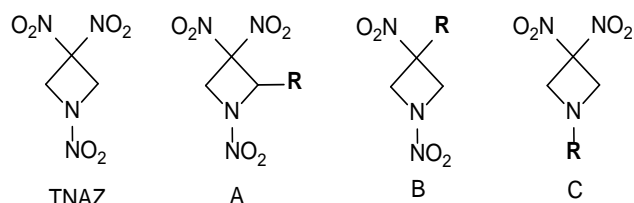


Рис. 1. Энергоемкие нитроазетидины

В ряду симметричного тетразина 3,3-динитроазетидин ведет себя аналогично другим нуклеофилам и может замещать как хлор, так и 3,5-диметилпиразольный фрагмент (DMP). В обоих случаях первая уходящая группа (Cl или DMP) в тетразине замещается с хорошим выходом при комнатной температуре, а вторая – в жестких условиях и лишь в случае 3-(3,3-динитроазетидин-1-ил)-6-хлор-1,2,4,5-тетразина. При этом выход целевого бис-3,6-(3,3-динитроазетидин-1-ил)-1,2,4,5-тетразина составил лишь 15%. Несмотря на очевидные проблемы синтеза и ограниченный ряд представителей, некоторые производные динитроазетидинилтетразина предложены к использованию в качестве фотоактивных энергоемких материалов [11,12].

Принимая во внимание высокое теплосодержание монозамещенных 1,2,4,5-тетразинов [13,14] и их азидопроизводных мы предприняли попытку синтеза и изучения свойств подобных структур, включающих в себя 3,3-динитроазетидиновый цикл.

Экспериментальная часть

Синтез целевых соединений проводили из моно- и дизамещенных (3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразинов, легко получаемых из гидрохлорида триаминогуанидина. 3,3-Динитроазетидин (8) был получен по семистадийной схеме, исходя из нитрометана (рис. 2). Азетидиновый цикл был сформирован по реакции Мицунобу из замещенного пропаноламина **3** с использованием диизопропилазодикарбоксилата (DIAD) и трифенилфосфина. Ключевой стадией получения DNAZ является деалкилирование 1-трет-бутил-3,3-

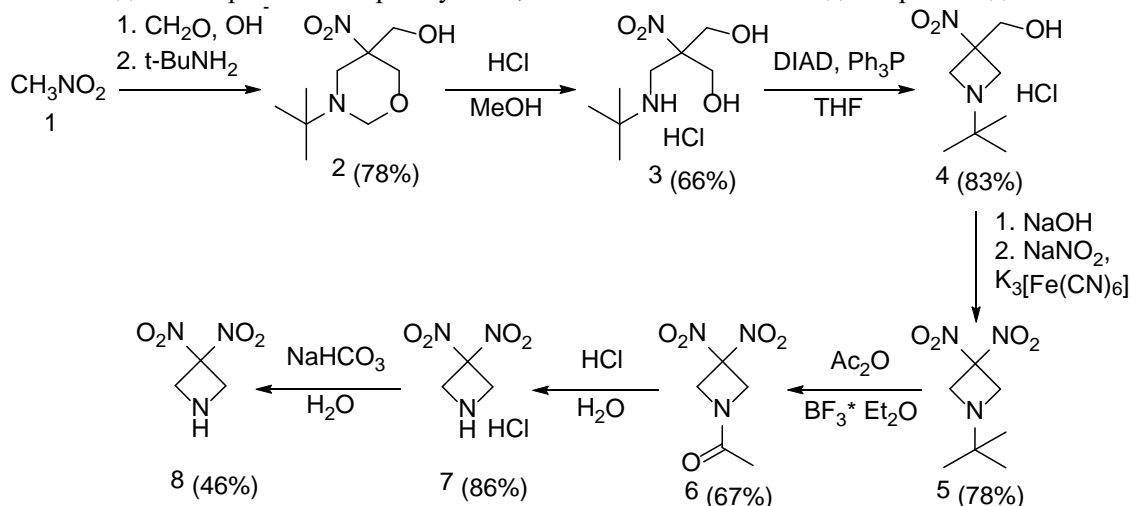


Рис.2. Синтез 3,3-динитроазетидина

Замещение диметилпиразольного фрагмента в тетразинах **9,10** проводили в ацетонитриле при комнатной температуре в присутствии триэтиламина (TEA) (рис. 3). Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ и ЖХМС. В обоих случаях реакция протекала быстро (1 ч). По завершении процесса реакцию массу разбавляли диэтиловым эфиром и после отделения гидрохлорида триэтиламина растворитель удаляли под разрежением водоструйного насоса. Остаток кристаллизовали из смеси CCl_4 – CH_3CN (**11**) или EtOAc – гексан (**12**). Структура полученных динитроазетидинилтетразинов **11,12** была подтверждена на основании результатов ИК-, ^1H -, ^{13}C -ЯМР и масс-спектропии. В ИК-спектрах тетразинов **11,12** наблюдаются полосы характерные для асимметричных колебаний NO_2 в геминальных полинитросоединениях (1592 и 1583 cm^{-1} соответственно). ^1H ЯМР спектр монозамещенного тетразина **11** в $\text{DMSO}-d_6$ содержит наряду с резонансным сигналом метиленовых протонов азетидинового фрагмента ($\delta = 5.23$ м.д.) синглет в области слабого поля ($\delta = 10.12$ м.д.), соответствующий атому водорода тетразинового цикла. В ^{13}C ЯМР спектре тетразина **11** присутствуют сигналы 4 видов атомов углерода, что подтверждает предложенную структуру. Молекулярную массу тетразина **12** определяли в условиях электрораспылительной ионизации (ESI-MS), а для монозамещенного тетразина **11** использовали метод химической ионизации (MS-CI).

динитроазетидина (**5**). Реакция с уксусным ангидридом протекает медленно при высокой температуре и сопровождается частичным осмолением, что предопределяет необходимость препаративной очистки 1-ацил-3,3-динитроазетидина **6**. Снятие ацильной группы протекает при нагревании в разбавленной соляной кислоте без осложнений (выход 86%). Нейтрализация гидрохлорида **7** приводила к существенному снижению выхода целевого соединения **8** (46%), поэтому в качестве исходного реагента для дальнейших экспериментов была использована динитроазетидиниевая соль **7**.

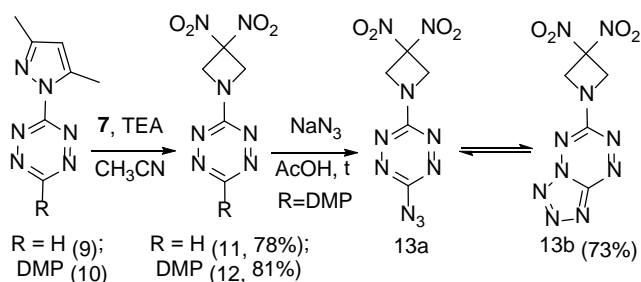


Рис.3. Синтез динитроазетидинилтетразинов

Азидирование 3-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-6-(3,3-динитроазетидин-1-ил)-1,2,4,5-тетразина (**12**) проводили в соответствии с методикой, разработанной ранее на кафедре ХТОСА РХТУ им. Д.И.Менделеева. 3-(3,5-Диметил-1H-пиразол-1-ил)-6-(3,3-динитроазетидин-1-ил)-1,2,4,5-тетразин (**12**) нагревали с избытком азид натрия (10 экв.) в ледяной уксусной кислоте. За ходом реакции следили методами ТСХ и ЖХМС. По исчезновении в реакционной массе тетразина **12** растворитель удаляли под разрежением водоструйного насоса. Остаток обрабатывали водой и экстрагировали CH_2Cl_2 . После удаления растворителя получили твердый темно-желтый продукт **13** (73%). ЖХМС (ESI) анализ, проведенный в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}-\text{HCOOH}$, зафиксировал наличие двух таутомерных форм **13a** и **13b** (рис. 3). Соединения **13a,b** имеют различную полярность (время удерживания 7,15 и 4,13 мин, соответственно) и электронные спектры поглощения (λ_{max} – 270, 403, 507 нм и 242, 301, 398 нм). В условиях электрораспылительной ионизации

(ESI) обе формы регистрируются в отрицательных ионах в виде аддуктов с m/z 313 ($[M+HCOOH-H]^-$). В ИК спектре (KBr) тетразина 13 присутствует полоса средней интенсивности в области характерной для колебаний азидогруппы (2152 см^{-1}). Кристаллизация данного образца из полярных растворителей (ацетон, ацетонитрил) или промывка неполярными растворителями (CCl_4 , CH_2Cl_2) приводит к исчезновению данной полосы при сохранении полосы ассиметричных колебаний нитрогрупп ($1593\text{--}1567\text{ см}^{-1}$ для 13b) азетидинового цикла (рис. 4). Получить чистую азидную форму 13a не удалось ни перекристаллизацией, ни методом препаративной хроматографии. Оценку влияния природы растворителя на азидо-тетразольную таутомерию нового соединения провели методом ПМР спектроскопии при 50°C . В качестве растворителей использовали дейтерированные хлороформ и диметилсульфоксид. Было установлено, что в ДМСО равновесие смещается в сторону тетразолотетразина 13b (соотношение 5 к 1), а в хлороформе основным продуктом является азидотетразин 13a (соотношение 1 к 3).

Оценка термической стабильности новых тетразинов, содержащих в своей структуре динитроазетидиновый фрагмент (DNAZ), была проведена на основе результатов дифференциальной сканирующей калориметрии, полученных на микрокалориметре DTAS-1300 со скоростью нагрева

$8^\circ\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне температур $20\text{--}350^\circ\text{C}$. Экспериментальные данные отражены в таблице 1 в виде температурного интервала между началом интенсивного разложения и максимальным тепловыделением ($T_{\text{нир}}\text{--}T_{\text{макс}}$) в сравнении с TNAZ и бис-3,6-(3,3-динитроазетидин-1-ил)-1,2,4,5-тетразином (TzDNAZ2). Исследование показало, что в отличие от тетразина 11 тетразолотетразин 13b разлагается сразу после плавления и имеет более сложный характер тепловыделения (два максимума). Первая стадия начинается при 155°C , а вторая ($218\text{--}240^\circ\text{C}$) практически совпадает с разложением 1,3,3-тринитроазетидина ($226\text{--}241^\circ\text{C}$) и несколько уступает TzDNAZ2. В свою очередь, начало интенсивного разложения монозамещенного тетразина 11 приходится на более высокую температуру (246°C) по сравнению с бис-3,6-(3,3-динитроазетидин-1-ил)-1,2,4,5-тетразином (225°C).

Расчет энергетических характеристик динитроазетидинилтетразинов 11, 13b, проведенный при помощи программы SD (Таблица 1), показал, что новые полиазотистые материалы сравнимы по энергетическим характеристикам с бис-3,6-(3,3-динитроазетидин-1-ил)-1,2,4,5-тетразином и TNAZ. При этом хорошая термическая стабильность и приемлемая температура плавления 3-(3,3-динитроазетидин-1-ил)-1,2,4,5-тетразина (11) относят данное соединение к перспективным кандидатам для приготовления низкоплавок смеси с TNAZ.

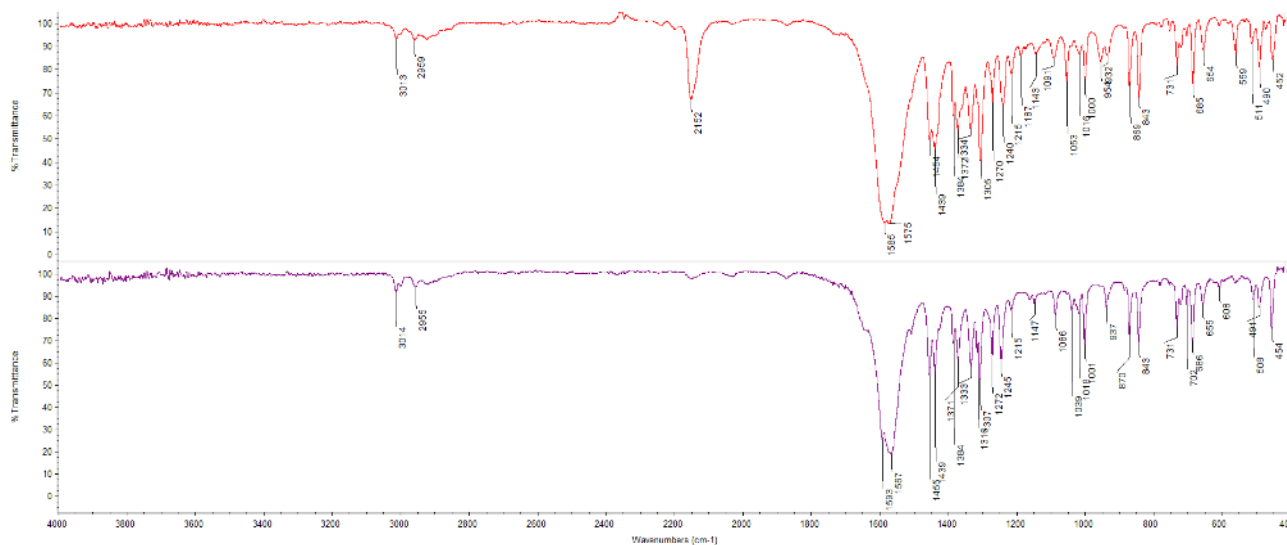


Рис. 4. ИК-спектры полученной смеси таутомеров 13a,b и тетразолотетразина 13b (KBr)

Таблица 1. Физико-химические и энергетические характеристики динитроазетидинилтетразинов

Шифр (номер)	$T_{\text{пл}}$, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{нир}}\text{--}T_{\text{макс}}$, $^\circ\text{C}$	ρ^a , $\text{г}/\text{см}^3$	$\Delta H_f^{\circ,b}$, $\text{кДж}/\text{моль}$	D , $\text{м}/\text{с}$	P , ГПа
TzDNAZ (11)	135–137	246–260	1.859	483	8603	33.4
TtDNAZ (13b)	152–155	155–181 218–240	1.886	609	8611	34.6
TzDNAZ2	–	225–258	1.890	548	8700	34.5
TNAZ [16]	100–101	226–241	1.860	26.8	8800	35.0

^a ρ – плотность, расчет по вкладам функциональных групп [15]; ^b ΔH_f° – энтальпия образования, расчет по вкладам фрагментов с учетом теплоты сублимации; D – скорость детонации; P – давление детонации.

Заключение

Разработаны подходы к построению производных 1,2,4,5-тетразина, содержащих в своей структуре 3,3-динитроазетидиновый фрагмент. Впервые отмечено влияние 3,3-динитроазетидинового цикла на особенности азидо-тетразольной таутомерии замещенного азидо-1,2,4,5-тетразина. Получены новые представители пригодные для использования в качестве полупродуктов синтеза перспективных материалов и приготовления эффективных энергоемких композиций.

Авторы выражают благодарность Н.В. Боеву за помощь в проведении ЯМР экспериментов.

Список литературы

1. Archibald T. G., Gilardi R., Baum K., Clifford G. Synthesis and X-ray crystal structure of 1,3,3-trinitroazetidine // *J. Org. Chem.* – 1990. – Т. 55 – №. 9. – С. 2920-2924.
2. Sikder N., Sikder A. K., Bulakh N. R., Gandhe B. R. 1,3,3-Trinitroazetidine (TNAZ), a melt-cast explosive: synthesis, characterization and thermal behavior // *J. Hazard. Mater.* – 2004. – Т. 113. – №. 1-3. – С. 35-43.
3. Ha H. J., Lee S. J., Chang D. H., Lee H. J., Kim B., Kim S. H., Kim J. C., Cho C. W. Synthesis of Enantiopure 2-Alkyl-1, 3, 3-Trinitroazetidines // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2019. – Т. 40. – №. 9. – С. 872-876.
4. McKenney R. L. Jr., Floyd T. G., Stevens W. E., Archibald T. G., Marchand A. P., Sharma G. V. M., Bott S. G. Synthesis and thermal properties of 1,3-dinitro-3-(1',3'-dinitroazetididin-3'-yl)azetidine (TNDAZ) and its admixtures with 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ) // *J. Energ. Mater.* – 1998. – Т. 16. – №. 2-3. – С. 199-235.
5. Katorov D. V., Rudakov G. F., Zhilin V. F. Synthesis of heterocyclic geminal nitro azides // *Russ. Chem. Bull.* – 2009. – Т. 58. – С. 2311-2317.
6. Katorov D. V., Rudakov G. F., Simonov D. P., Zhilin V. F. Synthesis of 1,2,3-Triazole Derivatives From 3-Azido-1,3-Dinitroazetidine // *XI Int. Sem. New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic.* – 2008. – С. 370-374.
7. Гаич А. Д., Медведь Е. А., Рудаков Г. Ф., Дубовис М. В. Синтез 2-(1,3-динитроазетидин-3-ил)-2Н-тетразола // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2018. – Т. 32. – №. 10 (206). – С. 89-91.
8. Hiskey M. A., Stinecipher M. M., Brown J. E. Synthesis and initial characterization of some energetic salts of 3,3-dinitroazetidine // *J. Energ. Mater.* – 1993. – Т. 11. – №. 3. – С. 157-165.
9. Hiskey M. A., Johnson M. C., Chavez D. E. Preparation of 1-substituted-3,3-dinitroazetidines // *J. Energ. Mater.* – 1999. – Т. 17. – №. 2-3. – С. 233-252.
10. Yang X. B., Jia C. H., Miao X. Y., Li Y. C., Pang S. P. Synthesis and characterization of potential polycyclic energetic materials using bicyclic triazole and azetidine structures as building blocks // *RSC Advances.* – 2023. – Т. 13. – №. 4. – С. 2600-2610.
11. McGrane S. D., Bolme C. A., Greenfield M. T., Chavez D. E., Hanson S. K., Scharff R. J. Photoactive High Explosives: Substituents Effects on Tetrazine Photochemistry and Photophysics // *J. Phys. Chem. A.* – 2016. – Т. 120. – №. 6. – С. 895-902.
12. Myers T. W., Chavez D. E., Hanson S. K., Scharff R. J., Scott B. L., Veauthier J. M., Wu R. Independent Control of Optical and Explosive Properties: Pyrazole-Tetrazine Complexes of First Row Transition Metals // *Inorg. Chem.* – 2015. – Т. 54. – №. 16. – С. 8077-8086.
13. Rudakov G. F., Moiseenko Y. A., Spesivtseva N. A. Synthesis of monosubstituted 1,2,4,5-tetrazines – 3-amino-1,2,4,5-tetrazines // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2017. – Т. 53. – С. 802-810.
14. Rudakov G. F., Kalinichenko A. I., Nguyen T. Q., Zinchenko S. S., Cherkaev G. V., Fedyanin I. V., Sinditskii V. P. Monosubstituted Polynitroalkoxy-1,2,4,5-Tetrazines: A New Family of Melt-Castable Energetic Materials // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 2022. – Т. 47. – №. 3. – С. e202100262.
15. Kotomin A. A., Kozlov A. S. Calculation of densities of organic compounds from contributions of molecular fragments // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2006. – Т. 79. – №. 6. – С. 957-966.
16. Lal S., Staples R. J., Shreeve J. M. FOX-7 based nitrogen rich green energetic salts: Synthesis, characterization, propulsive and detonation performance // *Chem. Eng. J.* – 2023. – Т. 452. – С. 139600.

УДК 662.2 : 548.75

Костин Н.А., Костин Д.А., Юдин Н.В.

Скрининг новых бимолекулярных кристаллов методами ИК-спектроскопии

Костин Никита Андреевич – аспирант 3-его года кафедры химии и технологии органических соединений азота. dravkoston2@mail.ru.

Костин Даниил Андреевич – студент 6-ого курса кафедры химии и технологии органических соединений азота.

Юдин Николай Владимирович – к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В статье рассмотрен метод скрининга энергоемких бимолекулярных кристаллов при помощи метода инфракрасной спектроскопии. В работе использовалось 28 энергоемких компонентов, для которых была произведена их попарная кристаллизация. Для всех 378 полученных пар были зарегистрированы и проанализированы их ИК спектры в среднем диапазоне, на основе чего было предположено существование 12 новых кристаллических структур.

Ключевые слова: бимолекулярные кристаллы, сокристаллы, энергонасыщенные соединения.

Screening of new bimolecular crystals by IR-spectroscopy

Kostin N.A.¹, Kostin D.A.¹, Yudin N.V.¹,

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The paper considers a method for screening energy-consuming bimolecular crystals using infrared spectroscopy. We used 28 energy-consuming components for which they were crystallized in pairs. For all 378 obtained pairs their IR spectra were registered and analyzed in the middle range, on the basis of which 12 new crystal structures were assumed to exist.

Key words: bimolecular crystals, cocrystals, explosive compounds.

Введение

Получение бимолекулярных кристаллов (сокристаллов) соединений различных классов представляет интерес как метод создания новых материалов с улучшенными физико-химическими и биофармацевтическими свойствами без изменения их внутренней химической структуры.

Особой задачей является синтез и разработка методов поиска новых бимолекулярных кристаллов. В последнее время активное развитие получили методы компьютерного прогнозирования кристаллических структур, позволяющих на основе данных о структурной формуле получать геометрию кристаллической структуры. Разработано несколько концепций для прогнозирования кристаллической упаковки органических соединений, наиболее известные из которых - методы молекулярной механики и квантовой химии [1]. Однако вычислительная скорость предложенных расчетных методов сравнима со временем проведения лабораторного эксперимента в случае простых плоских или линейных молекул, и значительно превышает в случае более сложных молекулярных структур.

Один из методов скринингового анализа с высокой скоростью поиска новых бимолекулярных кристаллов был предложен в работе Н.В. Мураева [2]. Авторами был применен метод дифференциально сканирующей калориметрии, что позволило использовать небольшие миллиграммовые навески (1-5 мг). Надежность метода на выборке из 28 ранее описанных энергоемких бимолекулярных кристаллов составила 75%. Метод имеет потенциал автоматизации при применении приборов ДСК с автодозацией образца и использовании методов машинного обучения. Однако подобные термические методы экспресс анализа не могут быть

применены для веществ, у которых отсутствует эндотермические эффекты

В нашей работе для скринингового поиска бимолекулярных кристаллов предлагается использование методов инфракрасной спектроскопии. Надежность определения сокристаллов данным методом была продемонстрирована ранее в работах кафедры ХТОСА [3-5]. Для проверки и отработки скрининга было выбрано несколько классов энергоемких соединений, таких как нитрамыны, ароматические нитросоединения, нитроэферы, алифатические нитросоединения, нитро пиразолы, фуроксаны, всего было использовано 28 соединений: бензотрифуроксан (БТФ), 2,4-динитро-2,4-диазагептан (ДНДАГ), 2,4-динитро-2,4-диазапентан (ДНДАП), 2-дазо-4,6-динитрофенол (ДДФ), азобисизобутиронитрил (АИБН), 1,4-динитропиразол (1,4-ДНП), 3,4-динитропиразол (3,4-ДНП), 2,4-динитротолуол (2,4-ДНТ), динитрат N,N-диэтанолнитрамина (ДИНА), 1-метил-3,4-динитропиразол (1-МДНП), 2-метил-3,4-динитропиразол (2-МДНП), 3,3',4,4'-тетранитробипиразол-5,5' (ТНБП), 1,3,5,5-тетранитрогексагидропиримидин (DNNC), цис-1,3,4,6-тетранитрооктагидроимидазо-[4,5-d]-имидазол (БЦО), 2,4,6-тринитро-N-метил-N-нитроанилин (Тетрил), 3-(1-метил-3,5-динитро-1H-пиразол-4-ил)-1,2,3,4-оксатриазол-3-иум-5-олат (IVA-3017), 1-(1,4-динитро-1H-пиразол-3-ил)-1H-тетразол (IVA-2899), бисфуразано-[a:f]-1,4,5,8-тетранитро-1,4,5,8-тетраазодекалин (NS-282), бис-(тринитроэтил)формаль, N,N-бис(тринитроэтил)этилендинитроамин, тетранитропентаэритрит (ТЭН), тетранитротетраазабициклононанон (К-56), 2,3-динитро-2,3-диметилбутан (ДНДМБ), 1,3-

динитроимадазолидин (Пентоген), 4,6-динитробензофуросан (4,6-ДНБФ), 4,4-этилендинитрамин (ЭДНА), 2,4,6-тринитротолуол (Тротил), 1,2-динитробензол (о-ДНБ). Количество парных сочетаний данных веществ согласно биномиальному коэффициенту из 28 по 2 рассчитано в уравнении (1):

$$C_k^n = n! / (k!(n-k)!) = 28! / (2!(28-2)!) = 378 \quad (1)$$

Из составленной выборки эксперименты по сокристаллизации большего количества соединений не отображены в литературе, что составило научный интерес при исследовании процессов их сокристаллизации.

Экспериментальная часть

Процесс скрининга проводился следующим образом: отправной точкой являлась сокристаллизация компонентов в мольном стехиометрическом соотношении 1:1, для чего для каждого из веществ подготавливался 0.1 Н раствор в ацетоне, после чего к нему добавлялось 3 объема декана. На планшетах с объемом ячейки равной 60 мкл, в виде сетки 28x28, где каждой строчке и каждому столбцу поставлено в соответствие одно вещество, происходило раскапывание растворов каждого по 30 мкл в ячейки согласно своему столбцу и строчке. Получалась квадратная матрица с диагональной симметрией. Далее при атмосферном давлении и комнатной температуре происходила испарительная кристаллизация в течении 3-4 часов. Масса кристаллизованных веществ в каждой ячейке составила 1-2 мг.

В диагональных элементах матрицы a_{ij} таких, что $i=j$, дважды раскапывался один и тот же компонент, он служил контрольным образцом сравнения для выявления реакций распада, химических перегруппировок, смены кристаллического полиморфного состояния и реакций взаимодействия с растворителем.

В симметричных элементах матрицы a_{ij} таких, что $a_{ij} = a_{ji}$ в верхней и нижней части от главной диагонали образовывалась одна и та же пара компонентов. Это позволяло проводить дополнительный термический или спектральный анализ в целях увеличения надежности идентификации полученных кристаллических структур.

Для каждого элемента матрицы нижней её части и центральной диагонали снимался ИК-спектр в среднем волновом диапазоне $4000-400 \text{ см}^{-1}$ в матрице из КВг. Анализ спектров производился путем сравнения спектров индивидуальных веществ, взятых из библиотек или снятых с веществ из главной планшетной диагонали. Основными критериями оценки изменения полиморфного состояния были выбраны смещение характеристических полос функциональных групп, валентных колебаний С-Н, N-H, диазо группы, нитрильной группы, карбонильных и гидроксильных колебаний, изменение асимметричных и симметричных колебаний нитрогрупп; надежными критериями также выступали изменения каркасных колебаний в области «отпечатков пальцев». В качестве кандидатов на бимолекулярные кристаллы и дальнейшие анализы принимались те образцы, для которых изменялся спектр обоих компонентов, а характер этих изменений был

отличен от других образцов с этими компонентами. В случае изменения спектров обоих компонентов при сохранении полос поглощения одного из исходных соединений выполнялась сокристаллизация с другим мольным соотношением (1:2), путем повторного раскапывания их на планшете (по 20 и 40 мкл); дальнейшее исчезновение полос поглощения исходного компонента свидетельствовало о верном стехиометрическом соотношении, в противном случае процедура повторялась.

Этим методом было зарегистрировано 9 новых кристаллических структур: ТНБП/ДДНФ/Ацетон; 3,4-ДНП/АИБН; 1,4-ДНП/АИБН; ДНДАГ/БТФ; ДНДАГ/АИБН; ДНДАГ/3,4-ДНП; 3,4-ДНП/2,4-ДНТ; ДИНА/МДНП; ДДНФ/БТФ; для каждого из них была проведена повторная испарительная сокристаллизация в разных растворителях (ацетонитрил, тетрагидрофуран, этилацетат) с нагревом и отдувкой в токе сухого воздуха, произведен термический анализ на дифференциально сканирующем калориметре со скоростью нагрева 8 К/мин, а также проведено исследование влияния температуры на молекулярную структуру; его проводили в матрице КВг при содержании вещества 2-5% и скорости нагрева 5 – 10 К/мин. Крупные кристаллы получали методом медленной испарительной кристаллизации в двух растворителях: ацетоне и ацетонитриле. Скорость испарения регулировалась диафрагмой из фольги.

При сокристаллизации из других растворителей, как правило, результат воспроизводился, для двух пар веществ были получены сольваты с ацетонитрилом. При термическом анализе сольватов был получен еще один сокристалл. Для пяти сокристаллических структур были подобраны условия роста крупных кристаллов.

Полученные кристаллические структуры были разбиты на три класса. Сокристаллы – вещества с регулярной кристаллической структурой, состоящей из двух нейтральных молекул в стехиометрическом соотношении. Сольваты – вещества, в кристаллической структуре которых распределено нестехиометрическое количество молекул растворителя. Эвтектики – кристаллические структуры, температура плавления которых снижается в сравнении с одним из наиболее легкоплавких компонентов. Данная классификация условна, поскольку в строгом смысле, сокристаллы могут обладать меньшими температурами плавления в сравнении с индивидуальными компонентами, в случае существенного снижения внутренней энтропии; в некоторых случаях молекулы растворителя способны встраиваться в узлы кристаллической решетки со стехиометрическим соотношением. Однако подобная классификация дает представление об основных результатах сокристаллизации в процессе скрининга, выполненного в данной работе, результаты представлены ниже (Таблица 1).

Для трех сокристаллов были рассчитаны их детонационные характеристики (Таблица 2). Плотность рассчитывалась как аддитивная сумма плотностей исходных компонентов, энтальпия образования 1-го моля сокристалла принималась за сумму энтальпий образования исходных компонентов.

Таблица 1. Результаты скрининга

Сокристаллы		
Сольваты		
Эвтектические смеси		

Таблица 2. Расчетные детонационные характеристики

Сокристалл	Плотность, г/см ³	Энтальпия образования, кДж/моль	Энтальпия образования, кДж/кг	Кислородный баланс, %	Скорость детонации, м/с	Давление детонации, ГПа	Теплота взрыва, кДж/кг
ДНДАГ/ БТФ	1,658	469	1056.4	-64.8	7719	23.81	5839
3,4-ДНП/ДНТ-2,4	1.655	51.9	152.6	-75.2	7017	18.97	5011
ТНБП/ДДФ	1.744	533.1	1017.4	-39.7	7861	26.87	5852

Заключение

В данной работе была показана возможность быстрого скринингового поиска энергоемких бимолекулярных соединений с использованием метода ИК-спектроскопии. К достоинствам данного метода стоит отнести большую чувствительность к изменению кристаллической структуры веществ, а также пониманию физико-химической природы этих изменений в сравнении с альтернативными термическими скрининг методами; возможность автоматизации данного процесса и небольшие навески веществ. Однако для соединений с большой разницей в величине растворимости требуется подбор индивидуальной смеси бинарных растворителей; невозможно однозначно установить характер образовавшейся кристаллической структуры

Список литературы

1. Bowskill D.H., Sugden I.J., Konstantinopoulos S., Adjiman C.S., Pantelides C.C. Crystal Structure Prediction Methods for Organic Molecules: State of the Art // Annual

Review of Chemical and Biomolecular Engineering.– 2021. Vol. 12. – P. 593-623.

2. Nikita V. Muravyev, Leonid L. Fershtat, Igor L. Dalinger, Kyryll Yu. Suponitsky, Ivan V. Ananyev, and Igor N. Melnikov. Crystal Growth & Design 2022 22 (12), 7349-7362. DOI: 10.1021/acs.cgd.2c00964

3. Юдин Н. В., Костин Н. А., Федорченко С. Н. Методы получения бимолекулярных кристаллов, испарительный и метод самосборки // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – №. 9 (232). – С. 105-107.

4. Yudin N.V. et al. Solvate of 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-Hexaazaisowurtzitane (CL-20) with both N₂O₄ and Stable NO₂ Free Radical // ChemPlusChem. – 2020. – Т. 85. – №. 9. – С. 1994-2000.

5. Sinditskii VP, Yudin NV, Fedorchenko SI, Egorshv VYu, Kostin NA, Gezalyan LV, Zhang J-Guo, Thermal decomposition behavior of CL-20 co-crystals, Thermochemica Acta (2020), doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178703>

УДК 547.883

Кузнецова А.Е., Нгуен К.Т., Рудаков Г.Ф., Синдицкий В.П.

Синтез и свойства 3-азидо-6-алкокси-1,2,4,5-тетразинов

Кузнецова Анастасия Евгеньевна – студент 6 курса кафедры химии и технологии органических соединений азота.

Нгуен Куок Ты – студент 6 курса кафедры химии и технологии органических соединений азота.

Рудаков Геннадий Федорович – доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота;

rudakov.g.f@muctr.ru.

Синдицкий Валерий Петрович – д.х.н., декан ИХТ факультета, зав. кафедрой химии и технологии органических соединений азота.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

*Описан синтез алкоксизамещенных азидо-1,2,4,5-тетразинов из 3,6-дихлор-1,2,4,5-тетразина и метанола, этанола, 2,2-динитропропанола и 3,3,3-тринитропропанола спиртов. Методами ИК и ¹H ЯМР спектроскопии исследована азидо-тетразольная таутомерия. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии была оценена термостойкость новых материалов и рассчитаны их энергетические характеристики.**Ключевые слова:* 1,2,4,5-тетразин, нуклеофильное замещение, азидирование, азидо-тетразольная таутомерия.**Synthesis and properties of 3-azido-6-alkoxy-1,2,4,5-tetrazines**

Kuznetsova A.E., Nguen K.T., Rudakov G.F., Sinditskii V.P.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The synthesis of alkoxy-substituted azido-1,2,4,5-tetrazines from 3,6-dichloro-1,2,4,5-tetrazine and methanol, ethanol, 2,2-dinitropropanol, and 2,2,2-trinitropropanol is described. The azido-tetrazole isomerization was studied by the methods of IR and ¹H NMR spectroscopy. The thermal stability of new materials was estimated by differential scanning calorimetry and their energetic characteristics were calculated.**Key words:* 1,2,4,5-tetrazine, nucleophilic substitution, azidation, azido-tetrazolo isomerization.**Введение**

Введение азидогруппы в органические соединения является одним из основных методов увеличения теплосодержания целевых структур. Данным способом синтезировано большое количество энергоемких материалов, как в алифатическом, так и ароматическом ряду [1,2]. Некоторые представители органических азидов предложены к использованию в качестве активных пластификаторов, компонентов быстрогорящих составов и экологически чистых иницирующих взрывчатых веществ. Отдельное внимание исследователей уделено синтезу и изучению свойств гетероциклических полиазотистых структур, в которых N₃ связана с различными азолами и азинами [3-6]. Первым представителем азидов в ряду симметричного тетразина является 3,6-диазидо-1,2,4,5-тетразин (А, рис. 1). Данный продукт обладает высокой чувствительностью к механическим воздействиям, предложен для получения наноуглерода и полиазотистых нитридов углерода (C₃N₄) [7]. Как полупродукт азидотетразин А был использован в синтезе диоксида В и тетразоло[1,5-*b*][1,2,4,5]тетразинов (С и D, рис. 1) [8,9]. Недавно показана возможность получения энергоемких

полимеров из несимметрично замещенных азидо-1,2,4,5-тетразинов [10].

Основными методами синтеза азидоазинов является нуклеофильное замещение галогенов, солей диазония на азид-анион и нитрозирование гетерилгидразинов. Данные реакции с разной степенью успешности были применены в ряду симметричного тетразина, однако не нашли широкого применения из-за сложности разделения целевых азидо-1,2,4,5-тетразинов с их тетразольной формой [11]. Ранее на кафедре ХТОСА РХТУ им. Д.И. Менделеева была разработана методика синтеза N-замещенных тетразоло[1,5-*b*][1,2,4,5]тетразол-6-амина путем замещения диметилпиразольного фрагмента на азид-анион в производных 6-(3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амина [12]. Было установлено, что в широком ряду соединений в качестве продукта реакции образуются тетразоло[1,5-*b*][1,2,4,5]тетразины (ИК, РСА). Азиды фиксировались лишь в растворах (ПМР). До настоящего времени информация о возможности синтеза и свойствах азидо-1,2,4,5-тетразинов, содержащих в своей структуре алкоксильные заместители, отсутствовала.

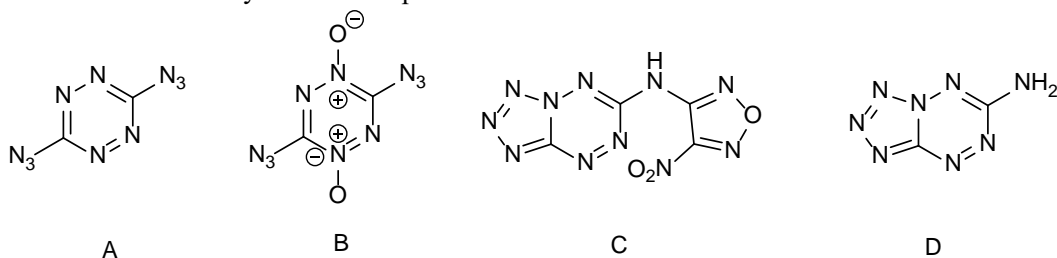


Рис.1. Энергоемкие азидо- и тетразолотетразины

Экспериментальная часть

В представленной работе мы исследовали влияние строения алкоксильного заместителя на протекание реакции азидирования 3-алкокси-6-хлор-1,2,4,5-тетразинов (2а-е) и азидо-тетразольную таутомерию целевых соединений 3а-д (рис. 2). Исходные продукты получали путем замещения

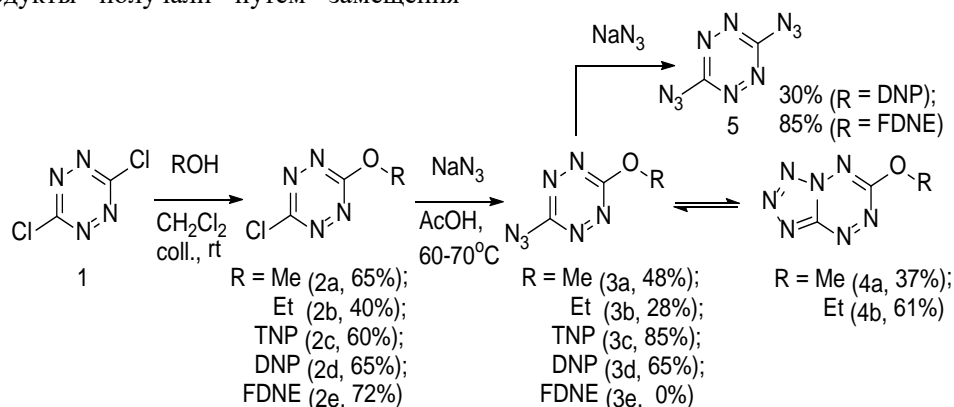


Рис. 2. Синтез 3-азидо-6-алкокси-1,2,4,5-тетразинов

Полученные хлор(алкокси)тетразины 2а-е нагревали с избытком (3-5 экв.) азид натрия в ледяной уксусной кислоте. За ходом реакции следили методами ТСХ и ЖХМС. По завершении процесса растворитель удаляли под разрежением ротационного испарителя, а остаток растворяли в CH_2Cl_2 и хроматографировали через силикагель. В случае метокси- (2а) и этокси- (2b) производных тетразина удалось выделить как азидотетразины 3а,b, так и их тетразольные формы 4а,b. Появление в алкильном заместителе NO_2 существенным образом изменило характер поведения хлортетразинов 2с-е в условиях реакции азидирования. Увеличение электроноакцепторных свойств заместителей повлияло не только на азидо-тетразольную таутомерию, приводящую к преимущественному образованию азидотетразинов 3с,d, но и на глубину азидирования тетразинов 2с-е. Установлено, что взаимодействие 3-(3,3,3-тринитропропокси)-6-хлор-1,2,4,5-тетразина (2с) с NaN_3 в уксусной кислоте протекает селективно. Выход целевого 3-азидо-6-(3,3,3-тринитропропокси)-1,2,4,5-тетразина (3с) составил 85%. 3-(2,2-Динитропропокси)-6-хлор-1,2,4,5-тетразин (2d) в аналогичных условиях привел к образованию смеси 3-азидо-6-(2,2-динитропропокси)-1,2,4,5-тетразина (3с) и 3,6-диазидо-1,2,4,5-тетразина (5), соотношение которых зависело от избытка азидирующего агента. При переходе от 3-х кратного избытка NaN_3 к 5-ти кратному наблюдается снижение выхода целевого тетразина 3d до 35% и увеличение выхода побочного тетразина 5 до 60%. В свою очередь при азидировании 3-(2,2-динитро-2-фторэтокси)-6-хлор-1,2,4,5-тетразина (2е) выделить азидотетразин 3е не удалось. Реакция сопровождается замещением обоих заместителей в тетразине 2е и образованием диазидотетразина 5 с выходом 80%. Выявленные

особенности азидирования хлор(алкокси)тетразинов указывают на значительное увеличение нуклеофугности нитроалкоксильных заместителей при переходе от 3,3,3-тринитропропокси- к 2,2-динитропропокси- и 2,2-динитро-2-фторэтокситетразину.

Новые производные сим-тетразина представляют собой твердые низкоплавкие материалы, окрашенные в красный (3а-d) или желтый (4а,b) цвет. Установление структуры целевых соединений проводили на основании результатов ИК, ^1H ЯМР и масс-спектрологии (LCMS/ESI и MS/EI). В ИК спектрах (KBr) тетразинов 3а,b наблюдаются интенсивные полосы в области характерной для колебаний азидогруппы (2144 и 2146 cm^{-1} соответственно), а в ИК спектрах тетразинов 4а,b сигналы в данной области отсутствуют. В спектрах нитроалкокситетразинов 3с,d наряду с колебаниями N_3 (2150 и 2157 cm^{-1}) присутствуют полосы ассиметричных колебаний NO_2 характерные для геминальных полинитросоединений (1606 и 1580 cm^{-1} соответственно).

В условиях электрораспылительной ионизации (ESI) полученные соединения ионизируются неоднозначно, поэтому их молекулярная масса была определена при ионизации электронным ударом (EI 70эВ , DIP). Во всех случаях были зафиксированы молекулярные ионы достаточной интенсивности. На примере таутомеров 3а, 4а установлено, что в обоих случаях фрагментация молекулярного иона (m/z 153) происходит ступенчато и сопровождается элиминированием двух молекул N_2 (m/z 125 $[\text{M}-28]^+$ и 97 $[\text{M}-56]^+$) (рис. 3 и 4). В случае этоксизамещенных таутомеров 3b, 4b также однозначно фиксируется молекулярный ион (m/z 167), однако характер его фрагментации не столь очевиден.

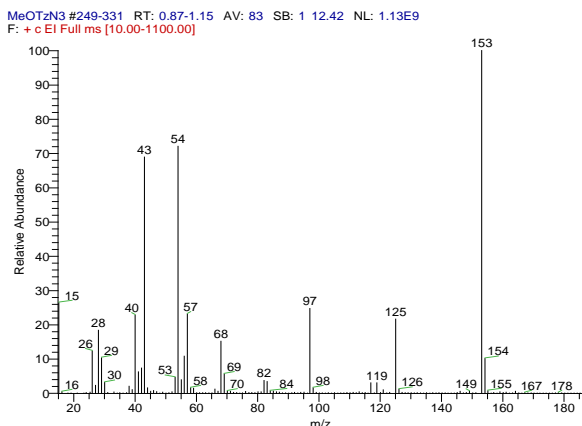


Рис.3. Масс-спектр тетразина 3а (EI 70эВ, DIP)

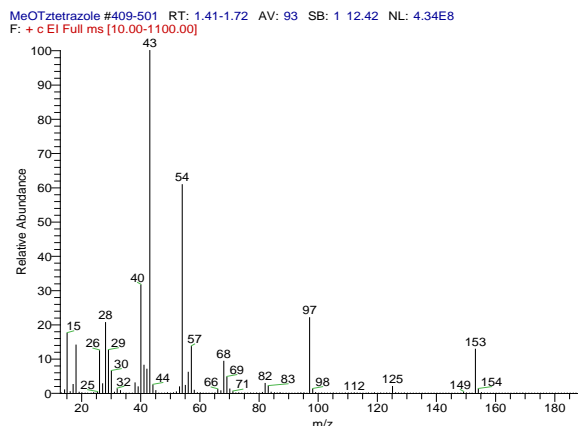


Рис.4. Масс-спектр тетразина 4а (EI 70эВ, DIP)

Особенности азидо-тетразольной таутомерии новых производных азидотетразина были исследованы в твердом состоянии методом ИК спектроскопии, а в растворах методом ПМР спектроскопии. Было установлено, что в кристаллическом виде при комнатной температуре тетразолтетразины 4а,б не претерпевают изменений в течение нескольких недель, а азидотетразины 3а,б за это время медленно переходят в тетразольную форму. При низких температурах (-10°C) обе формы остаются неизменными в течение нескольких месяцев. В растворах обеих форм достаточно быстро устанавливается равновесие. Данный процесс был изучен с привлечением ПМР спектроскопии при 50°C . В качестве растворителей использовали дейтерированные хлороформ и диметилсульфоксид (Таблица 1).

Исследование показало, что независимо от полярности растворителя азидотетразины с электронодонорными заместителями (3а,б) преимущественно находятся в тетразольной форме. В свою очередь, появление нитрогрупп в алкоксильных заместителях (3с,д) снижает электронную плотность

в гетероциклической системе, что осложняет протекание циклизации. Тетразольная форма в значимых количествах появляется лишь в диметилсульфоксиде (Таблица 1). Сравнение результатов показывает, что алкоксизамещенные азидотетразины ведут себя аналогично другим азидоазинам.

Для новых азидо(алкокси)тетразинов была проведена оценка термической стабильности методом дифференциальной сканирующей калориметрии на микрокалориметре DTAS-1300 со скоростью нагрева $8^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне температур $20\text{--}300^{\circ}\text{C}$. Установлено, что температура начала интенсивного разложения ($T_{\text{нир}}$) слабо зависит от строения азидотетразинов и находится в диапазоне $137\text{--}150^{\circ}\text{C}$. Максимум разложения зарегистрирован в области $145\text{--}179^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{макс}}$, Таблица 2). Сравнение термической стабильности 3-азидо-6-(2,2-динитропропокси)-1,2,4,5-тетразина (3д) и 3-(2,2-динитропропокси)-1,2,4,5-тетразина [13] позволяет предположить, что начальной стадией процесса является разложение азидогруппы.

Таблица 1. Результаты ПМР спектроскопии азидо-1,2,4,5-тетразинов (400 МГц, 50°C).

Шифр (номер)	Среда	δ , м.д. (J, Гц)	Азид/Тетразол
N ₃ -Tz-OMe (3a)	CDCl ₃	4.30 (с, 3H, OCH ₃) и 4.39 (с, 3H, OCH ₃)	0.4
	DMSO- <i>d</i> ₆	4.22 (с, 3H, OCH ₃) и 4.30 (с, 3H, OCH ₃)	0.05
N ₃ -Tz-OEt (3b)	CDCl ₃	1.67 (т, J 7, 3H, OCH ₂ CH ₃); 4.75 (м, 2H, OCH ₂ CH ₃) и ~1.60 (OCH ₂ CH ₃); 4.67 (м, OCH ₂ CH ₃)	~0.08
	DMSO- <i>d</i> ₆	1.55 (т, J 7 Hz, 3H, OCH ₂ CH ₃); 4.66 (м, 2H, OCH ₂ CH ₃) и 1.47 (OCH ₂ CH ₃); ~4.60 (OCH ₂ CH ₃)	<0.05
N ₃ -Tz-OTNP (3c)	CDCl ₃	3.74 (т, J 6, 2H, CH ₂); 5.05 (т, J 6, 2H, CH ₂) и 3.86 (т, J 6, 2H, CH ₂); 5.12 (т, J 6, 2H, CH ₂)	40
	DMSO- <i>d</i> ₆	4.16 (т, J 6, 2H, CH ₂); 5.02 (т, J 6, 2H, CH ₂) и 4.26 (т, J 6, 2H, CH ₂); 5.07 (т, J 6, 2H, CH ₂)	1.6
N ₃ -Tz-ODNP (3d)	CDCl ₃	2.43 (с, 3H, CH ₃); 5.46 (с, 2H, CH ₂) и 2.50 (с, 3H, CH ₃); 5.51 (с, 2H, CH ₂)	40
	DMSO- <i>d</i> ₆	2.41 (с, 3H, CH ₃); 5.61 (с, 2H, CH ₂) и 2.46 (с, 3H, CH ₃); 5.72 (с, 2H, CH ₂)	16.7

Таблица 2. Физико-химические и энергетические характеристики азидо-1,2,4,5-тетразинов

Шифр (номер)	$T_{\text{пл}}$, $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{нир}}$, $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{макс}}$, $^{\circ}\text{C}$	ρ , г/см ³	ΔH_{f} , кДж/моль	D, м/с	P, ГПа
N ₃ -Tz-OMe (3a)	34–38	144	170	1.63	494	8182	26.7
N ₃ -Tz-OEt (3b)	31–35	137	145	1.45	473	7450	18.9
N ₃ -Tz-OTNP (3c)	69–70	150	179	1.78	454	8630	33.2
N ₃ -Tz-ODNP (3d)	96–98	144	173	1.72	437	8410	30.1

Расчет энергетических характеристик азидотетразинов был проведен с помощью программы Shock & Detonation. Энтальпии веществ были рассчитаны по вкладам фрагментов с учетом теплоты сублимации, а плотности по вкладам функциональных групп в соответствии с литературной методикой (Таблица 2) [14]. Полученные результаты показывают, что в исследованном ряду наиболее интересным материалом является 3-азидо-6-(3,3,3-тринитропропокси)-1,2,4,5-тетразин (3с), обладающий хорошей скоростью детонации (8630 м/с при $\rho = 1.78 \text{ г/см}^3$) наряду с приемлемой термической стабильностью ($T_{\text{макс}} = 179^\circ\text{C}$). По мощностным характеристикам тетразин 3с соизмерим с 3,6-диазидо-1,2,4,5-тетразином (5) (8650 м/с при $\rho = 1.73 \text{ г/см}^3$ [15]) и имеет меньшую летучесть.

Заключение

Получены и охарактеризованы при помощи комплекса физико-химических методов первые представители алкоксизамещенных азидо-1,2,4,5-тетразинов. Для простейших представителей выделены обе таутомерные формы. В ряду новых структур методом ПМР спектроскопии изучена азидо-тетразольная таутомерия. Впервые показано, что введение нитрогруппы в алкоксильный заместитель приводит к стабилизации структуры в азидной форме. Некоторые представители азидо(алкокси)тетразинов могут быть предложены в качестве полупродуктов синтеза новых энергоемких материалов.

Авторы выражают благодарность Н.В. Боеву за помощь в проведении ЯМР экспериментов. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение с ИОХ им. Зелинского РАН № 075-15-2020-803).

Список литературы

1. Bräse S., Banert K. (ed.). Organic azides: syntheses and applications. – John Wiley & Sons, 2010.
2. Chapyshev S. V. Six-membered aromatic polyazides: synthesis and application // *Molecules*. – 2015. – Т. 20. – №. 10. – С. 19142-19171.
3. Zhou J., Zhang J., Wang B., Qiu L., Xu R., Sheremetev A. B. Recent Synthetic Efforts towards High Energy Density Materials: How to Design High-Performance Energetic Structures? // *FirePhysChem*. – 2022. – Т. 2. – №. 2. – С. 83-139.
4. Chapyshev S. V. Recent progress in the chemistry of polyazidoazines // *Targets in Heterocyclic Systems*. – 2019. – Т. 23. – С. 53-69.

5. Лемперт Д. Б., Чапышев С. В., Казаков А. И., Плишкин Н. А., Шиховцев А. В., Яновский Л. С. Термохимические и энергетические характеристики ди-, три- и тетраазидозамещенных азинов в качестве газообразующих компонентов твердых топлив для ракетно-прямоточных двигателей // *Физика горения и взрыва*. – 2019. – Т. 55. – №. 1. – С. 27-36.

6. Huynh M. H. V., Hiskey M. A., Chavez D. E., Naud D. L., Gilardi R. D. Synthesis, Characterization, and Energetic Properties of Diazido Heteroaromatic High-Nitrogen C-N Compound // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005 – Т. 127. – С. 12537-12543.

7. Huynh M. H. V., Hiskey M. A., Archuleta J. G., Roemer E. L., Gilardi R. D. 3,6-Di(azido)-1,2,4,5-Tetrazine: A Precursor for the Preparation of Carbon Nanospheres and Nitrogen-Rich Carbon Nitrides // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – Т. 116. – №. 42. – С. 5776-5779.

8. Chavez D. E., Parrish D. A., Mitchell L., Imler G. H. Azido and Tetrazolo 1,2,4,5-Tetrazine N-Oxides // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017. – Т. 56. – №. 13. – С. 3575-3578.

9. Польшаева Н. В. Синтез полиазотистых соединений, включающих фуразановый и 1,2,4,5-тетразиновый циклы, Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, Москва, 2012, 171 с.

10. Chavez D. E., Tappan B. C., Kuehl V. A., Schmalzer A. M., Leonard P. W., Wu R., Imler G. H., Parrish D. A. [3+ 2] click chemistry approach to tetrazine containing polymers // *RSC Adv*. – 2022. – Т. 12. – №. 44. – С. 28490-28493.

11. Ершов В. А., Постовский И. Я. Химия сим-тетразина IV. Азидо-тетразольная таутомерия моноазидов сим-тетразина // *ХГС*. – 1971. – № 5. – С. 711-715.

12. Карпенко В. О., Рудаков Г. Ф., Жилин В. Ф. Синтез производных 6-амино-тетразоло[1,5-b]-1,2,4,5-тетразина // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2011. – Т. 25. – №. 12 (128). – С. 61-64.

13. Rudakov G. F., Kalinichenko A. I., Nguyen T. Q., Zinchenko S. S., Cherkaev G. V., Fedyanin I. V., Sinditskii V. P. Monosubstituted Polynitroalkoxy-1,2,4,5-Tetrazines: A New Family of Melt-Castable Energetic Materials // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 2022. – Т. 47. – №. 3. – С. e202100262.

14. Kotomin A. A., Kozlov A. S. Calculation of densities of organic compounds from contributions of molecular fragments // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2006. – Т. 79. – №. 6. – С. 957-966.

15. Wei T., Zhu W., Zhang J., Xiao H. DFT study on energetic tetrazolo-[1,5-b]-1,2,4,5-tetrazine and 1,2,4-triazolo-[4,3-b]-1,2,4,5-tetrazine derivatives // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Т. 179. – №. 1-3. – С. 581-590.

УДК 662.312.4: 662.311.1:662.216.4

Манахова Е.С., Чепурной А.О., Колесов В.И., Синдицкий В.П., Вацадзе И.А., Далингер И.Л.

Определение термохимических характеристик и скорости горения 4-диазо-3,5-динитропиразолаМанахова Екатерина Сергеевна – аспирантка 2 года обучения кафедры химии и технологии органических соединений азота; manakhovaes@mail.ru

Чепурной Алексей Олегович – ведущий инженер кафедры химии и технологии органических соединений азота;

Колесов Василий Иванович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота;

Синдицкий Валерий Петрович – доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии органических соединений азота;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

Вацадзе Ирина Анатольевна – научный сотрудник лаборатории ароматических азотсодержащих соединений ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия;

Далингер Игорь Львович – доктор химических наук, заведующий лабораторией ароматических азотсодержащих соединений ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия;

ФГБУН Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН),

Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект, дом 47.

В статье приведены экспериментальные данные теплоты сгорания, энтальпии образования и скорости горения 4-диазо-3,5-динитропиразола. Полученная экспериментальная величина близка к теоретической оценке, сделанной ранее. На основании зависимости скорости горения от давления и термодинамических расчетов оценены взрывчатые характеристики вещества в сравнении с диазодинитрофенолом и азидом свинца.

Ключевые слова: диазодинитрофенол, 4-диазо-3,5-динитропиразол, теплота сгорания, энтальпия образования, скорость детонации.

Determination of the thermochemical characteristics and burning rate of 4-diazo-3,5-dinitropyrazoleManakhova E.S.¹, Chepurnoy A.O.¹, Kolesov V.I.¹, Sinditskii V.P.¹, Vatsadze I.A.², Dalinger I.L.²¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation²Institute of Organic Chemistry RAS N.D. Zelinsky, Moscow, Russia;

The article presents experimental data on the heat of combustion, enthalpy of formation and burning rate of 4-diazo-3,5-dinitropyrazole. The obtained experimental value is close to the theoretical estimate made earlier. Based on the dependence of the burning rate on pressure and thermodynamic calculations, the explosive characteristics of the substance were estimated in comparison with diazodinitrophenol and lead azide.

Key words: diazodinitrophenol, 4-diazo-3,5-dinitropyrazole, calorific value, enthalpy of formation, detonation velocity.

Диазосоединения являются важными энергонасыщенными материалами (ЭМ), проявляющими большую химическую активность и широко применяемыми в синтезе других энергонасыщенных материалов. Одним из главных представителей соединений этого класса является диазодинитрофенол (DDNP, рис.1) – малотоксичное инициирующее вещество (ИВВ). Однако, недостатками DDNP являются низкая стабильность и большое количество сточных вод. В этой связи поиск новых диазосоединений крайне актуален, особенно среди гетероциклических соединений.

Еще в 1994 г. в ИОХ РАН было получено новое перспективное диазосоединение 4-диазо-3,5-динитропиразол (DDNPу, рис.2) [1], которое также как и диазодинитрофенол содержит наряду с диазогруппой нитрогруппы NO₂, что позволяет предполагать наличие свойств, характерных для инициирующих взрывчатых веществ. Об этом указывается и в статье [2], в которой была определена плотность DDNPу 1.81 г/см³, была оценена его энтальпия образования ΔH_f^o = 407,8 кДж/моль путем квантово-химического расчета энтальпии в газообразном состоянии и перевода ее в стандартное состояние с помощью учета теплоты

сублимации. В этой же работе рассчитаны детонационные параметры вещества по программе EXPLO5 v6.01 и определена его чувствительность к удару и трению по методике ВМ. Однако, никаких оценок инициирующей способности не было сделано.

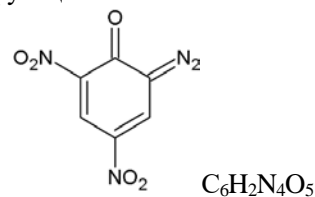


Рис.1. Структурная формула DDNP

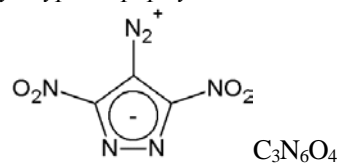


Рис. 2. Структурная формула 4-диазо-3,5-динитропиразола DDNPу

В то же время хорошо известно, что одним из важнейших признаков инициирующих свойств является высокая скорость горения вещества. Кафедра ХТОСА ИХТ факультета РХТУ им. Д.И. Менделеева обладает большим опытом по изучению скорости горения

быстрогорящих и инициирующих ВВ. Так, скорость горения DDNP была определена в РХТУ им. Д. И. Менделеева ранее [3], закон горения состоит из двух участков и имеет следующий вид:

- 1) в интервале $0.1 < P < 1.2$ МПа, $U = 41,1 * P^{0,34}$ [мм/с]
- 2) в интервале $1.45 < P < 40$ МПа $U = 36,2 * P^{0,68}$ [мм/с].

В этой связи целью данной работы было определение скорости горения DDNPу и его термодинамических свойств: теплоты сгорания и энтальпии образования.

В данной работе скорость горения 4-диазо-3,5-динитропиразола была определена в зарядах из прессованных при давлении 300 МПа пластинок. Плотность заряда 1.75 (97% от теоретической плотности). Вещество оказалось не способно к горению на атмосферном давлении, и начинало гореть с давления 0,4 МПа. Горение вещества часто переходило во взрыв, указывая на большую склонность к переходу горения в детонацию (ПГД), свойственную веществам с инициирующей способностью.

Закон горения 4-диазо-3,5-динитропиразола состоит из одного участка и имеет следующий вид: в интервале $0.4 < P < 10$ МПа, $U = 22,4 * P^{0,80}$ [мм/с]

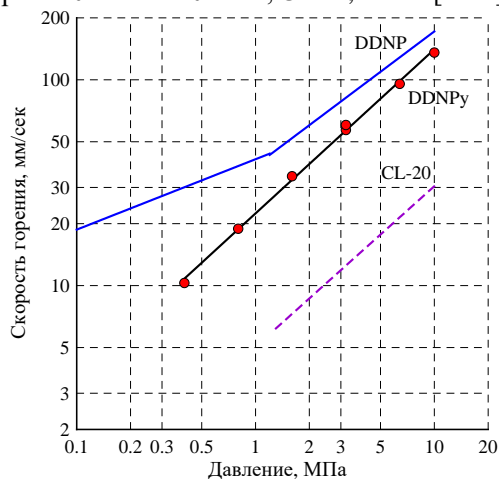


Рис.3. Сравнение скоростей горения DDNPу со скоростями горения инициирующего вещества DDNP и вторичного взрывчатого вещества CL-20.

Сравнение скоростей горения DDNPу со скоростями горения инициирующего вещества DDNP и вторичного взрывчатого вещества гексанитрогексаазоизовюрцитана (CL-20) показывает, что скорости горения DDNPу и DDNP при 10 МПа близки (соответственно 17,3 и 13,5 см/с), и значительно выше, чем скорость горения одного из самых быстрогорящих вторичных ВВ. Так как показатель зависимости скорости горения от давления у DDNPу больше чем у DDNP, то его склонность к ПГД должна быть выражена сильнее.

Для оценки возможного запаса энергии в 4-диазо-3,5-динитропиразоле необходимо оценить его

Таблица 1. Детонационные параметры и чувствительность DDNPу, DDNP и азид свинца

Вещество	Плотность, г/см ³ [2]	ΔH_f° , кДж/кг	D, м/с	$P_{чж}$, ГПа	Q, кДж/кг	Ч.У. ВАМ, Дж [2]	Ч.Т. ВАМ, Дж [2]
DDNP	1,76	630 [2]	7540 7290 [2]	22,5 23,7 [2]	5440	2,5	<5
DDNPу	1,81	2266 2220 [2]	8690 9040 [2]	35,1 35 [2]	6460	1	5
PbN ₆	4,8	1540 [2]	5880 [2]	33,4 [2]	1540 [2]	2,5-4	0,1-1

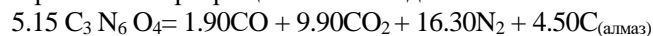
термохимические свойства: теплоту сгорания и энтальпию образования.

В данной работе определение теплоты сгорания 4-диазо-3,5-динитропиразола проводили в калориметре АБК-1В (номер в госреестре средств измерения РФ № 42600-09). Калориметр предварительно тарировался сжиганием навесок бензойной кислоты квалификации К-3 ГСО 5504-90. Расчет теплоты сгорания производился по стандартным калориметрическим алгоритмам с учетом всех необходимых поправок и приведением к стандартным условиям. Средняя теплота сгорания составила $Q_v = 8753 \pm 137$ Дж/г, что позволяет оценить экспериментальную энтальпию образования DDNPу как $\Delta H_f^\circ = 417 \pm 25$ кДж/моль. Это находится в неплохом соответствии с расчетной энтальпией из работы [2]. Таким образом, исследуемое соединение обладает большой положительной энтальпией образования, равной 2266 кДж/кг, что должно хорошо сказаться на его взрывчатых характеристиках.

Моделирование процесса детонации DDNP и DDNPу было проведено по термодинамическому коду РХТУ SD [4]. Для сравнения в таблице 1 приведены данные расчетов детонационных параметров и чувствительности к удару и трению для азид свинца.

Как видно из полученных данных DDNPу является заметно более мощным ВВ, чем DDNP, превосходя по всем параметрам азид свинца.

Расчет дает следующее расчетное уравнение взрывчатого превращения 1 кг соединения:



Отметим также, что DDNPу является безводородным ВВ, что приводит к аномально высокой температуре взрыва в 5360 К.

Вещество требует дальнейшего тщательного изучения для экспериментального определения взрывчатых и инициирующих свойств.

Список литературы

1. Dalinger I. L., Cherkasova T. I., Shevelev S. A. Synthesis of 4-diazo-3, 5-dinitropyrazole and characteristic features of its behaviour towards nucleophiles //Mendeleev communications. – 1997. – Т. 7. – №. 2. – С. 58-59.
2. Du Y. et al. Synthesis and characterization of three pyrazolate inner diazonium salts: green, powerful and stable primary explosives //New Journal of Chemistry. – 2017. – Т. 41. – №. 17. – С. 9244-9249.
3. Фогельзанг А.Э., Егоршев В.Ю., Пименов А.Ю., Синдицкий В.П. Саклантний А.Р., Светлов Б.С. Исследование стационарного горения первичных взрывчатых веществ при высоких давлениях // ДАН СССР.- 1985.- Т. 285- № 6 – С. 1449-1452.
4. Kondrikov B. N., Sumin A. I. Equation of state for gases at high pressure // Combust. Explos. Shock Waves.- 1987.- 23.- P.105–113.

УДК 544.45

Мельникова Л.Я., Синдицкий В.П., Смирнова А.Д., Юдин Н.В., Коннов А.А.

Особенности термического разложения соединений, содержащих азо- и азокси- группы

Мельникова Людмила Ярославна – аспирантка 1 года обучения кафедры химии и технологии органических соединений азота

Синдицкий Валерий Петрович – доктор химических наук, заведующий кафедрой Химии и технологии органических соединений азота, e-mail: vps@muctr.ru

Смирнова Анастасия Дмитриевна - инженер кафедры химии и технологии органических соединений азота

Юдин Николай Владимирович - кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Коннов Алексей Анатольевич- кандидат химических наук, научный сотрудник, лаборатория азотсодержащих соединений ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия.

*В статье исследован термический распад изомерных 3,3'-диазен-1,2-диилбис{4-[(динитропиразолил)-NNO-азокси]фуразанов методами изотермической и неизотермической кинетики. Обнаружено, что распад азоксипроизводных в условиях оттока продуктов разложения может происходить без тепловыделения, что приводит к некорректному определению их стабильности.**Ключевые слова: термический распад, энергетические материалы, 3,3'-диазен-1,2-диилбис{4-[(динитропиразолил)-NNO-азокси]фуразаны***Features of thermal decomposition of compounds containing azo and azoxy groups**Melnikova L.Ya.,¹ Sinditskii V.P.,¹ Smirnova A.D.,¹ Yudin N.V.,¹ Konnov A.A.²¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow, Russian Federation*The thermal decomposition of isomeric 3,3'-diazene-1,2-diylbis{4-[(dinitropyrazolyl)-NNO-azoxy]furazans is studied by isothermal and nonisothermal kinetics. It was found that the decomposition of azoxy derivatives under conditions of outflow of decomposition products can occur without heat release, which leads to an incorrect determination of their stability.**Key words: thermal decomposition, energetic materials, 3,3'-diazene-1,2-diylbis{4-[(dinitropyrazolyl)-NNO-azoxy]furazans***Введение**

Введение в состав молекулы энергонасыщенного материала азо- и азокси групп является распространенным методом увеличения энергетических характеристик [1-4]. Так, «сшивка» диаминоазофуразана в макроциклический тетра(фуразано)октаазациклогексадецин приводит к увеличению энтальпии образования с 648.6 до 1093 кал/г [5]. В ИОХ РАН проводится поиск новых высокоэнергетических соединений, содержащих в своем составе азо- и азоксигруппы [3,4,6-8]. Среди полученных энергетических материалов есть соединения, содержащие одновременно азо- и азоксигруппы, которые связывают фуразановые циклы с двумя изомерными динитропиразолами

(рис.1). Соединение **1** имеет высокую энтальпию образования $\Delta H_f^\circ = 385.3$ ккал/моль (680 ккал/кг) [9] и хорошую плотность 1.783 г/см³ [8], что приводит к скорости детонации 8.76 км/с и давлению 35.2 ГПа, сопоставимой со характеристиками известного ВВ гексогена. Изомер **2** имеет меньшую энтальпию образования 372.8 ккал/моль (659 ккал/кг) [9], но более высокую плотность 1.834 г/см³ [9], что приводит к более высоким значениям скорости детонации 8.88 км/с и давления 36.9 ГПа. Термическая стабильность этих соединений определялась только с помощью ДСК в неизотермических условиях. Целью данной работы было более детальное исследование термической стабильности **1-2**.

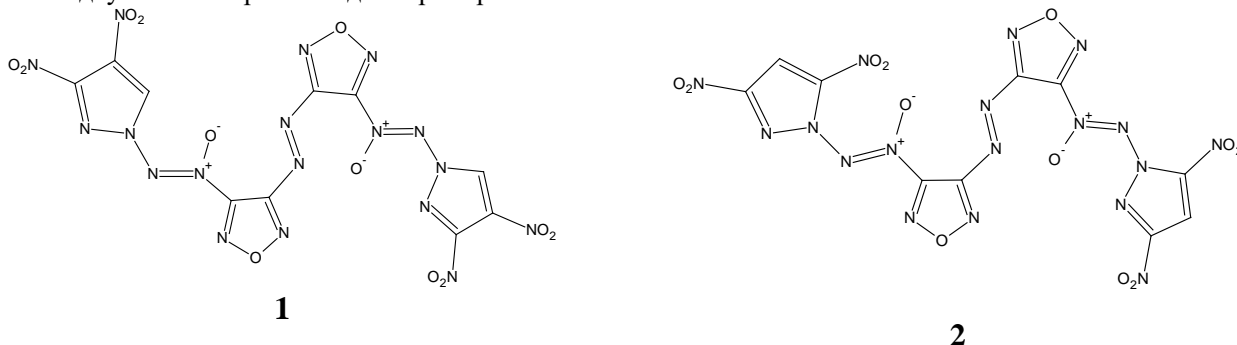


Рис.1. Структурные формулы исследуемых веществ

Обсуждение результатов

Согласно дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) соединение **1** в колпачках с отверстием не плавится до разложения, которое начинается при 200 °С протекает в три стадии с максимумами при 264, 308 и 398 °С (скорость нагрева 10 °С/мин). В начале первого пика при ~236 °С наблюдается излом с резким ростом температуры, который, скорее всего, обусловлен плавлением вещества. Изомер **2** плавится при 174 °С ($L_m = 24.7$ кал/г) и разлагается в одну стадию с максимумом при 280 °С, однако тепловыделение происходит в широком интервале 200-350 °С. Общий тепловой эффект для обоих соединений близок и составляет 525 кал/г (297 ккал/моль) для **1** и 514 кал/г (291 ккал/моль) для **2**. Согласно термогравиметрическому анализу (ТГА) соединение **1** в интервале 190-350 °С теряет в две стадии 68% от массы образца. Потеря массы при нагревании соединения **2** начинается раньше и в интервале 170-350 °С составляет 85%.

Опыты ДСК в герметичных колпачках кардинально изменяют картину распада. Соединение **1** разлагается практически в одну стадию, другие стадии появляются только при больших скоростях нагрева. При этом пик тепловыделения в закрытых колпачках появляется значительно раньше: так, при скорости нагрева 15 °С/мин пик появляется при 245 °С, в то время как в колпачке с отверстием первый пик наблюдается при 272.5 °С. Еще сильнее этот эффект заметен для соединения **2**: 227 °С в закрытом колпачке и 290 °С в колпачке с отверстием.

В изотермических условиях термический распад соединения **1** проводился в манометре Бурдона при температуре 220 °С при соотношении массы вещества

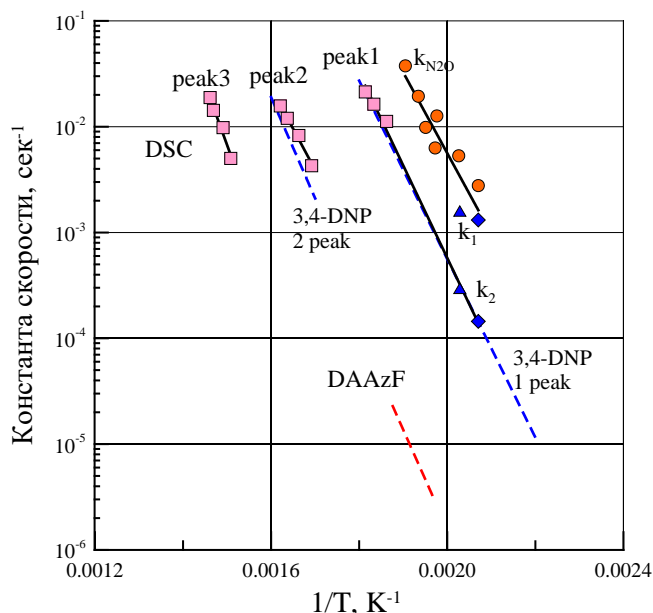


Рис. 2. Сравнение кинетических параметров разложения соединения **1** в неизотермических условиях (ДСК) в закрытых колпачках (k_{N_2O}) и колпачках с отверстием (peak1, peak2, peak3) с данными разложения в изотермических условиях изо-ТГА (ромбы, k_1 и k_2) и манометрия (треугольники, k_1 и k_2).

к объему (m/V) реакционного сосуда 10^{-3} г/см³. Распад протекает в две стадии: первая стадия быстрая, затем распад замедляется. Описание кривой газовыделения двумя параллельными реакциями $V = V_1(1-\text{EXP}(-k_1 \cdot t)) + (180 - V_1)(1-\text{EXP}(-k_2 \cdot t))$ позволяет получить две константы и объем газовыделения V_1 на первой стадии. Разложение в течение 150 минут не приводит к остановке распада, при этом выделяется 180 см³/г (4.54 моль/моль), из них на первой быстрой стадии выделяется 100 см³/г (2.5 моль/моль). При охлаждении до комнатной температуры конденсирующие газы отсутствуют.

Разложение соединения **2** в манометре Бурдона при 210 и 220 °С подчиняется первому порядку до больших глубин разложения, быстрая стадия отсутствует. За 500 минут при 210 °С выделяется 371 см³/г (9.4 моль/моль), выделяющиеся газы прозрачные, конденсирующие газы отсутствуют.

Разложение соединений в изотермических условиях проводили также с помощью термогравиметрии (изо-ТГА). Потерю массы при разложении соединения **1** при 210 °С на начальной стадии, как и в случае манометрии, описывали двумя параллельными реакциями $\eta = \eta_1(1-\text{EXP}(-k_1 \cdot t)) + (0.68 - \eta_1)(1-\text{EXP}(-k_2 \cdot t))$. Глубина разложения на первой быстрой стадии оказалось равной 0.15, что составляет потерю массы ~ 85 у.е.

В случае соединения **2** потерю массы при 220 °С на начальной стадии описывали уравнением $\eta = \eta_1(1-\text{EXP}(-k_1 \cdot t)) + (0.85 - \eta_1)(1-\text{EXP}(-k_2 \cdot t))$. Глубина разложения на первой быстрой стадии оказалось невысокой ~0.06.

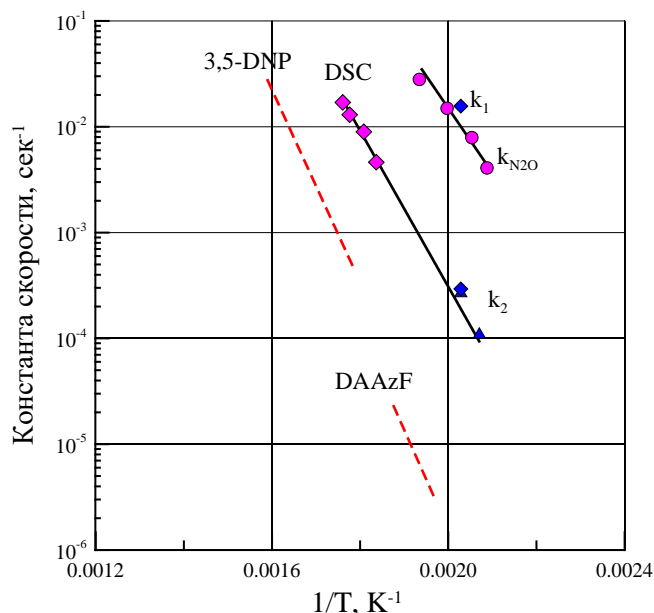


Рис. 3. Сравнение кинетических параметров разложения соединения **2** в неизотермических условиях в закрытых колпачках (k_{N_2O}) и колпачках с отверстием (ДСК) с данными разложения в изотермических условиях изо-ТГА (ромбы, k_1 и k_2) и манометрия (треугольники, k_2).

Константы скорости разложения соединений **1-2** в неизотермических условиях рассчитывались с помощью метода Киссинджера [10] по максимуму тепловыделения при разных скоростях нагрева в предположении 1 порядка реакции. Все константы скорости, полученные разными методами, приведены на рис.2 и 3, соответственно. Кинетические параметры, полученные по температурам 2 и 3 пика на кривой ДСК соединения **1**, необходимо рассматривать как оценочные из-за возможного искажения температуры пиков в результате наложения. Кроме того, на эти рисунки нанесены кинетические данные 1 и 2 стадии разложения 3,4-динитропиразола (3,4-DNP) [11], 3,5-динитропиразола (3,5-DNP) [12] и диаминоазофуразана (DAAzF) [13].

Рентгеноструктурный анализ соединения **1** показывает [8], что среди связей C-N, связывающих азо- и азоксигруппы с фуразановыми и динитропиразольными циклами, наиболее длинной (и следовательно, слабой) связью является связь C-N(O). Очевидно, именно с разрыва этой связи с последующим выделением N₂O начинается разложение обоих азоксисоединений. Закись азота является стабильным соединением, поэтому в колпачках с отверстием она улетает, не взаимодействуя с оставшейся частью молекулы. В результате тепловыделение этой стадии разложения незначительное. В закрытых колпачках и, тем более, в манометре происходит разложение эндотермичной N₂O и окисление соединения и продуктов ее распада. В пользу этого предположения говорит выделение 2.5 молей газов в первой быстрой стадии разложения соединения **1**, и потеря массы на этой стадии в изо-ТГА, сопоставимой с молекулярным весом 2 молекул N₂O. Анализ газообразных продуктов разложения обоих веществ дает в качестве основного продукта N₂O, в случае соединения **2**, в опыте при 210°C после 300 минут разложения, также были обнаружены CO₂ и NO.

Кинетические параметры первой стадии разложения соединения **1** в колпачках с отверстием (пик 1) согласуются с константами скорости более медленной стадии в манометрии и изо-ТГА (k_2 , Рис.2), и практически совпадают с первой стадией разложения 3,4-динитропиразола [11]. Можно предположить, что на этой стадии идет отщепление нитрогруппы от динитропиразола. В работе [11] было обнаружено, что в случае 3,4-DNP эта стадия идет практически без выделения тепла, поскольку образующиеся радикалы не взаимодействуют с NO₂. По всей видимости, в данном случае взаимодействие идет активно, что

подтверждается фактом отсутствия NO₂ в манометрических опытах.

Константы скорости, посчитанные по второму пику разложения соединения **1** в колпачках с отверстием, практически совпадают со второй стадией разложения 3,4-динитропиразола [11] и согласуются с константами скорости разложения диаминоазофуразана (DAAzF), которые характеризуют разрыв связи между азо группой и фуразановыми циклами [13]. Очевидно, на этой стадии идет образование N₂ из азогруппы и отщепление оставшихся нитрогрупп из пиразольного кольца. По всей видимости, третий пик на кривой ДСК разложения соединения **1** отвечает за разрушение фуразановых циклов.

Переход от соединения **1** на основе 3,4-DNP к соединению **2** на основе 3,5-динитропиразола приводит к исчезновению многостадийности, хотя стадия отщепления N₂O осталась практически без изменения. Как видно из рис.3, 3,5-динитропиразол, так же как DAAzF разлагаются при значительно большей температуре, чем соединение **2**. Более низкая стабильность 3,4-DNP по сравнению с его изомером 3,5-динитропиразолом обусловлена стерическими причинами из-за соседнего расположения нитрогрупп. Если отщепление N₂O протекает концертно, как предполагалось в работе [5], то после образования промежуточного бис(3,5-динитропиразолил)азофуразана возникнут стерические препятствия и у 3,5-DNP. Это объясняет, почему константы скорости, посчитанные по основному пику разложения соединения **2**, близки к кинетическим данным отщепления первой нитрогруппы от 3,4-DNP. Образование промежуточного бис(3,5-динитропиразолил)азофуразана было зафиксировано для обоих веществ с помощью ВЭЖХ в продуктах разложения в манометрических опытах. В ИК спектрах этих продуктов присутствуют сильные полосы нитрогрупп, а в продукте разложения соединения **2** появился новый пик при 1752 см⁻¹, указывающий на образование продуктов окисления гетероцикла.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что распад азоксисоединений в условиях оттока продуктов разложения может происходить без тепловыделения, что приводит к некорректному определению их стабильности при ее оценке по тепловыделению. В то же время при разложении в закрытых условиях константы скорости разложения возрастают в 10 и более раз.

Таблица 1. Кинетические параметры разложения исследуемых веществ

Соединение	Стадия процесса	Log A	E _a , ккал/моль	Коэффициент корреляции
1	Начальная ($k_{N_2O}+k_1$)	13.02	34.9	0.852
	1 основная (peak1+k ₂)	14.25	40.0	0.997
	2 основная (peak2)	10.82	35.6	0.988
	3 основная (peak3)	15.06	52.5	0.972
2	Начальная ($k_{N_2O}+k_1$)	10.38	27.9	0.978
	Основная (ДСК+k ₂)	11.23	33.7	0.960

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение с ИОХ им. Зелинского РАН № 075-15-2020-803).

Список литературы

1. Sheremetev A. B., Kulagina V. O., Aleksandrova N. S., Dmitriev D. E., Strelenko Y. A., Lebedev V. P., Matyushin Y. N. Dinitro trifurazans with oxy, azo, and azoxy bridges //Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1998. – Т. 23. – №. 3. – С. 142-149.
2. Zhang J., Shreeve J. M. Nitroaminofurazans with azo and azoxy linkages: A comparative study of structural, electronic, physicochemical, and energetic properties //The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Т. 119. – №. 23. – С. 12887-12895.
3. Konnov A. A., Dubrovin I. M., Klenov M. S., et al. Synthesis of energetic compounds bearing a (3, 4-dinitro-1 H-pyrazol-1-yl)-NNO-azoxy group //Russian Chemical Bulletin. – 2021. – Т. 70. – С. 2189-2194.
4. Gulyaev D. A., Klenov M. S., Churakov A. M. et al. [(3-Nitro-1 H-1, 2, 4-triazol-1-yl)-NNO-azoxy] furazans: energetic materials containing an N(O)=N–N fragment //RSC advances. – 2021. – Т. 11. – №. 39. – С. 24013-24021.
5. Sinditskii V. P., Burzhava A. V., Sheremetev A. B. Macrocyclic tetra (azo-) and tetra (azoxyfurazan) s: Comparative study of decomposition and combustion with linear analogs //Energetic Materials Frontiers. – 2021. – Т. 2. – №. 2. – С. 87-95.
6. Кленов М. С., Лемперт Д.Б., Коннов А. А. и др. 1,2-Бис(нитроазол-1-ил)диазены: усовершенствование метода синтеза, определение энтальпий образования и расчет основных энергетических характеристик смесевых твердых ракетных топлив на их основе. Известия РАН. Серия хим., 2022– №. 6. – С. 1123-1134.
7. Кленов М. С., Коннов А. А., Чураков А. М., Тартаковский В. А. Замещенные [(3,4-динитро-1H-пиразол-1-ил)-NNO-азокси] фуразаны и способ их получения. Патент РФ 2 756 321 С1 от 29.09.2021.
8. Dmitrienko A. O., Konnov A. A., Klenov M. S. Crystal structure of 3, 3'-(E)-diazene-1, 2-diylbis {4-[(3, 4-dinitro-1H-pyrazol-1-yl)-NNO-azoxy]-1, 2, 5-oxadiazole} //Powder Diffraction. – 2021. – Т. 36. – №. 2. – С. 134-139.
9. Konnov, A. A., Klenov, M. S., Churakov, A. M., Dalinger, I. L., Strelenko, Y. A., Fedyanin, I. v., Lempert, D. B., Pivkina, A. N., Kon'kova, T. S., Matyushin, Y. N., & Tartakovsky, V. A. Novel energetic furazans containing isomeric N-(azoxy)-dinitropyrazole moieties: Synthesis, characterization and comparison of properties. //Energetic Materials Frontiers. — 2023. Vol. 4. — №. 1. P. — 1–9.
10. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis// Analytical Chemistry, 1957, Vol.29(11), pp. 1702–1706.
11. Sinditskii V. P., Smirnov S. P., Egorshv V. Y. et al. Thermal decomposition peculiarities and combustion behavior of nitropyrazoles //Thermochim. Acta. — 2017. — Vol. 651. — P. 83–99.
12. Gorn M. V. et al. Pressure DSC for energetic materials. Part 2. Switching between evaporation and thermal decomposition of 3,5-dinitropyrazole //Thermochim. Acta. – 2020. – Т. 690. – С. 178697.
13. Sinditskii V.P., Vu M.C., Sheremetev A.B., Alexandrova N. S. Study on thermal decomposition and combustion of insensitive explosive 3, 3'-diamino-4, 4'-azofurazan (DAAzF) //Thermochimica Acta. – 2008. – Т. 473. – №. 1-2. – С. 25-31.

УДК 543.51: 662.237.3-381

Некрутенко Р.Е., Юдин Н.В.

Использование метана и неона при детектировании ароматических нитросоединений методом хромато-масс-спектрометрии в режиме отрицательной химической ионизации

Некрутенко Руслан Евгеньевич – студент 6-ого курса кафедры химии и технологии органических соединений азота; vil1221@yandex.ru.

Юдин Николай Владимирович – к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены особенности хромато-масс-спектрометрии в режиме химической ионизации при использовании метана и неона в качестве газа-реагента при анализе изомеров динитро- и тринитротолуолов. Наглядно показано преимущество использования неона в качестве газа-реагента при данном режиме анализа для ряда соединений.

Ключевые слова: аналитическая химия, энергонасыщенные соединения, химическая ионизация, нитросоединения, газ-реагент.

The use of methane and neon in the detection of aromatic nitro compounds by chromatography-mass spectrometry in the negative chemical ionization modeNekrutenko R.E.¹, Yudin N.V.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the features of chromato-mass spectrometry in the chemical ionization mode using methane and neon as a reagent gas in the analysis of isomers of dinitro- and trinitrotoluenes. The advantage of using neon as a reagent gas in this mode of analysis for a number of compounds is clearly shown.

Key words: analytical chemistry, energy-saturated compounds, chemical ionization, nitro compounds, reagent gas.

Введение

Ароматические нитросоединения широко используются в химической промышленности в качестве промежуточных продуктов, так, объем производства нитробензола и динитротолуолов может достигать миллионов тонн в год. Ряд ароматических полинитросоединений, используются в качестве взрывчатых веществ промышленного и военного назначения, например в настоящее время широко применяются такие вещества, как тринитротолуол и 2,4-динитроанизол. Для определения нитроединений в объектах окружающей среды, контроля процессов их производства, криминалистических исследований следов взрыва и нативных образцов, обнаружения следов веществ на различных поверхностях нужны высокочувствительные и селективные методы [1]. Одним из них является газожидкостная хромато-масс-спектрометрия (ГХМС). По масс-спектру, содержащему пики как молекулярных, так и осколочных ионов возможна надежная идентификация известных энергонасыщенных соединений (ЭС), они необходимы при установлении структуры новых ЭС. Основным методом, используемыми при ГХМС анализе является электронная ионизация (ЭИ) [2], но подобный метод не всегда может быть использован для ЭС в силу особенностей полинитросоединений. Предпочтительным и более релевантным для обнаружения следовых количеств веществ является метод химической ионизации в положительных ионах (ХИ⁺), а в особенности химической ионизации в отрицательных ионах (ХИ⁻).

Химическая ионизация с образованием отрицательных ионов позволяет увеличить улучшить соотношение сигнал / шум при хроматографировании,

дает прекрасную возможность для выявления направления фрагментации молекулы при масс-спектрометрии. Правильный выбор газ-реагента и условий ионизации способны обеспечить получение качественного и сбалансированного масс-спектра, содержащего как молекулярный ион, так и основные осколочные ионы. Хромато-масс-спектроскопия с химической ионизацией в отрицательных ионах более селективна, она обладает повышенной чувствительностью к химическим соединениям, которые обладают большим сродством к электрону, особенно этот эффект благоприятен для определения взрывчатых веществ и ЭС в сложных матрицах. Благодаря данному методу был получен рекордный параметр чувствительности за всю историю ХМС: 10⁻¹⁶ г. [3].

Выбор газа-реагента в данных методах, на наш взгляд, представляется интересной задачей. При химической ионизации в отрицательной моде некоторые газы, как например метан, способны давать не только молекулярные ионы вещества, но и [M+CH₄]⁻. Кроме того, использование метана способствует деградации катода, что может в последствие привести к некорректной работе прибора. Альтернативными газами-реагентами могут являться инертные газы: аргон, неон, ксенон. Хотя некоторые из них также способны давать пики, состоящие из молекулярного иона и атома реагентного газа, но такие случаи значительно более редки. Кроме того, использование данных газов может позволить оборудованию работать значительно дольше, так как негативных эффектов на катод практически не оказывается. Также газом-реагентом может служить азот, который, по некоторым данным, может быть более благоприятен для обнаружения ЭС чем метан [4].

Экспериментальная часть

Использованные в работе соединения: 2,4-динитротолуол (2,4-ДНТ), 2,6-динитротолуол (2,6-ДНТ) и 3,5-динитротолуол (3,5-ДНТ), а также 2,4,6-тринитротолуол (2,4,6-ТНТ), 2,3,4-тринитротолуол (2,3,4-ТНТ) и 2,4,5-тринитротолуол (2,4,5-ТНТ), были предварительно очищены перекристаллизацией и имели чистоту не менее 98%.

Масс-спектрометрию проводили на приборе Thermo ISQ, энергия электронов 70 эВ, температура ионного источника 200 °С, поток реагентного газа 1.5 мл/мин для метана и 2,5 мл/мин для неона. Хроматографическое разделение проводили на хроматографе Tracer 1310 с колонкой HP-5MS 30 м * 0,25 мм * 0.25 мкм, газ-носитель - гелий (расход 1,2 мл/мин), программа термостата: 120°С (2 мин), 250°С (20°С/мин, 1 мин), температура испарителя 200 °С. Анализ происходил без деления потоков, температура переходной линии составляла 160°С.

Для исследования использовали растворы нитротолуолов с концентрацией 10⁻⁴ г/мл полученные по точной навеске веществ. Готовили и анализировали смесь динитротолуолов - 2,4-ДНТ, 2,6-ДНТ и 3,5-ДНТ и, отдельно смесь 2,4,6-ТНТ, 2,3,4-ТНТ и 2,4,5-ТНТ.

1. Результаты

При анализе изомеров динитротолуола в отрицательной моде с использованием метана в качестве газа-реагента, отчетливо видно, что для всех трех изомеров наблюдается интенсивный молекулярный ион [M]⁻ 182 m/z. Для 3,5-ДНТ он является единственным ионом, остальные ионы имеют интенсивность менее 1%. Для 2,6-ДНТ и 2,4-ДНТ также наблюдается осколочный ион с m/z 152 [M-NO]⁻, что соответствует элиминированию частицы NO. Для 2,4-ДНТ также просматривается осколочный ион с m/z 165 [M-OH]⁻, что соответствует отщеплению частицы OH. Более никаких ионов не наблюдается. Стоит отметить, что при использовании метана в качестве газа-реагента также отсутствуют 46 [NO₂]⁻ и 30 [NO]⁻ ионы, которые важны при определении энергоемких нитросоединений, так как они образуются при

фрагментации по характерным для нитросоединений маршрутам.

При анализе этих же изомеров с использованием неона в качестве газа-реагента, осколочных ионов становится больше, что существенно увеличивает возможности более детального определения их схемы фрагментации и надежной идентификации вещества. Этот факт является важным при криминалистическом анализе. Для 3,5-ДНТ изомера становится виден ион с m/z 152. Для 2,6-ДНТ изомера, помимо тех осколочных ионов, которые мы наблюдали при использовании метана, становится виден ион с m/z 122, который соответствует частице [M-2NO]⁻. Для 2,4-ДНТ изомера новым ионом, который удалось уловить является ион с m/z 136 - [M-NO₂]⁻. Кроме того, на масс-спектрах всех трех изомеров наблюдается ион с m/z 46, который является осколочным ионом – продуктом отщепления нитро-группы. Таким образом, неон в качестве газа-реагента позволяет получить более детальную картину фрагментации на масс-спектре (рис. 1).

Если обратиться к ТНТ изомерам, представленным в нашей работе, то использование метана в качестве газа-реагента дает нам возможность обнаружить молекулярный ион с m/z 227 [M]⁻ для всех трех изомеров. Для 2,4,6-ТНТ характерны ионы с m/z 210 [M-OH]⁻, 197 [M-NO]⁻, а также наблюдается ион с m/z 180 [M-HNO₂]⁻ и ион с m/z 167 [M-2NO]⁻ на уровне 3-%. Для 2,3,4-ТНТ наблюдаются осколочные ионы с m/z 210, 197 и 181 [M-NO₂]⁻, причем доминирует осколочный ион с m/z 197, что говорит о пути фрагментации, который идет через отщепление NO группы (путь нитро-нитритной перегруппировки) в отличие от элиминирования гидроксильной группы, присущей 2,4,6-изомеру. Такое различие в содержании осколочных ионов отражает различные пути фрагментации, что позволяет провести надежную идентификацию изомеров ТНТ. Для 2,4,5-ТНТ можем наблюдать ионы с m/z 197 и 181. Причем ион с m/z 181 доминирует, что еще раз подчеркивает разные пути фрагментации для разных изомеров. Ион с m/z 46 не просматривается ни на одном из масс-спектров данных изомеров в количествах более 1%.

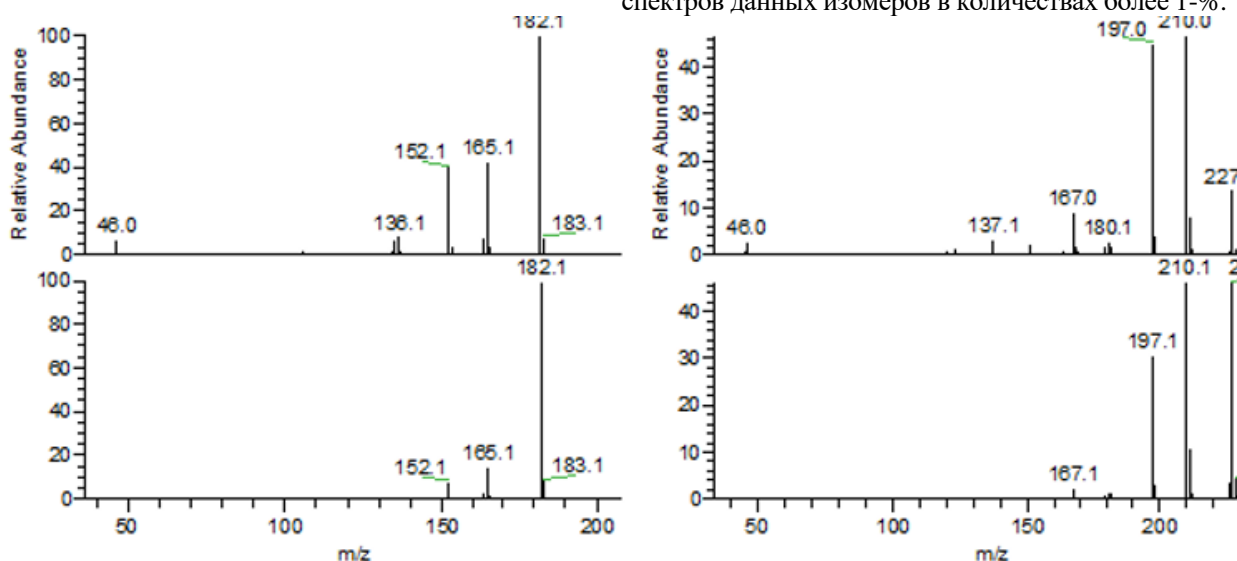


Рис. 1. Масс-спектры 2,4-ДНТ (слева) и 2,4,6-ТНТ (справа) отрицательной химической ионизацией неоном (сверху) и метаном (снизу).

При использовании неона в качестве газа-реагента позволяет наблюдать молекулярный ион [227] для 2.4.6- и 2.3.4- изомеров. Самым богатым на осколочные ионы является спектр 2.4.6-ТНТ, в котором помимо молекулярного иона наблюдаются ионы с m/z 210 [M-OH]⁺, 197 [M-NO]⁺, 180 [M-HNO₂]⁺, 167 [M-2NO]⁺, 151 [M-NO₂-NO]⁺ и 137 [M-3NO]⁺ в количестве более 5-%. Стоит отметить, что 2.4.6-ТНТ дает такие подробные пути фрагментации в силу своего симметричного строения и стерических факторов, присущей данной молекуле. При анализе 2.3.4-ТНТ картина фрагментации становится более скудной. Наблюдаются, как уже знакомые 227, 197, 180 m/z ионы, так и новый 181 [M-NO₂]⁺ ион, который появляется из-за немного другого расположения нитро-групп в молекуле. Ионы с m/z 151 и 137 также возможно разглядеть, но в следовых количествах. Стоит отметить, что в отличие от анализа на метане, осколочных ионов становится больше, хоть и исчезает 210 m/z ион, что можно объяснить тем, что неон является более жестким газ-реагентом. Самая скудная картина наблюдается для 2.4.5-ТНТ, где, молекулярный ион отсутствует, а из осколочных ионов наиболее четко видны 197 и 181 m/z ионы. Стоит отметить, что 46 m/z ион, являющийся доказательством присутствия ЭС, при данном реагент-газе замечен в количествах приблизительно равных 3-%.

Заключение

Использование метода химической ионизации в отрицательных ионах при использовании различных газов-реагентов для анализа ЭС путем ГХМС

открывает дополнительную возможность для криминалистики, контроля качества на производстве и экологическом контроле. Схемы фрагментации, полученные при использовании неона в качестве газа-реагента отличаются большей насыщенностью, чем при использовании классического метана. Неон позволяет не только расширить спектр наблюдаемых осколочных ионов, что существенно упрощает реверсивную задачу по определению соединений, но и детектировать ион с m/z 46 [NO₂]⁻, упрощающей задачу идентификации нитросоединений. Кроме того, существенным плюсом в использовании неона в качестве реагентного газа, является тот факт, что он не вызывает деградацию катода, которую со временем вызывает метан, и как следствие удлиняет срок работы оборудования.

Список литературы

1. Кихтенко А.В. / Обнаружение взрывоопасных объектов: аппаратное обеспечение антитеррористических служб. / Кихтенко А.В., Елисеев К.В. – Российский химический журнал, 2005. - Т. 29, №4 - С. 132-137.
2. Fraefel A. Seibl J. Mass Spectrom. Rev., 1985, v. 4, p. 151-221
3. Прокофьев А.К. Успехи химии, 1990, т. 59, вып. 11, с. 1799-1816.
4. Weinberg D. S., Hsu J. P. Comparison of gas chromatographic and gas chromatographic/mass spectrometric techniques for the analysis of TNT and related nitroaromatic compounds //Journal of High Resolution Chromatography. – 1983. – Т. 6. – №. 8. – С. 404-418.

УДК 662.215.4

Юрков А.В., Левшенков А.И.

Методика определения детонационной способности энергонасыщенных материалов в зарядах пониженной плотности

Аркадий Владиславович Юрков - студент специалитета группы И-43 кафедры ХТОСА, arkan2002@yandex.ru
Антон Игоревич Левшенков – к.х.н., доцент кафедры ХТОСА, antleu@rambler.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье предложена алгоритмизация методики определения детонационной способности энергонасыщенных материалов в зарядах пониженной плотности в металлических оболочках, включающая определение или оценку минимального инициирующего заряда ИВВ, оценку предельного и критического диаметра детонации, либо минимального содержания сенсibilизатора.

Ключевые слова: детонация, детонационная способность, минимальный инициирующий заряд, критический диаметр детонации, предельный диаметр детонации, заряды пониженной плотности, влияние оболочки.

A method for determining the detonation capacity of energetic materials in low-density charges

Yurkov A.V., Levshenkov A.I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article proposes an algorithmization of the methodology for determining the detonation capacity of energetic materials in low-density charges in metal shells, including the determination or evaluation of the minimum initiating charge of the primary explosives, the evaluation of the limiting and critical detonation diameter, or the minimum content of the sensitizer.

Key words: detonation, minimum initiating charge, critical detonation diameter, limit detonation diameter, charges of reduced density, shell effect

Введение

Одной из важнейших характеристик энергонасыщенных материалов (ЭМ) является их детонационная способность, включающая критический и предельный диаметр детонации, а также чувствительность к детонационному импульсу. Детонационная способность ЭМ является, с одной стороны, характеристикой надёжности срабатывания зарядов, с другой стороны – безопасности обращения с ЭМ. Чувствительность индивидуальных ВВ к детонационному импульсу зависит как от природы вещества, так и от характеристик заряда [1] – плотности, дисперсности и формы частиц ВВ, определяющих количество и размер горячих точек, способствующих распространению детонационной волны.

К бризантным ВВ пониженной мощности относят ВВ с теплотой взрыва меньше, чем у тротила. Такие ВВ имеют максимум на зависимости скорости детонации от плотности и в небольших диаметрах могут детонировать только при пониженной плотности заряда. К ВВ пониженной мощности относятся как ароматические динитросоединения, так и близкие к ним по расчётной теплоте взрыва полиазотистые соединения, в частности, соли 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями. Существует ряд методов определения чувствительности к детонационному импульсу. Из стандартных методов можно назвать метод определения минимального инициирующего заряда ИВВ (МИЗ) [2] в гильзе от капсуля-детонатора КД №8, а также методы определения детонационной способности ЭМ в насыпных зарядах в стальной трубе [3]. Использование методики [2] затрудняется малой

доступностью гильз от КД №8. Методики [3] требует использования толстостенных стальных труб методика А-1 50/60 мм, методика А-2 50/70 мм (объём заряда 1-2 л, масса не менее 0,5-1 кг), что превышает возможности взрывной камеры РХТУ им. Д.И. Менделеева и делает невозможным исследование вновь получаемых соединений.

Экспериментальная часть

На кафедре ХТОСА РХТУ им. Д.И. Менделеева латунные трубки толщиной стенки 1 мм были использованы для определения скорости детонации солей динитрофенола и динитрорезорцина [4]. В 2016 г. предложена методика определения чувствительности ЭМ к детонационному импульсу [5], по которой определены характеристики солей 5,5'-азотетразола [6]. В качестве оболочек были использованы медные трубки с внутренним диаметром 4-6 мм с толщиной стенки 1 мм, а также стальные трубы с внутренним диаметром 15 мм с толщиной стенки 3 мм.

В настоящей работе исследован ряд ароматических линитросоединений, являющимися реперными веществами пониженной мощности; были также использованы медные трубки с внутренним диаметром 8 и 10 мм, что позволило более точно определить критический диаметр исследуемых ВВ (рис. 1, рис. 2).

В качестве свидетеля применяли стальную пластину толщиной 0,5 мм, помещённую на бронеплиту. О наличии или отсутствии детонации судили по размерам и форме следа на пластине-свидетеле (рис. 2), а также по фрагментообразованию медной оболочки. ВВ использовали в виде частиц,

проходящих через сито с размером ячейки 200 мкм (средний размер частиц около 100 мкм), которые готовили путём измельчения и отсева. Заряды готовили путём утрамбовки до плотности 1 г/см³. В качестве инициаторов использовали ИВВ не содержащие тяжёлых металлов: ТАТП с плотностью 0,8 г/см³ и ТЭН с плотностью 0,7 г/см³, инициируемый 30 мг ТАТП. Воспламенение ТАТП проводили с помощью капсюля-воспламенителя.

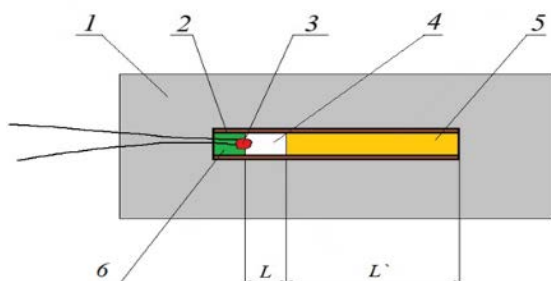


Рис.1. Схема экспериментальной сборки для определения минимального инициирующего заряда: 1 — стальная пластина-свидетель; 2 — медная трубка; 3 — электровоспламенитель; 4 — инициирующее ВВ, L — длина заряда инициирующего ВВ; 5 — бризантное ВВ, L' — длина заряда бризантного ВВ; 6 — уплотнитель

Вначале проводили эксперимент в трубках диаметром 6 мм, близкой по прочности к стальной гильзе капсюля-детонатора №8 с максимальным зарядом ТАТП (300 мг, 1,5 d заряда). Если происходила детонация, заряд снижали и определяли МИЗ. Затем в трубках диаметром 4 мм по площади пробития свинцовой пластинки оценивали предельный диаметр ВВ. Если в трубках диаметром 6 мм с максимальным зарядом ТАТП детонации не происходило, эксперимент проводили с максимальным зарядом ТЭНа (300 мг). Если детонация происходила, снижали заряд и определяли МИЗ. Если нет – увеличивали диаметр заряда до 8-10 мм с максимальным зарядом ТЭНа (1,5 d заряда). Показано, что несмотря на близкое химическое строение и близкую теплоту взрыва можно заметить существенные различия по детонационной способности внутри ряда ароматических динитросоединений (Таблица 1).

Заключение

Литературные данные по детонационной способности ЭМ, а также результаты, полученные в настоящей работе, позволяют предложить алгоритм определения детонационной способности ЭМ (рис. 3).



1



2



3



4

Рис.2. Используемые оболочки, сборка и результаты экспериментов: 1 — медные трубки с внутренним диаметром 4, 6, 8 и 10 мм с толщиной стенки 1 мм и стальная трубка с внутренним диаметром 15 мм и толщиной стенки 3 мм; 2 — пример сборки (заряд в медной трубке с электровоспламенителем на стальной пластине-свидетеле); 3 — результат - детонация; 4 — результат - отказ.

Таблица 1. Экспериментальные характеристики ароматических динитросоединений

ВВ/Свойства	Минимальный диаметр заряда детонации ВВ, мм	МИЗ ТАТП при d=6 мм	МИЗ ТЭН при d=6 мм	МИЗ ТЭН при d=8 мм
2,4-Динитрофенилгидразин	4	100±25		
1,3-Динитробензол	4	160±20		
2,4-Динитрорезорцин	4	200±50		
2,4-Динитрофенол	4	300±50	68±8	
2,4-Динитро-3-аминофенол	6		250±50	
2,4-Динитротолуол	8			300±50
2,4-Динитроанилин	8			400±100

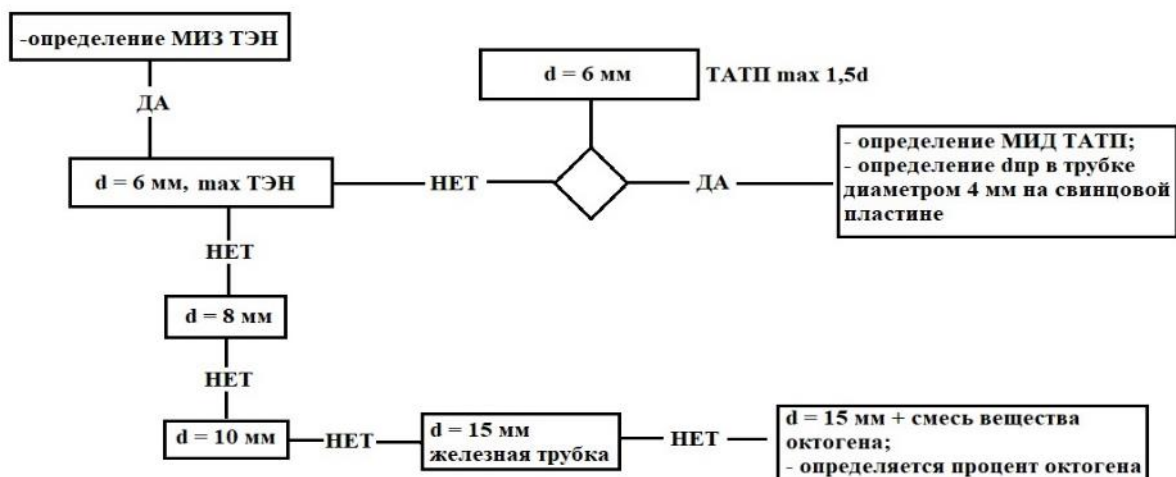


Рис.3. Алгоритм определения детонационной способности

Предложенная алгоритмизированная методика, благодаря использованию зарядов пониженной плотности в металлических оболочках и небольшой массе этих зарядов, позволяет определять свойства различных ЭМ, в том числе вновь получаемых соединений и смесей на их основе, относящимся в ВВ пониженной мощности, и дифференцировать их по детонационной способности. Исследования возможно проводить как во взрывной камере РХТУ им. Д.И. Менделеева, так и в бомбе Бихеля.

Список литературы

1. Котомин А.А., Душенок С.А., Козлов А.С. Регулирование детонационной способности взрывчатых композиций. Успехи в химии и химической технологии: труды Всероссийской научно-технической конференции, посвящённой 80-летию Инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д.И. Менделеева, - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, ДеЛи плюс, 2015. С 201-206.

2. Введение в технологию энергонасыщенных материалов: учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по направлению подгот. дипломиров. специалистов "Хим. технология энергонасыщ. материалов и изделий" / Г. П. Шарнин, И. Ф. Фаляхов;

Федер. агентство по образованию, Гос. образоват. учреждение высш. проф. образования "Каз. гос. технол. ун-т". - Казань : Изд-во Каз. гос. технол. ун-та, 2005 (Офсет. лаб. Казан. гос. технол. ун-та). - 391 с.: ил., табл.; 21 см.

3. Европейское соглашение о международной дорожной перевозке опасных грузов (ДОПОГ). ООН, Женева, 1999.

4. Борзых М.Н., Кондриков Б.Н., Фогельзанг А.Е. Детонационная способность некоторых солей нитропроизводных фенола и резорцина. Физика горения и взрыва, №3, 1976, с. 451-453.

5. Петрейкин А.А., Антипов Д.С., Кунаков А.А., Левшенкова Л.Е., Левшенков А.И. Разработка методики определения минимальных инициирующих зарядов для низкоплотных зарядов бризантных ВВ. Успехи в химии и химической технологии, том XXX, №8, 2016, с. 37-38.

6. Лазарев И.В., Левшенков А.И., Богданова Л.Е. Чувствительность солей 5,5'- азотетразола с азотистыми основаниями, их кристаллогидратов и смесей с окислителями к детонационному импульсу. Горение и взрыв, том 15, №1, 2022, с. 105-110.

УДК 614.841

Бедило Н.М., Давидова А.А., Колесова В.Ю., Мельников Н.О.

Термический анализ древесины, пропитанной препаратом на основе борной кислоты и моноэтаноламина

Бедило Никита Максимович – магистр 1-го года обучения кафедры ТСБ; fon.baron14@gmail.com.

Давидова Анастасия Алексеевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры ТСБ; asyadavidoff@mail.ru.

Колесова Виктория Юрьевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры ТСБ; vika.kolesova2015@yandex.ru.

Мельников Никита Олегович – к.т.н., доцент кафедры ТСБ; melnikov.n.o@muctr.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125480, улица Героев Панфиловцев, дом 20.

В статье рассмотрены результаты дифференциально-термического анализа огнезащитного препарата для древесины, полученного из продукта реакции, образующегося в системе: борная кислота-моноэтаноламин-вода при эквимолярном соотношении кислоты и моноэтаноламина.

Ключевые слова: антипирен, огнезащитная эффективность, огнезащита древесины, древесина.

Thermal analysis of a flame retardant drug consisting of boric acid and monoethanolamineBedilo N. M.¹, Davidova A. A.¹, Kolesova V. Y.¹, Melnikov N. O.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the results of DTA analysis of a flame retardant for wood obtained from the reaction product formed in the system: boric acid-monoethanolamine-water at the equimolar ratio of acid and monoethanolamine.

Key words: flame retardant, flame retardant efficiency, wood

Введение

Древесина – очень практичный строительный материал. Из года в год популярность строительства конструкций с применением древесных строительных материалов только растет, так как деревянное строение легко спроектировать и возвести, деревянный дом имеет гораздо больше преимуществ в технико-экономическом плане перед зданиями, построенными из других строительных материалов. Древесина легко поддается механической обработке, из-за чего к конструкциям из древесины позволяет применять множество архитектурных решений.

Однако, наряду с многочисленными достоинствами, у древесины имеются недостатки, ограничивающие ее применение: пожароопасность и подверженность биологическим коррозиям. В связи с этим возникает большой интерес к модифицированию древесины различными химическими соединениями для улучшения ее эксплуатационных свойств.

В работе [1] был изучен состав и строение продукта реакции, образующегося в системе: борная кислота-моноэтаноламин-вода при эквимолярном соотношении кислоты и моноэтаноламина, представленного на схеме: $(\text{HO})_3\text{B} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons (\text{HO})_3\text{B} \leftarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Предполагая возможность огнезащитного действия данного состава, авторы статьи его исследовали на группу огнезащитной эффективности в соответствии с ГОСТ Р 53292-2009 [2].

Целью настоящего исследования является проведение дифференциального термического анализа данного огнезащитного препарата и определение его огнезащитной эффективности по ГОСТ 30028.3-2022 [3] при глубокой пропитке древесины заболони сосны методом «вакуум-атмосферное давление».

Экспериментальная часть

Для пропитки использовались образцы, заготовленные из заболони сосны и имеющие размеры 1,5x1,5x6мм. Метод пропитки – «Вакуум-атмосферное давление»; благодаря этому методу образцы древесины пропитываются насквозь и огнезащитный препарат равномерно распределяется по всему образцу. Было испытано несколько различных концентраций: 25 %, 12,5 %, 6,25 %, 3,125 % и составлен график зависимости потери массы образца от поглощения сухих действующих веществ (рис. 1)

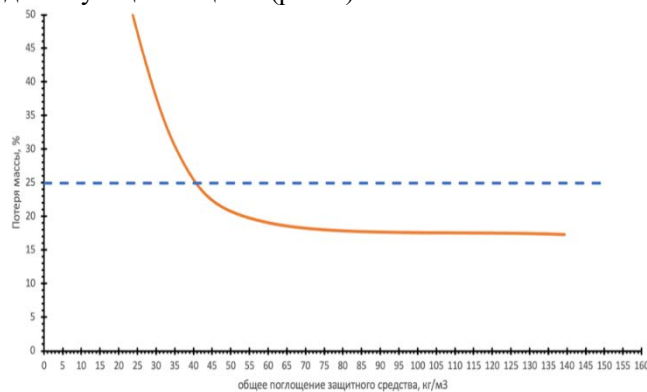


Рис. 1. График зависимости потери массы образца от общего поглощения защитного средства

Установлено что препарат при поглощении 42 кг/м³ обеспечивает II степень огнезащитной эффективности согласно ГОСТ 30028.3-2022

Для исследования механизмов действия огнезащитного препарата, проводится дифференциальный термический анализ пропитанного образца. Термическое разложение производится на анализаторе Q-1500 D фирмы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey (Венгрия), он позволяет проводить измерения при

возрастании температуры с постоянной скоростью. Условия проведения эксперимента следующие:

- 1) Температура нагрева – 1000 °С;
- 2) Скорость нагрева – 10 °С /мин;
- 3) Атмосфера – воздух;
- 4) Навеска – пропитанная измельченная древесина массой 100 мг;
- 5) Тигель – платина;
- 6) Образец сравнения – оксид алюминия (Al₂O₃).

На рисунке 2 представлены полученные кривые TG (потеря массы от температуры) и DTG (скорость потери

массы от температуры) чистой древесины и древесины, пропитанной исследуемым препаратом.

Для получения сравнительных характеристик терморазложения и исследования влияния антипирена были получены дериватограммы непропитанной древесины и огнезащитной с различными общими поглощениями. Общее поглощение – это количество защитного средства (в работе это привес сухих веществ антипиренов), введенное в древесину при пропитке, отнесенное к её объему.

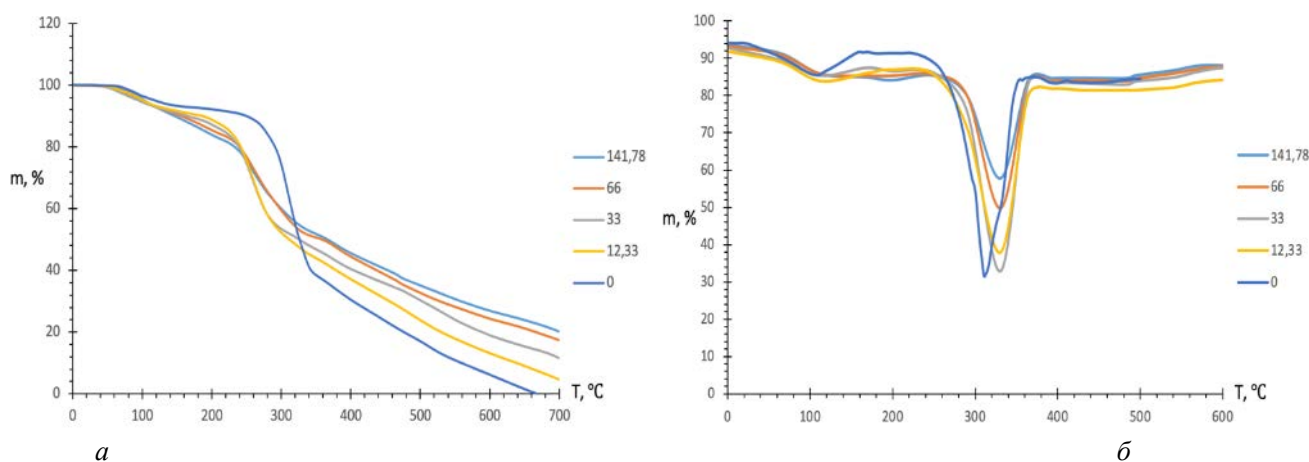


Рис. 2. Кривые TG (а) и DTG (б) образцов древесины, пропитанной исследуемым раствором при различных поглощениях

Анализируя полученные экспериментальные данные видно, что общий характер кривых сохраняется при разложении древесины, пропитанной исследуемым антипиреном. Пик максимума скорости потери массы наблюдается при температуре 320 °С и с увеличением поглощения интенсивность его снижается, а выход углестоко остатка увеличивается.

Расчетная часть

Характеристики процесса терморазложения можно получить, анализируя кинетические параметры, для их расчета использовалась линеаризация температурной зависимости по закону Аррениуса:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k e^{-\frac{Ea}{RT}} f(\alpha), \quad (1)$$

Где α – степень превращения; T – температура, К; k – предэкспоненциальный множитель; Ea – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль*К); $f(\alpha)$ – функция, определяющая механизм разложения.

В качестве функции $f(\alpha)$ использовали уравнение химической реакции первого порядка.

$$f(\alpha) = 1 - \alpha, \quad (2)$$

Уравнение (1) при реакции первого порядка в логарифмическом виде представляется как

$$\ln \left(\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{1-\alpha} \right) = \ln k - \frac{Ea}{RT}, \quad (3)$$

Расчет проводили по данным кривых TG и DTG в зависимости от температуры T . Степень превращения α в i -ой точке вычисляли по формуле (4), а значения скорости превращения приравнивали к отклонениям кривой DTG от базовой линии анализируемого пика

$$\alpha_i = \frac{\Delta m_i}{\Delta m} \quad (4)$$

Экспериментальные и расчетные данные основной стадии терморазложения непропитанной и огнезащитной древесины исследуемым антипиреном приведены в таблице 1. В таблице представлены в зависимости от поглощения температура максимума DTG-кривой, потеря массы образца при основной стадии терморазложения в интервале температур и рассчитанная энергия активации.

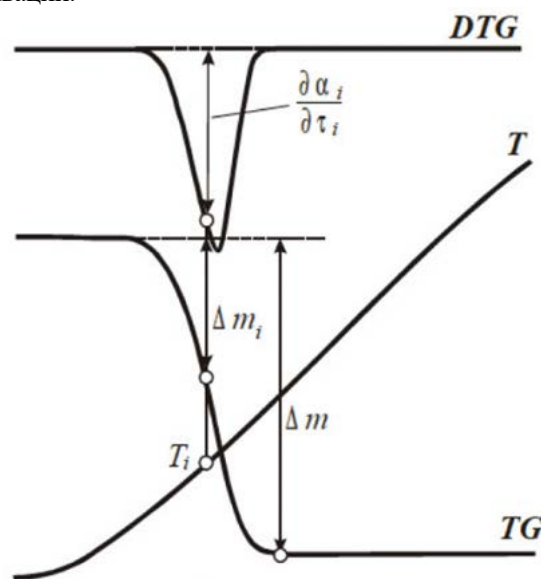


Рис. 3. Схема анализа кривых TG и DTG для расчета кинетических параметров

Таблица 1. Параметры основной стадии интенсивного терморазложения

Поглощение, кг/м ³	T _{max} , °C	Δm, %	Температурный интервал, °C	E _a , кДж/моль
Непропитанная древесина				
-	310	53,5	180-360	95,7
Борная кислота - моноэтаноламин				
141,78	330	28	240-380	134,2
66	330	31,2	237-380	116,2
33	327	38	225-390	99,6
12,33	330	43,2	210-380	106,8

Заключение

В работе методами ДТА определены кинетические параметры основной стадии интенсивного термоокислительного разложения древесины, пропитанной препаратом на основе борной кислоты и моноэтаноламина. Установлено, что энергия активации процесса возрастает с увеличением поглощения, а потеря массы уменьшается. Температура максимума потери массы при этом сдвигается в область более высоких температур и не зависит от поглощения. Данный препарат обеспечивает II степень огнезащитной эффективности согласно ГОСТ 30028.3-2022.

Список литературы

1. Котенева И. В., Котлярова И. А., Сидоров В. И., Мясоедов Е. М. Получение этиламин(N → B)-тригидроксидбората // Вестник МГСУ, 2011 г. с. 156-162.
2. ГОСТ Р 53292- 2009 Огнезащитные составы и вещества для древесины и материалов на ее основе. Общие требования. Методы испытаний.
3. ГОСТ 30028.3-2022 Межгосударственный стандарт. Средства защитные для древесины. Экспресс-метод определения огнезащитной эффективности.
4. Королев Д. В., Суворов К. А. Определения физико-химических свойств компонентов и смесей дериватографическим методом: методические указания к лабораторной работе. СПб 2003 г. – 33 стр.

УДК 66.026

Григорова В.В., Мосолов А.С., Акинин Н.И.

Разработка алгоритма определения достаточности технических средств и мер по обнаружению аварийных ситуаций

Григорова Влада Витальевна - студентка группы МИ-14 кафедры техносферной безопасности; grigороva.vlada2012@mail.ru

Мосолов А.С., к. т. н., доцент кафедры техносферной безопасности; asmosolov@yandex.ru

Акинин Н.И., д. т. н., профессор кафедры техносферной безопасности; Akinin.n.i@muctr.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико - технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Статья посвящена исследованию и разработке алгоритма определения достаточности технических средств и мер по обнаружению и предупреждению аварийных ситуаций в процессе мониторинга технологических процессов на нефтехимических объектах. Данный алгоритм расширяет границы применения метода определения приоритетного сценария развития аварийной ситуации [1]. Система противоаварийной защиты (ПАЗ), как неотъемлемая и важная составляющая системы пожарной и промышленной безопасности (СППБ), должна реагировать на результаты информационного противоаварийного мониторинга посредством включения дополнительных мер обеспечения безопасности в том случае, если существующего арсенала таких мер недостаточно для достижения заданного уровня защищенности опасного производственного объекта.

Ключевые слова: метод экспертных оценок, система противоаварийной защиты (ПАЗ), комбинации отказов, критический элемент, уровень защищенности системы безопасности, вероятность обнаружения аварийных ситуаций.

Development of an algorithm for determining the sufficiency of technical means and measures to detect emergency situations

This article is devoted to the study of the applicability of expert assessments methods for production and technological processes at chemical and petrochemical facilities in the event of an act of unlawful interference. The rationale for the need for an expert assessment procedure when predicting the risks of dangerous events is given. It is proposed to improve the possibility of the method of determining the priority scenario that the attacker will use.

Keywords: The method of expert assessments, expert assessments, combinations of failures, critical element, the method of complete analysis of hierarchies, the method of abbreviated analysis of hierarchies, the method of the displaced ideal.

Введение

В условиях стремительного развития информационных и промышленных технологий в химической и нефтехимической отраслях и, как следствие, возрастания потенциальных угроз в отношении потенциально-опасных объектов необходимо оценивать изменение уровня защиты в отношении таких объектов в части физической (СФЗ), пожарной и промышленной (СППБ), и информационной безопасности (СИБ).

Механизм определения уровня защиты должен включать методы, модели и алгоритмы и опираться на два критерия построения систем безопасности: обеспечение максимального уровня защиты при заданном уровне затрат, либо заданного уровня защиты при минимальном уровне затрат.

В статье рассматривается второй критерий, поскольку в законодательных актах в отношении объектов химической и нефтехимической промышленности для оценки эффективности систем безопасности определены заданные количественные вероятностные критерии обнаружения опасных событий [2, 3], что позволяет установить количественные характеристики уровня защиты (КХЗ) для СФЗ, СППБ и СИБ. Значение КХЗ зависит от технических средств и мероприятий (ТСИМ), обеспечивающих соответствующие области

безопасности ОПО в целом и производственно-технологических процессов (ПТП), в частности.

Условия и особенности функционирования ОПО определяет Декларация промышленной безопасности [4]. В ней не рассматриваются намеренные, дестабилизирующие ПТП действия потенциальных нарушителей; в то же время, в соответствии с требованиями Федерального Закона (ФЗ) «О безопасности объектов топливно-энергетического комплекса» [5], анализ уязвимости ПТП и оценка эффективности СФЗ исследуются в контексте присвоения категории потенциальной опасности от акта незаконного вмешательства (АНВ) в отношении «уязвимых» элементов ПТП.

Изменение параметров исходных данных в ПТП влияет на целостность, в первую очередь, СППБ, меняет прогнозную оценку вероятности возникновения и развития комбинаций «отказов» ПТП и, как следствие, КХЗ в отношении СФЗ и СИБ.

Примером изменения исходных данных может служить определение «уязвимого» элемента в ПТП [1], необходимость установления которого регламентировано в [5, 6, 7] и логично влечет за собой необходимость расчета КХЗ в отношении, в первую очередь, СППБ, далее в отношении СФЗ и СИБ.

В статье рассматривается алгоритм процесса определения КХЗ для СППБ, определяющей составляющей которой является система

противоаварийной защиты (ПАЗ). Она реализует функции мониторинга промышленной безопасности ОПО, а также автоматическая пожарная сигнализация (АПС) и система пожаротушения (СПТ) при определенных сценариях развития аварийной ситуации.

Один из методов получения прогнозной оценки вероятности возникновения и развития комбинаций «отказов» ПТП приводится в «Системе оценки безопасности опасного производственного объекта» [8].

С его помощью среди возможных комбинаций «отказов» ПТП устанавливаются «уязвимые» элементы, ставшие их причиной, и, в качестве наиболее пессимистичного варианта, принимается утверждение, что именно в отношении «уязвимого» элемента потенциальный нарушитель будет стремиться реализовать одну из «базовых» угроз [8].

Отметим, в Декларации промышленной безопасности развитие данной негативной «ветки дерева» событий не описывается. Обнаружение событий, предшествующих данным последствиям, осуществляется в рамках обязательного информационного противоаварийного мониторинга с помощью ТСиМ системы ПАЗ. Таким образом, фактически задача сводится к исследованию метода определения КХЗ для обеспечения заданного уровня защиты посредством определения достаточности ТСиМ.

Полученная совокупность данных в каждый конкретный момент времени будет представлять собой вектор состояния ПАЗ, отражающий характеристику достаточности ТСиМ ПАЗ для каждого из критериев, и общий показатель в целях определения мер по обеспечению пожарной и промышленной безопасности выявленного участка технологического процесса.

При необходимости включения в состав средств мониторинга элементов автоматической пожарной сигнализации (АПС), эффективность обнаружительной способности АПС рассчитывается в соответствии с эффективностью обнаружительной способности каждого из сигнализаторов. В этом случае уровень защиты «уязвимого» элемента определяется показателями эффективности систем ПАЗ и АПС.

1. Исследование эффективности ПАЗ в «узловом элементе» магистральных трубопроводов.

Одной из наиболее важных задач в области обеспечения пожарной и промышленной безопасности (СППБ) ОПО является минимизация риска возникновения аварийной ситуации; задача решается посредством системного анализа эффективности СППБ. [4]. Периодическая оценка уровня СППБ ОПО, или информационный противоаварийный мониторинг, дает возможность своевременно обнаружить «уязвимости» в технологическом процессе и разработать комплекс превентивных мероприятий для защиты от угроз

антропогенного, техногенного или природного характера.

Комплекс ТСиМ - система противоаварийной защиты (ПАЗ), при этом совокупность технических средств (ТС) может быть интегрирована в систему противоаварийной автоматической защиты. Системы противоаварийной автоматической защиты для объектов рассматриваются как своего рода последний рубеж обороны, за которым происходит разрушение технологического объекта, неконтролируемый взрыв или выброс опасных веществ и, возможно, гибель людей.

При разработке проектных решений системы СППБ проектировщики руководствуются принципом соблюдения необходимости и достаточности мероприятий по обеспечению безопасности технологической установки или объекта в целом. «Необходимость» мероприятий по обеспечению безопасности обуславливается требованиями законодательных актов и нормативных документов. О «достаточности» ТСиМ можно говорить в том случае, если уровень защиты СППБ при данном составе элементов ТСиМ на менее заданного уровня [2].

Согласно положениям приказа Ростехнадзора №781 от 26.12.2012 г., к плану ликвидации и локализации аварий прилагается расчётно-пояснительная записка, которая содержит сведения об объекте в целом, а именно, сведения об опасных веществах, данные о технологии и оборудовании, описание технических решений по обеспечению пожарной и промышленной безопасности. Также в расчётно-пояснительной записке приводится анализ риска развития аварийных ситуаций на основе анализа известных аварий, анализа условий возникновения и развития аварий, а также оценка риска аварийных ситуаций [9].

Оценка эффективности принятых или проектируемых мер для обеспечения безопасности имеет практический смысл для утверждённой на конкретном ОПО методологии формирования плана ликвидации и локализации аварий (ПЛА), так как итогом разработки ПЛА являются также предложения по внедрению мер, направленных на уменьшение риска аварий.

Данный процесс можно разбить на несколько составных частей, определив на начальном этапе критические элементы технологического процесса, а затем провести более подробный анализ последствий с составлением плана по ликвидации и локализации аварийных ситуаций на конкретных, оказавшихся в зоне поражения элементах технологического процесса.

В [1] были исследованы возможности применения методов экспертных оценок для анализа уязвимостей технологических процессов на основе [8], в качестве объекта был рассмотрен ОПО «Подземнефтегаз». В результате применения метода определения приоритетного сценария развития аварийной ситуации на ОПО [10] с помощью экспертных методов «Полного анализа иерархий», «Сокращенного анализа иерархий» и «Метод

смещенного идеала» на основании полученных данных была установлена наиболее вероятная аварийная ситуация – отказ магистрального трубопровода №2.

Рассмотрим вопрос необходимости и достаточности технических средств и мер по обнаружению аварийных ситуаций на Объекте. Исследуем состояние существующей системы противоаварийной защиты (ПАЗ) на рассмотренном в [1] примере для Объекта, когда в процессе исследований был спрогнозирован «отказ» магистрального трубопровода №2 при переходе через реку.

Факт установления «уязвимого элемента» (трубопровода №2) по результатам определения приоритетного сценария развития аварийной ситуации означает, что именно в отношении данного элемента, потенциальный нарушитель будет стремиться реализовать акт незаконного вмешательства (АНВ). С учетом возможных последствий АНВ на ПТП «уязвимого» элемента необходимо оценить достаточность существующих ТСиМ системы ПАЗ с точки зрения их возможности своевременно обнаружить спрогнозированные аварийные ситуации. В случае недостаточности ТСиМ необходимо спроектировать и внедрить в систему ПАЗ дополнительные технические средства и меры обнаружения и предупреждения аварий.

В процессе анализа модели подземного «узлового элемента», где соединяются выходящие из НПЗ магистральные трубопроводы, необходимо исследовать возможные последствия разгерметизации на районе реки №1.

2. Разработка компенсирующих мер ПАЗ в отношении «узлового элемента» соединения магистральных трубопроводов в области пожарной и промышленной безопасности.

2.1. Для анализа эффективности системы противоаварийной защиты необходимо определить состав существующих технических средств противоаварийной защиты в границах области размещения уязвимого элемента. Исходя из технологической схемы рассматриваемого участка, на «узловом элементе» магистральных трубопроводов в состав ПАЗ на момент определения уязвимого критического элемента входят следующие технические средства: датчик давления топливного носителя (ДДТН) и запорная арматура с электроприводом автоматизированная (ЗА)

В соответствии с [11] анализ последствий возникновения возможных аварийных ситуаций проводится на основе дерева событий с учетом рассмотрения последствий при отказе системы.

Вероятностные данные характеризуют вероятность возникновения тех или иных ситуаций, мониторинг обнаружения которых, в т. ч., выполняет система противоаварийной защиты (ПАЗ). Очевидно, что эффективность мониторинга зависит непосредственно от эффективности элементов ПАЗ.

Последовательность шагов по оценке эффективности способности ТСиМ ПАЗ обнаруживать опасные события (аварийные ситуации) на «уязвимом» элементе технологической схемы с целью подтверждения уровня обеспечения пожарной и промышленной безопасности не ниже заданного, в дальнейшем будем называть алгоритмом определения достаточности качественных и количественных характеристик средств и мер (ТСиМ) системы пожарной и промышленной безопасности (СППБ). В качестве уровней защищенности для СППБ, СИБ и СФЗ на «узловом элементе» магистральных трубопроводов могут рассматриваться количественные значения вероятностей обнаружения опасных событий, определенные законодательными актами, в частности, ПП РФ 458, 993, ФЗ 187, ФЗ 256 (характеристика эффективности обнаружения опасных событий). Для элемента «ДДТН» приведены паспортные данные по среднему времени наработки на отказ; с их помощью можно рассчитать вероятность безотказной работы элемента к концу межповерочного срока, указанного в паспорте технического средства, а также вероятность безотказной работы совокупности технических средств на «узловом» элементе, магистральных трубопроводов (рис. 1).

Функцию зависимости интенсивностей отказов $\lambda(t)$ от времени называют лямбда-характеристикой. В общем виде, T – среднее время наработки на отказ, λ -характеристика составляет $1/T$, а вероятность отказа:

$$Q(t) = 1 - \exp(-\lambda * t), \quad (1)$$

тогда как вероятность безотказной работы:

$$P(t) = 1 - Q(t) \text{ или } P(t) = \exp(-\lambda * t), \quad (2)$$

Для элемента датчика давления средний срок службы равен 10 лет, а межповерочный интервал составляет 2 года. Тогда, λ - характеристика будет составлять $1/87600$, а вероятность безотказной работы для конца межповерочного периода: $P(t) = \exp(-17520/87600) = \exp(-0.2) = 0,8187$

Для элемента «ЗА» расчёт будет схожим, есть варианты с межповерочным интервалом 2 года из 10 лет службы, и 1.5 года из 6 лет службы. Для второго варианта, λ - характеристика будет составлять $1/52560$, а вероятность безотказного периода будет составлять:

$$P(t) = \exp(-13140/52560) = 0,7788$$



Рис. 1. Цепь вероятности безотказной работы

Совокупная вероятность безотказной работы с учётом только этих элементов будет составлять $0,8187 * 0,7788 = 0,6376$ и характеризует эффективность системы ПАЗ данного «узлового» элемента в технологической схеме (при этом непосредственно функцию обнаружения реализует ДДТН).

Очевидно, полученное значение меньше заданного уровня, следовательно, недостаток необходимых технических средств и мер в системе ПАЗ нужно компенсировать.

2.2. Для рассмотренного выше сценария на «узлом (в данном случае «уязвимом») элементе» получен серьезный потенциальный размер ущерба. Действующий состав технических средств ПАЗ не выполняет функцию «обнаружения» аварий, что требует проектирования дополнительных мер обеспечения противопожарной и промышленной безопасности в систему противоаварийной защиты (ПАЗ), в планы локализации и ликвидации аварийных ситуаций (ПЛАС) и планы ликвидации аварийных разливов нефти (ПЛАРН), а также в систему инженерно-технических средств обнаружения опасных событий (СИТЗО).

Для детектирования возможных сценариев развития аварийной ситуации на «узлом элементе» при разгерметизации трубопровода необходимо оснастить данный участок волоконно-оптической линией передачи (ВОЛП), способной обнаружить несанкционированные врезки и утечки продукта из магистрального (напорного) нефтепровода (рис. 2).

Произведём анализ эффективности обнаружения опасных событий для новых применяемых средств противоаварийной защиты системы пожарной и промышленной безопасности. Для ВОЛП среднее время наработки на отказ составляет 219000 часов,

То есть $\lambda = (\mu * L) / (219000 * 100) = (0,34 * 11,3) / (219000 * 100) = 0,0000018$,

Где плотность отказов $\mu = 0,34$, L – протяженность трубы согласно РД 45.047-99.

Вероятность безотказной работы будет составлять: $P(219000) = \exp(-0,0000018 * 8760) = 0,9984$.



Рис. 2. Цепь вероятности безотказной работы с дополнительной защитой

В данном случае, совокупная вероятность обнаружения системой ПАЗ с дополнительной защитой аварийных ситуаций будет составлять $P = 0,7788 * (1 - 0,1813 * 0,0016) = 0,7786$.

Подводя итоги, можно констатировать следующее: в момент времени T0 руководителями службы безопасности был утвержден в качестве нижней границы уровень защищенности системы СППБ - 0,8; в момент времени T1, после получения информации об определении уязвимого критического элемента, в результате расчетов получена оценка защищенности 0,63. Что уступает заданному уровню защищенности; на момент времени T2 проведены расчеты уровня защищенности с учетом компенсирующих мероприятий; получена оценка 0,78. Что превышает уровень на момент T1, но по-прежнему менее уровня T0.

Выводы

Полученный результат применения метода определения приоритетного сценария развития аварийной ситуации, определение «уязвимого» критического элемента в технологической схеме объекта, обязывает сотрудников промышленной безопасности провести проверку уровня защищенности ПАЗ и разработать компенсирующие мероприятия.

Нарушение целостности (либо изменение) исходных данных, влияющих на значения показателей критериев эффективности ПАЗ (в частности, на уровень обнаружения аварийных ситуаций) технологического процесса объекта влечет за собой анализ риска и определение возможного ущерба по совокупности значений критериев.

Применение методов экспертных оценок [6] целесообразно для определения наиболее уязвимого критического элемента и приоритетного сценария развития аварийной ситуации.

Прогнозная оценка уровня защищенности критического элемента определяется в процентном отношении. Это позволяет, при использовании соответствующих методов расчета эффективности (уровня защищенности) для каждой из подсистем, рассчитать показатель защищенности с учетом реально функционирующих технических средств и систем безопасности и сравнить их с заданными величинами.

Уровень обеспечения безопасности в конкретный момент времени (уровень защищенности) для каждой из подсистем может быть определен на основании присущих каждой из подсистем множеств критериев. Для расчета значений показателей по каждому из критериев применяются методы обработки исходных данных соответствующего критерия.

Соответствующее проектное решение разделов СППБ, СИБ или СФЗ может быть согласовано только в случае равенства рассчитанного уровня защищенности заданному, либо в случае его превышения. Экономические показатели для каждого из проектных решений формируются, исходя из затрат на технические средства и организационные мероприятия.

Очевидно, что новые технические средства и системы безопасности в вышеприведенных СППБ, СИБ, СФЗ необходимо дополнять с учетом критериев построения систем безопасности: обеспечение максимального уровня защищенности при заданном уровне затрат, обеспечение заданного уровня защищенности при минимальном уровне затрат. В нашем случае приведен пример введения новых компенсирующих мер в подраздел СППБ («Система противоаварийной защиты» – ПАЗ).

Таким образом, до проведенного анализа эффективности обнаружения системы ПАЗ совокупный показатель эффективности противоаварийной защиты на объекте находился на одном рассчитанном уровне, однако его реальное значение было ниже.

В результате определения уязвимостей технологического процесса, а также состояния противоаварийной защиты на «узловом линейном» объекте, были предложены и внедрены дополнительные компенсирующие меры, которые необходимы для обеспечения информационного противоаварийного мониторинга с помощью ПАЗ, но недостаточны, чтобы соответствовать заданному уровню обеспечения безопасности.

Заключение

Приведенный алгоритм определения достаточности технических средств системы ПАЗ, как одной из основных систем пожарной и промышленной безопасности, для обнаружения аварийных ситуаций на примере «узлового элемента» магистральных трубопроводов может быть использован для расчета уровня защищенности технологических схем различной сложности.

Алгоритм определения достаточности технических средств и мер для обеспечения безопасности объекта позволяет обеспечить качественный информационный мониторинг уровня защищенности пожарной и промышленной безопасности в каждый из конкретных моментов времени T1, T2 при условии своевременной реакции на нарушение целостности в СППБ.

Результаты работы алгоритма могут также являться основанием для внесения качественных и количественных изменений в ранее разработанные ПЛАСы, ПЛАРНЫ, системы ПАЗ, соответствующие разделы Декларации пожарной и промышленной безопасности, технологические регламенты по информационной безопасности АСУ ТП объекта.

Список литературы

1. Григорова В.В., Мосолов А.С., Акинин Н.И. «Выявление уязвимости нефтехимических процессов с помощью методов экспертных оценок». «Безопасность труда в промышленности • Occupational Safety in Industry» выпуск № 8' 2022г.

2. Постановление Правительства РФ от 5 мая 2012 г. N 458 " Правила по обеспечению безопасности и антитеррористической защищенности объектов топливно-энергетического комплекса" (с изменениями и дополнениями)

3. Постановление Правительства РФ от 19.09.2015 №993 "Об утверждении требований к обеспечению безопасности линейных объектов топливно-энергетического комплекса" (с изменениями и дополнениями)

4. Федеральный закон от 21.07.1997 N 116-ФЗ (ред. от 11.06.2021) "О промышленной безопасности опасных производственных объектов".

5. Федеральный закон №256 от 21.07.2011 г. «О безопасности объектов топливно-энергетического комплекса».

6. «Методические рекомендации по анализу уязвимости производственнотехнологического процесса и выявлению критических элементов объекта, оценке социально-экономических последствий совершения на объекте террористического акта и антитеррористической защищенности объекта при проведении категорирования и составления паспорта безопасности объекта топливно-энергетического комплекса» (утв. Министерство топлива и энергетики Российской Федерации 10 октября 2012).

7. Постановление Правительства РФ от 5 мая 2012 г. N 459 "Об утверждении Положения об исходных данных для проведения категорирования объекта топливно-энергетического комплекса, порядке его проведения и критериях категорирования" (с изменениями и дополнениями)

8. «Система оценки безопасности опасного производственного объекта» (патент). 2709155, (Дата обращения: 04.03.2023).

9. Приказ Ростехнадзора от 26.12.2012 N 781 "Об утверждении рекомендаций по разработке планов локализации и ликвидации аварий на взрывопожароопасных и химически опасных производственных объектах"

10. Мосолов А.С., Губина Т.А., Акинин Н.И. «Алгоритм метода определения приоритетного сценария развития аварийной ситуации на объекте защиты». Кокс и химия. – 2019. – № 6.

11. Приказ Ростехнадзора от 11.04.2016 N 144 "Об утверждении Руководства по безопасности "Методические основы по проведению анализа опасностей и оценки риска аварий на опасных производственных объектах".

УДК 662.215.5

Дмитриев Н.В., Акинин Н.И.

Влияние оксида меди (II) на чувствительность к удару окфола-3,5Дмитриев Никита Викторович, аспирант кафедры техносферной безопасности, e-mail: dmitriev.n.v@muctr.ruАкинин Николай Иванович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой техносферной безопасности
Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Чувствительность к механическим воздействиям является основной характеристикой безопасности энергонасыщенных веществ и составов. Для составов и отдельных компонентов смесевых топлив необходимо уделять внимание на показатели чувствительности, одним из которых является критическое давление веществ. В данной работе представлены данные о влиянии оксида меди (II), одного из катализаторов горения, на параметры возбуждения взрыва окфола-3,5. Установлено, что добавление компонента существенно снижает чувствительность штатного взрывчатого вещества, при этом количество оксида в смеси не оказывает влияние на чувствительность.

Ключевые слова: чувствительность к удару, взрыв, окфол, катализаторы горения

The effect of copper (II) oxide on the sensitivity to the impact of okfol-3,5

Dmitriev N.V., Akinin N.I.

D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

Sensitivity to mechanical influences is the main characteristic of the safety of energy-saturated substances and compounds. For compositions and individual components of mixed fuels, it is necessary to pay attention to sensitivity indicators, one of which is the critical pressure of substances. This paper presents data on the effect of copper (II) oxide, one of the gorenje catalysts, on the parameters of the excitation of the explosion of okfol-3,5. It was found that the addition of the component significantly reduces the sensitivity of the standard explosive, while the amount of oxide in the mixture does not affect the sensitivity.

Keywords: impact sensitivity, explosion, okfol, combustion catalysts

Введение

Оксид меди (II) на ряду с другими переходными металлами и оксидами металлов широко изучен и используется в качестве модификаторов горения [1]. В последнее время изучается влияние размера частиц на каталитическую способность оксидов [2,3]. В работе [4] исследовалось влияние различных металлов и оксидов металлов на скорость горения алюминизированных топлив, в основе которых лежали такие вещества, как октоген, CL-20 и перхлорат аммония. Значительный прирост в скорости горения состава показал оксид меди (II). Дополнительно измерялось влияние размера частиц на скорость горения. Оказалось, что нанодисперсный добавка оказывают больший эффект по сравнению с микроразмерными порошками. При этом в работе практически не затрагивается вопрос о чувствительности к механическим воздействиям полученных рецептур и влияние отдельных компонентов на данный показатель. По отчету Ростехнадзора за 2021 год на предприятиях оборонно-промышленного комплекса произошло 7 аварий, в 5 из которых в качестве наиболее возможной причиной установлено механическое воздействие на топлива или спецпродукцию [5]. Если влияние алюминия на чувствительность проводилось достаточно широко [6], причем не только ударными методами [7], то воздействие оксидов практически не изучалось. В данной работе представлены данные о чувствительности бинарной смеси оксида меди (II) с окфолом-3,5 (далее окфол), представляющим собой октоген с добавлением 3,5 % воска для флегматизмами и обеспечения безопасности вещества.

Экспериментальная часть

Для получения данных о чувствительности смесей окфола с оксидом меди (II) использовался метод

критических давлений, подробно описанный в [8,9]. Для получения данных использовался заранее изготовленный тензометрический датчик, состоящий из шарикоподшипникового ролика и константовой проволоки марки ПЭВКТ-0,03. Датчик, сопротивление которого составляло менее 800 Ом, считался непригодным для работы, поскольку коэффициент пропорциональности для осциллограмм являлся слишком большой, что увеличивает погрешность при определении критических параметров. Датчик устанавливаются на наковальню вертикального копра К-44-2 и подключался к двухканальному осциллографу с полосой пропускания 50 МГц. Ко второму каналу подключен фотодиод, при помощи которого фиксировался момент возникновения радиационной вспышки во время инициирования взрыва.

Исследуемые бинарные смеси окфола с оксидом меди (II) изготавливались при помощи механического смешивания компонентов. В дальнейшем создавались различные навески и прессовались на гидравлическом прессе под давлением 0,5 ГПа. Полученные заряды имели форму таблетки диаметром 10 мм и различной толщиной (до 0,8 мм). Подготовленные к эксперименту смеси помещались в модифицированный прибор со свободным истечением вещества (приборчик №2) и устанавливалась на копер. Удар наносился грузом массой 10 кг с высоты 50 см. Максимальное давление холостого удара в данных условиях составляет от 2,2 до 2,5 ГПа.

Полученные осциллограммы фиксировались осциллографом и имели вид нагрузок с характерным спадом давления во время его подъема. Взрыв фиксировался в момент такого спада. При толщине заряда, превышающей некоторое критическое значение, количество спадов давления возрастало от 2 до 4. В этом

случае происходило допрессование под воздействием груза при первых спадах, после чего происходил взрыв, сопровождающийся всплшкой, зафиксированный осциллографом. Такие эксперименты принимались нами как «отказы», поскольку заблаговременно не известно, при какой толщине произошел взрыв. За критическую толщину принималась усредненная толщина между последним зафиксированным взрывом и первым «отказом». Критическое давление, $P_{кр}$, являющееся величиной, характеризующей чувствительность к механическим воздействиям, рассчитывалась по формуле (1):

$$P_{кр} = \sigma_{кр} * (1 + d / (3 * \sqrt{(3h_{кр})})), \quad (1)$$

где $P_{кр}$ – критическое давление смеси, ГПа; $\sigma_{кр}$ – предел прочности ВВ во время сжатия, ГПа; d – диаметр исследуемого заряда, мм, $h_{кр}$ – критическая толщина смеси, мм.

Данные о критических параметрах инициирования представлена в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1. Значение критических параметров инициирования смесей окфола с оксидом меди (II)

Содержание оксида меди (II) в смеси	Критическое давление инициирование $P_{кр}$	Критическая толщина заряда $h_{кр}$
0	0,73	
10	0,40	0,540
20	0,42	0,590
30	0,44	0,555
40	0,42	0,530
50	0,45	0,645

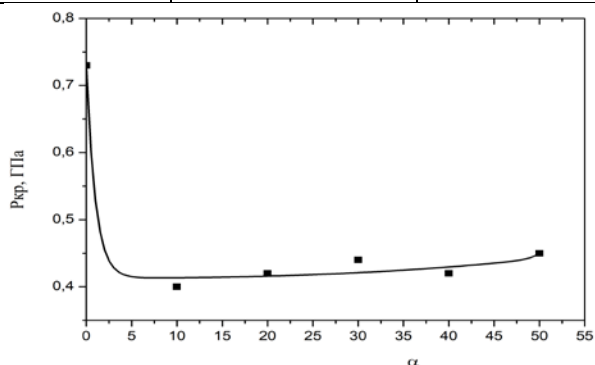


Рис. 1. Зависимость критического давления инициирования от процентного содержания оксида меди в смеси

Обсуждение результатов

При добавлении оксида меди (II) наблюдается существенная сенсбилизация смеси. По значению критического давления исследуемые смеси можно сравнивать с высокочувствительными веществами, например с ТЭНом. При этом не обнаружен четкий минимум, что говорит о несущественном влиянии концентрации оксида меди на критические параметры инициирования.

При сравнении с ранее полученными данными о критических параметрах инициирования смесей окфола с различными катализаторами горения (оксид железа (III), диоксид титана, пентоксид ванадия), представленными в [10] становится очевидным, что смеси окфола с оксидом меди (II) являются наиболее чувствительными к удару. В работе [4] приведены данные, что оксид меди в составе твердых ракетных

топлив более сильно ускоряет горение по сравнению с другими оксидами. В бинарных смесях с окфолом, оксиды выступают в качестве катализатора образования горячих точек. Оксид меди, являясь более сильным катализатором, существенно упрощает возможность образования горячих точек, что приводит к снижению критического давления инициирования, и увеличению чувствительности соответственно.

Выводы

1. Получены результаты о критических параметрах инициирования для смесей окфола-3,5 с оксидом меди (II). Критическое давление не зависит от количества оксида в смеси и составляет 0,4-0,42 ГПа.

2. Уменьшение критического давления окфола в смесях с катализатором горения вызван упрощенным образованием необходимого количества для возбуждения взрыва горячих точек.

Список литературы

1. Андросов А.С., Денисюк А.П., Токарев Н.П. О механизме влияния комбинированных свинцово-медных катализаторов на горение порохов // Физика горения и взрыва. 1978. 14(2) – С. 63-66
2. Q.-L. Yan, F.-Q. Zhao, K. K. Kuo, X.-H. Zhang, S. Zeman, L. T. De Luca, Catalytic effects of nano additives on decomposition and combustion of RDX-, HMX-, and AP-based energetic compositions, Prog. Energy Combust. Sci. 2016, 57, 75–136.
3. W. Pang, L. T. De Luca, X. Fan, F. Maggi, H. Xu, W. Xie, X. Shi, Effects of Different Nano-Sized Metal Oxide Catalysts on the Properties of Composite Solid Propellants, Combust. Sci. Technol. 2016, 188, 315–328
4. Characterization of Aluminum Powders: III. Non-Isothermal Oxidation and Combustion of Modern Aluminized Solid Propellants with Nanometals and Nanooxides / A.A. Gromov, A.V. Sergienko, E.M. Popenko [and other] // Propellants, Explosives, Pyrotechnics – 2020 - №45 –р 730-740.
5. Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору: официальный сайт. – Москва. – обновляется в течение суток. – URL: <https://www.gosnadzor.ru/> (дата обращения: 27.05.2023)
6. Дубовик, А. В. Чувствительность к удару смесей октогена с алюминием различной дисперсности / А. В. Дубовик, Н. В. Дмитриев // Безопасность труда в промышленности. – 2020. – № 7. – С. 87-91.
7. Теселкин В.А. Влияние размера частиц компонентов на механическую чувствительность металлизированных взрывчатых веществ // Химическая физика, 2008. Т. 27, № 8. С. 43-52.
8. Г.Т.Афанасьев, В.К. Боболев. Иницирование твердых взрывчатых веществ ударом. М.: Наука, 1968. - 176 с.
9. А.В. Дубовик. Чувствительность твердых взрывчатых систем к удару. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2011. -276 с.
10. Дмитриев, Н. В. Исследование чувствительности к удару смесей октогена с оксидами металлов / Н. В. Дмитриев, Н. И. Акинин, Н. О. Мельников // Безопасность труда в промышленности. – 2022. – № 3. – С. 73-77.

УДК 614.841.41

Колесова В.Ю., Бедило Н.М., Мельников Н.О.

Термоанализ древесины, пропитанной диаммонийфосфатом и карбамидом

Колесова Виктория Юрьевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры ТСБ; vika.kolesova2015@yandex.ru

Бедило Никита Максимович – магистр 1-го года обучения кафедры ТСБ;

fon.baron14@gmail.com

Мельников Никита Олегович – кандидат технических наук, доцент кафедры ТСБ; melnikov.n.o@muctr.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

В статье методом ДТА изучено термоокислительное разложение древесины, пропитанной с различными поглощениями антипиренов. Получены кинетические параметры основной стадии разложения непропитанной и огнезащитной древесины антипиренами: диаммонийфосфатом и карбамидом. Показано влияние на термоокислительное разложение древесины антипиренов и определена их огнезащитная эффективность.

Ключевые слова: антипирены, огнезащитная эффективность, термоанализ, термоокислительное разложение древесины.

Thermal analysis of wood impregnated with diammonium phosphate and carbamide

Kolesova V.Y., Bedilo N.M., Melnikov N.O.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

In the article, the DTA method is used to study the thermal-oxidative decomposition of wood impregnated with different absorption by flame-retardants. The kinetic parameters of the main stage of the decomposition of pure and fire-proof wood by flame retardants: diammonium phosphate and carbamide were obtained. The influence of flame retardants on the thermal-oxidative decomposition of wood is shown and their fire-protection ability is determined.

Key words: flame retardants, fire retardant efficiency, thermal analysis, thermal oxidation decomposition of wood.

Введение

В настоящее время все еще остро стоит вопрос защищенности и надежности промышленных и общественных объектов. Особое внимание уделяется пожарам зданий и сооружений с применением древесных материалов. Один из наиболее возгораемых материалов в жилых, промышленных и сельскохозяйственных зданиях и сооружениях, а также транспортных средств (судовой и железнодорожный транспорт), является древесина. Перечисленные сферы применения древесины предполагают ее долгосрочное, многоразовое использование, что приводит к увеличению пожарной нагрузки, и, соответственно – к увеличению опасности.

В условиях возгорания огнезащитные материалы способны не допустить распространение пожара. Это указывает на актуальность проблемы снижения горючести древесных и целлюлозных материалов, пропитанных современными защитными средствами. К таким защитным средствам относятся огнебиозащитные препараты и антипирены с варьируемым соотношением и целевыми добавками.

Использование древесины в промышленности увеличивается, так как она относится к категории легко доступных, а также древесина является легким, хорошо обрабатываемым материалов и затраты, которые идут на ее переработку и добычу, довольно маленькие.

Наиболее подходящим способом увеличения степени огнезащиты деревянных изделий и сооружений является химический способ защиты с помощью создание специальных огнезащитных пропиток, что в свою очередь требует

дополнительного изучения процессов горения древесины.

Цель работы заключается в определении кинетических параметров основной стадии термоокислительного разложения огнезащитной древесины и исследовании огнезащитной эффективности антипиренов.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были выбраны следующие антипирены:

- диаммонийфосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ по ГОСТ 8515-75 [1];

- карбамид $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ по ГОСТ 2081-2010 [2].

В работе [3] проводились исследования пропитанной древесины составом на основе карбамида и диаммонийфосфата в соотношении 2:1, при этом индивидуально данные антипирены не анализировались.

Пропитка образцов растворами антипиренов проводилась по методу «вакуум-атмосферное давление» согласно ГОСТ 30028.3-2022 [4]. Благодаря проведению глубокой пропитки образцы заболони сосны пропитываются раствором насквозь. После сушки сухие составные вещества защитных средств равномерно распределены по всему объему древесины.

Для исследования механизмов действия антипиренов применяется дифференциально-термический анализ (ДТА) огнезащитной древесины. Термическое разложение проводилось на Дериватографе Q-1500 d системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, который позволяет проводить измерения

при возрастающей с постоянной скоростью температуре. Условия проведения эксперимента:

- нагрев – 1000 °С;
- скорость нагрева – 10 °С/мин;
- атмосфера – воздух;
- навеска (измельченная древесина) – 100 мг;
- тигли – платина;
- образец сравнения – Al_2O_3 .

На рис. 1-2 представлены полученные кривые TG (потеря массы от температуры) и DTG (скорость потери массы от температуры) непропитанной древесины и огнезащитенной древесины с различным содержанием исследуемых антипиренов.

На рис. 1а при поглощениях диаммонийфосфата от 56 кг/м³ до 120 кг/м³ ход кривой потери массы не изменяется. Поэтому можно сделать вывод, что при поглощениях диаммонийфосфата более 60 кг/м³ ход кривой TG не изменяется, при этом на кривой DTG (рис. 1б) пики идентичны и температурный интервал при этом сохраняется. Основная стадия интенсивного

термоокислительного разложения образца сдвигается в область более низких температур в среднем на 80 °С.

На рис. 2а видно, что с увеличением поглощения карбамида общий вид кривой TG сохраняется, но при этом наблюдается увеличение скорости потери массы (пик в температурном интервале 125-250 °С). Первый пик скорости потери массы соответствует сушке образца, второй пик – разложению карбамида с выделением CO_2 и воды. Третий пик основной стадии термоокислительного разложения древесины сохраняется не зависимо от поглощения карбамида, но при этом полная потеря массы образца наблюдается тем быстрее, чем больше содержание карбамида в образце. Основной пик разложение древесины (см. рис. 2б) практически не меняется, с увеличением поглощения наблюдается незначительное уменьшение интенсивности этого пика. Чем меньше пик, тем меньше скорость потери массы. Интервал температур при этом почти не меняется. Стадия термоокислительного разложения приходится в интервал 210-370 °С.

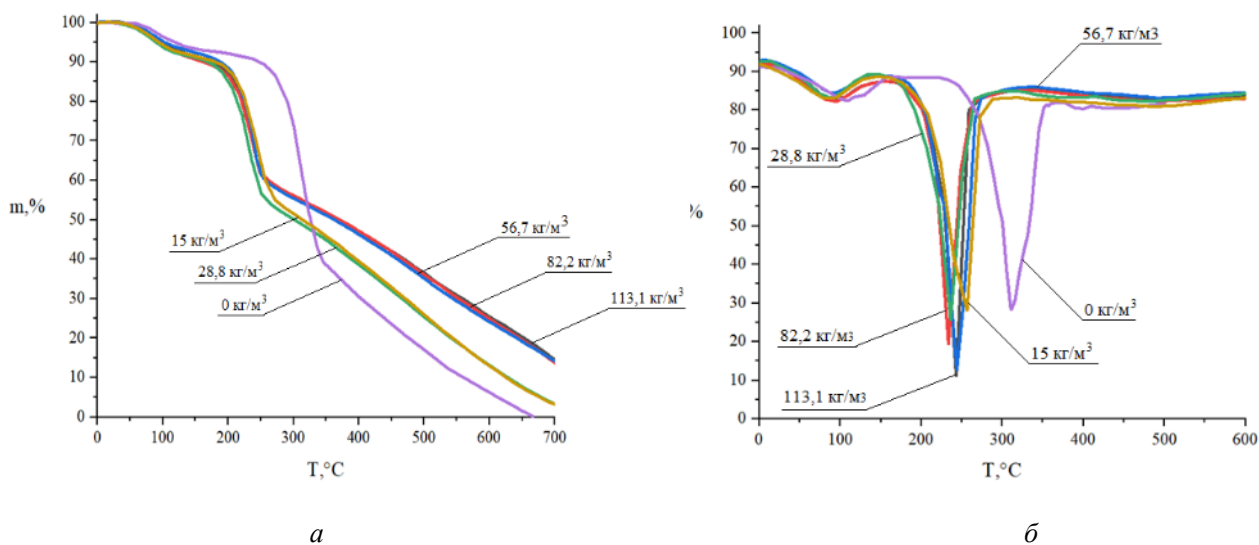


Рис. 1. Кривые TG (а) и DTG (б) древесины, пропитанной диаммонийфосфатом при различных поглощениях

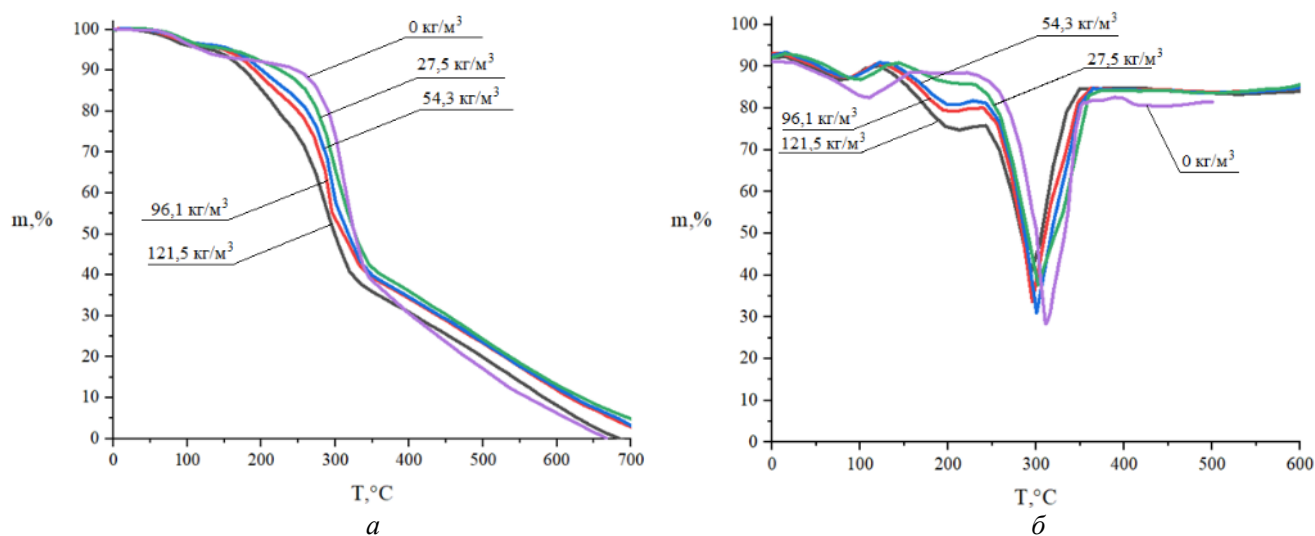


Рис. 2. Кривые TG (а) и DTG (б) древесины, пропитанной карбамидом при различных поглощениях

Расчетная часть

В методических указаниях [5] рассмотрены методы обработки экспериментальных данных по кривым T–TG–DTG, которые позволяют существенно повысить информативность термических методов анализа.

Характеристику процесса терморазложения можно получить, анализируя кинетические параметры, для их расчета использовалась линейаризация температурной зависимости по закону Аррениуса:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = ke^{-\frac{E_a}{RT}}f(\alpha), \quad (1)$$

где α – степень превращения; T – температура, К; k – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К); $f(\alpha)$ – функция, определяющая механизм разложения.

В качестве выражения $f(\alpha)$ использовали уравнение реакции первого порядка.

$$f(\alpha) = 1 - \alpha, \quad (2)$$

Уравнение (1) для реакции первого порядка в логарифмическом виде как

$$\ln \frac{(d\alpha/d\tau)}{(1 - \alpha)} = \ln k - \frac{E_a}{RT}, \quad (3)$$

Расчет проводили по данным кривых TG и DTG в зависимости от температуры T. Степень превращения α в i-ой точке вычисляли по формуле (4), а значения скорости превращения приравнивали к отклонениям кривой DTG (рис. 3).

$$\alpha_i = \frac{\Delta m_i}{\Delta m}, \quad (4)$$

где Δm_i – отклонение кривой TG от нулевой линии, мм;

Δm – максимальное отклонение кривой TG от нулевой линии, мм.

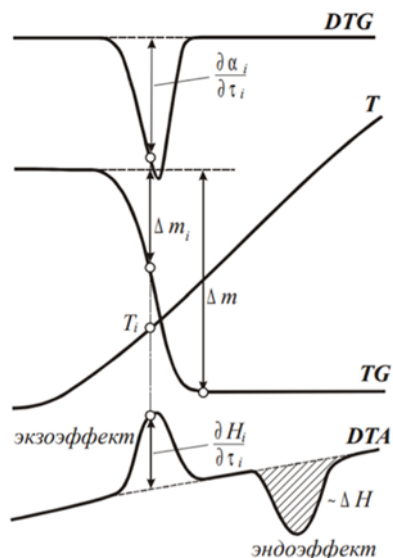


Рис. 3. Схема анализа кривых TG и DTG для расчета кинетических параметров

По значениям, полученным с помощью ДТА был проведен расчет кинетических параметров, используя уравнения Аррениуса: полагая, что реакция первого порядка, была найдена зависимость логарифма от степени превращения от обратной температуры и были рассчитаны нужные параметры.

В таблице 1 представлены в зависимости от поглощения температура максимума DTG-кривой, потеря массы образца при основной стадии терморазложения в интервале температур и рассчитанные энергия активация и предэкспоненциальный множитель.

Основная стадия терморазложения для диаммонийфосфата начинается уже при 140 °С. Температура максимума потери массы почти не изменяется от поглощения, энергия активации при этом увеличивается, но потеря массы образца снижается.

Таблица 1. Основные параметры процесса термоокислительного разложения непропитанной и огнезащитной древесины

Поглощение, кг/м ³	Температура максимума потери массы, °С	Потеря массы, Δm, %	Температурный интервал, °С	Энергия активации, E _a , кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, k
<i>Непропитанная древесина</i>					
0	320	54,4	190-390	95,7	8,3·10 ¹⁰
<i>Диаммонийфосфат</i>					
15,0	260	41,2	140-330	95,1	5,3·10 ¹¹
28,8	250	38,0	150-300	112,4	6,4·10 ¹³
56,8	240	36,8	140-280	122,4	1,2·10 ¹⁵
82,2	240	35,2	150-320	125,7	2,1·10 ¹⁵
113,1	240	33,4	150-290	136,5	2,9·10 ¹⁶
<i>Карбамид</i>					
27,5	290	49,8	210-370	100,7	2,8·10 ¹¹
54,3	290	44,4	220-340	131,9	2,7·10 ¹⁴
96,1	290	41,6	220-340	138,3	1,1·10 ¹⁵
121,5	290	36,7	230-330	146,6	5,9·10 ¹⁵

Для карбамида интервал основной стадии терморазложения с ростом поглощения уменьшается, но температура максимума потери массы не изменяется. Энергия активации при этом увеличивается, а потеря массы снижается.

Анализируя полученные данные, можно сделать выводы, что введение в древесину антипиренов изменяет механизм её разложения.

Огнезащитную эффективность антипиренов определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 30028.3-2022 [3]. На рис. 4 представлен график зависимости потери массы образцов от общего поглощения антипиренов.

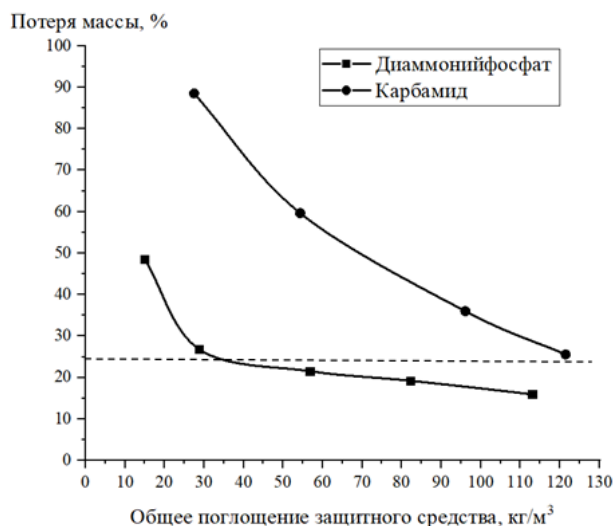


Рис. 4. График зависимости потери массы образца (%) от общего поглощения (кг/м³) антипиренов

На графике зависимости потери массы образца от общего поглощения антипирена (рис. 4) видно:

- для диаммонийфосфата потеря массы 25% достигается при поглощениях 33 кг/м³, что в соответствии с требованиями ГОСТ 30028.3-2022 обеспечивает II класс огнезащитной эффективности (т.к. I класс – до 30 включ.).

- карбамид, при поглощениях свыше 125 кг/м³ достигает потерю массы в 25% и обеспечивает III класс значит, что он обладает меньшей огнезащитной эффективностью, чем диаммонийфосфат во всем диапазоне исследуемых поглощений.

Заключение

В работе методами ДТА определены кинетические параметры основной стадии интенсивного термоокислительного разложения древесины, пропитанной диаммонийфосфатом и карбамидом с различными поглощениями. Установлено, что для обоих антипиренов энергия активации процесса возрастает с увеличением поглощения, а потеря массы уменьшается. Температура максимума потери массы при этом сдвигается в область более низких температур. Диаммонийфосфат обладает большей огнезащитной эффективностью, чем карбамид согласно ГОСТ 30028.3-2022.

Список литературы

1. ГОСТ 8515-75. Государственный стандарт союза ССР. Диаммонийфосфат. Технические условия. Издание официальное. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1977.
2. ГОСТ 2081-2010. Межгосударственный стандарт. Карбамид. Технические условия. Издание официальное. М.: Стандартинформ, 2010.
3. Кривцов Ю.В., Акинин Н.И., Максименко С.А., Мельников Н.О. Исследование термического разложения огнезащитной древесины // Пожарная безопасность. 2010. – № 2. С. 85-88.
4. ГОСТ 30028.3-2022. Межгосударственный стандарт. Средства защитные для древесины Экспресс-метод определения огнезащитной эффективности Издание официальное. М: Российский институт стандартизации, 2022.
5. Определение физико-химических свойств компонентов и смесей дериватографическим методом : методические указания к лабораторной работе / сост. Д. В. Королев, К. А. Суворов. – СПб. – СПбГТИ(ТУ), 2003. – 33 с.

УДК 614.835

Лукашова Д.Н., Райкова В.М., Акинин Н.И.

Расчетные методы прогнозирования температуры вспышки по давлению насыщенного пара углеводородов и их смесей

Лукашова Дарья Николаевна – магистрант 1 года обучения кафедры техносферной безопасности, e-mail: dashalukashovaa@yandex.ru;

Райкова Влада Мирославовна – доцент, канд. техн. наук, доцент кафедры техносферной безопасности;

Акинин Николай Иванович – проф., докт. техн. наук, заведующий кафедрой техносферной безопасности инженерного химико-технологического факультета.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Температура вспышки является одним из основных показателей пожаровзрывоопасности жидких углеводородов и их смесей. В статье приведены результаты расчета температуры вспышки алканов и алкилбензолов по давлению насыщенного пара с применением различных методов. Определены средние абсолютные отклонения результатов расчета от экспериментальных данных для каждого класса углеводородов. Для смесей n-гексана с n-нонаном, толуолом, этилбензолом рассчитаны зависимости температуры вспышки от состава смеси. Получено корреляционное уравнение для расчета температуры вспышки смесей в интервале содержания гексана 30-100 % (массовых).

Ключевые слова: пожаровзрывоопасность, температура вспышки, давление насыщенного пара, алканы, алкилбензолы.

Calculation methods for predicting flash points of hydrocarbons and their mixtures by saturated vapor pressure

Lukashova D.N., Raikova V.M., Akinin N.I.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow. Russia

The flash point is the most important indicator of the fire and explosion hazard for liquid hydrocarbons and their mixtures.

The various calculation results of flash point by saturated vapor pressure for alkanes and alkylbenzenes are presented on the paper. The average absolute error of calculation for each class of hydrocarbons is determined. The dependences of the flash point on composition of n-hexane mixture with n-nonane, toluene, and ethylbenzene are calculated. A correlation equation is obtained for calculating flash point of mixtures on 30-100% (mass) content of n-hexane.

Keywords: fire and explosion hazard, flash point, saturated vapor pressure, alkanes, alkylbenzenes.

В природе углеводороды встречаются главным образом как основные компоненты нефти, природного газа и угля. Они применяются в основном в качестве топлива, но значительная часть углеводородов используется в химическом, нефтехимическом и коксохимическом производствах [1, 2].

Жидкие углеводороды относятся к группе горючих жидкостей, в том числе и легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ). Поэтому все технологические процессы с участием углеводородов, а также их транспортировка и хранение являются потенциально пожаровзрывоопасными. Для таких процессов характерно испарение, которое наряду с пожароопасными свойствами, способствует образованию паровоздушного облака — основного фактора опасности. Важно знать, как физико-химические свойства, так и пожаровзрывоопасные показатели углеводородов, чтобы минимизировать возможные технологические аварии и их последствия [1,2].

Один из основных показателей пожароопасности жидких углеводородов — температура вспышки [3, 4]. В ГОСТе 12.1.044-89 [3] определено следующее применение этого показателя: категорирование производственных и складских помещений по пожаровзрывоопасности, подготовка мероприятий по обеспечению пожарной безопасности технологических процессов, разработка безопасных

способов хранения, транспортировки и применения жидкости.

В справочной литературе [5] приведены экспериментально измеренные температуры вспышки в закрытом тигле для большого числа жидких углеводородов. В промышленных условиях, транспортных системах применяются смеси углеводородов с непостоянным составом, для которых необходимо реализовывать расчетные методы прогнозирования температуры вспышки. Выделяют три основных подхода к прогнозированию температуры вспышки [6]: расчет через температуру кипения, расчет через давление насыщенного пара и расчет с применением структурных дескрипторов. В данной статье рассмотрены методы расчета температуры вспышки жидких углеводородов, основанные на использовании давления насыщенного пара [3, 6-8]. Для оценки точности этих методов расчета в качестве объектов исследования были выбраны 11 алканов и 10 алкилбензолов. На примере бинарных смесей на основе n-гексана было исследовано влияния строения углеводородов на расчетную зависимость температуры вспышки от состава смеси.

Давление насыщенного пара — это давление, при котором паровая фаза вещества находится в состоянии равновесия с его жидкой фазой при определенной температуре. С ростом температуры

жидкости давление насыщенного пара растет. Зависимость давления насыщенного пара (P_n) идеальных жидкостей от температуры описывается уравнением Клапейрона-Клаузиуса. При температуре далекой от критической оно имеет вид:

$$\frac{d \ln P_n}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{исп}}{R}$$

В первом приближении принимают $\Delta H_{исп} = \text{const}$, в этом случае справедлива следующая линейная зависимость:

$$\log P_n = a - \frac{b}{T}$$

где a, b – константы.

Для практических расчетов давления насыщенного пара применяется уравнение Антуана:

$$\log P_n = A - \frac{B}{t - C_A}$$

где, t – температура, °С,

A, B и C_A – постоянные Антуана.

С помощью этой формулы можно рассчитать не только давление насыщенного пара при известной температуре, но и осуществить обратный расчет температуры при известном давлении насыщенного пара.

На рис. 1 в координатах $\log P_n - 1/T$ приведены зависимости давления насыщенного пара от температуры для n -гексана, n -нонана, толуола и этилбензола, рассчитанные по уравнению Антуана. Все они описываются линейными функциями. При одинаковой температуре давление насыщенного пара увеличивается с уменьшением числа атомов углерода в молекуле (от нонана до гексана).

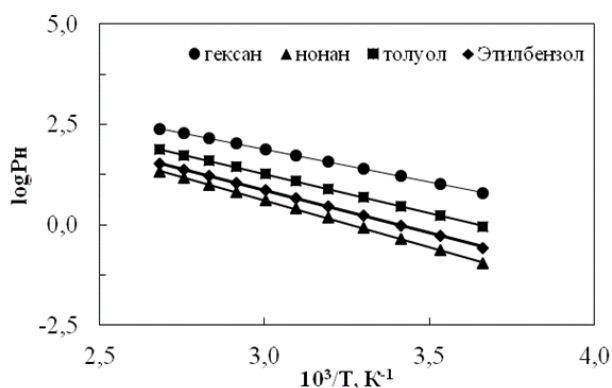


Рис. 1. Зависимость давления насыщенного пара от температуры для n -гексана, n -нонана, толуола и этилбензола.

Для расчета температуры вспышки в ГОСТе 12.1.044-89 [3] предлагается применять уравнение, получившее название формула Блинова:

$$t_{всп} = \frac{A_B}{P_{всп} D_0 \beta} \quad (1)$$

где, A_B – константа Блинова, для углеводородов $A_B = 240 \text{ кПа} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{с}^{-1}$,

$P_{всп}$ – давление паров при температуре вспышке,

D_0 – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$,

β – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции горения.

Расчет по формуле Блинова выполняется методом последовательных приближений с применением уравнения Антуана.

Известно [1, 6], что существует связь нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР) с давлением насыщенного пара. Допускается, что при вспышке температура соответствует давлению насыщенных паров на нижнем концентрационном пределе распространения пламени. Это допущение подразумевает примерное равенство между температурой вспышки и нижним температурным пределом.

Существует зависимость между давлением при температуре вспышки и коэффициентом (β), учитывающим число молей кислорода в реакции горения, получившая название – правило Лесли-Дженез:

$$P_{всп} = \frac{P_{атм}}{8\beta} \quad (2)$$

где $P_{атм}$ – атмосферное давление 101,325 кПа,

$\beta = n_C + 0,25 n_H$, n_H – число атомов водорода в молекуле.

Позднее появилась модификация правила Лесли-Дженез в виде формулы:

$$P_{всп} = \frac{0,21}{2\beta} \quad (3)$$

При известном нижнем концентрационном пределе распространения (C_n) пламени можно рассчитать давление при температуре вспышки (принимая в приближении $P_{всп} = P_n$):

$$P_n = \frac{C_n P_{атм}}{100} \quad (4)$$

Позднее еще одна модификация формулы (2) была предложена Ю.Н. Шебеко [6]:

$$P_{всп} = \frac{P_{атм}}{1 + 4,76(2\beta - 1)} \quad (5)$$

По уравнениям (1)-(5) были рассчитаны температуры вспышки для 11 алканов нормального строения с числом атомов углерода в молекуле $n_C = 6-16$ и 10 алкилбензолов ($n_C = 6-10$). Значения нижнего концентрационного предела распространения пламени, констант уравнения Антуана и коэффициента диффузии взяты из справочника [5]. Результаты расчета были сопоставлены с экспериментальными значениями $t_{всп}$ углеводородов [5].

В Таблице 1 приведены примеры расчета температуры вспышки для n -гексана, n -нонана, толуола и этилбензола. Расчетные значения температуры вспышки близки к экспериментальным данным, но наблюдаются некоторые отличия. Для гексана, нонана и толуола расчетные методы дают в основном заниженные значения $t_{всп}$, а для этилбензола, наоборот – завышенные.

Таблица 1. Примеры расчета температуры вспышки n-алканов и алкилбензолов

Углеводород	n _c	t _{всп.} , °C	Результаты расчета				
			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
н-Гексан	6	-23	-23	-25,0	-27,5	-25,9	-26,9
н-Нонан	9	31	35	31,3	28,4	29,1	28,9
Толуол	7	7	5,5	7,3	4,5	5,8	5,2
Этилбензол	8	20	25,5	23,8	20,8	20,8	21,5

Для всех изученных углеводородов были определены абсолютные отклонения ($\Delta_{\text{абс}}$) расчетных методов 1-5 от экспериментальных данных. На рис.2 представлены средние значения абсолютных отклонений для алканов и алкилбензолов.

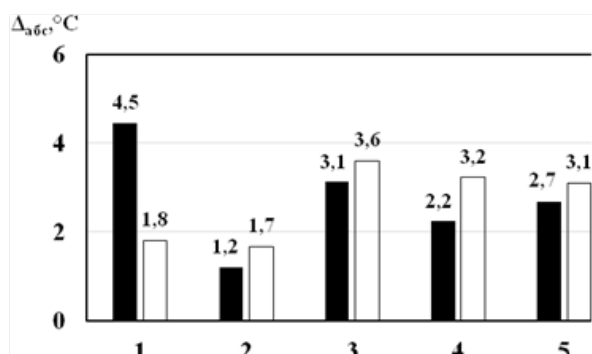


Рис.2. Средние абсолютные отклонения расчета температуры вспышки от экспериментальных данных для n-алканов (черные) и алкилбензолов (белые): 1 — формула Блинова; 2 — правило Лесли-Джениз; 3 — модификация метода 2; 4 — расчет через НКПР; 5 — формула Ю.Н. Шебеко.

Для нормальных алканов расчет по уравнению (1) (формула Блинова) дал наибольшее отклонение (4,5 °C), а наиболее точным оказался расчет по уравнению (2) (правило Лесли-Джениз). Для производных бензола расчетные методы показали несколько иной результат. Расчеты по формуле Блинова и правилу Лесли-Джениз дали наименьшие и приблизительно одинаковые отклонения (1,7 и 1,8 °C) от экспериментальных данных.

Для бинарных смесей в ГОСТе 12.1.044-89 [3] представлен расчет температуры вспышки, основанный на зависимости давления насыщенных паров от температуры в форме Антуана:

$$\sum_{i=1}^k \left[\frac{x_i \cdot 10^{a_i} (1642 - \theta_i)}{1642 - \theta_{\text{cmi}}} \right] = 1 \quad (6)$$

$$\text{где } a_i = \frac{B_i (\theta_{\text{cmi}} - \theta_i)}{\theta_{\text{cmi}} \theta_i}$$

$$\theta_i = t_{\text{всп}i} + C_{Ai}, \quad \theta_{\text{cmi}} = t_{\text{всп.см}} + C_{Ai},$$

B_i , C_{Ai} — константы Антуана для i-го компонента смеси.

Был проведен расчет температуры вспышки бинарных смесей углеводородов по уравнению (6). В смесях первым компонентом с низкой температурой вспышки выбран гексан ($t_{\text{всп}} = -23$ °C). Вторыми компонентами были углеводороды с более высокой температурой вспышки (Таблица 1): н-нонан, толуол

и этилбензол. Результаты расчета представлены на рис.3.

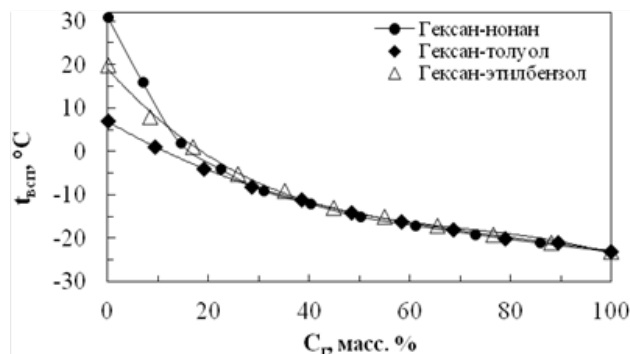


Рис.3. Расчетная зависимость температуры вспышки бинарных смесей углеводородов от концентрации гексана в смеси (масс. %).

С увеличением содержания гексана в смеси влияние второго компонента снижается, и при концентрации гексана выше 30%, значения температуры вспышки практически одинаковы для всех смесей. Для смесей, содержащих 30-100 % гексана, было получено корреляционное уравнение зависимости температуры вспышки бинарной смеси от концентрации гексана (коэффициент корреляции 0,992):

$$t_{\text{всп}} = 0,0014C_{\text{Г}}^2 - 0,3857C_{\text{Г}} + 1,7078 \quad (7)$$

где $C_{\text{Г}}$ — концентрация гексана в массовых процентах.

Выводы

1. Для 11 алканов и 10 производных бензола проведен расчет температуры вспышки по давлению насыщенного пара с использованием пяти методов. Результаты расчета дают значения, близкие к экспериментальным, что может подтверждать их корректность. Установлено, что наиболее точным методом расчета является уравнение Лесли-Джениз: среднее абсолютное отклонение составляет 1,2 °C для n-алканов и 1,7 °C для алкилбензолов.

2. По методу, приведенному в ГОСТе 12.1.044-89, определены температуры вспышки бинарных смесей н-гексана с н-нонаном, толуолом и этилбензолом. Получено корреляционное уравнение зависимости температуры вспышки от содержания гексана в смеси в интервале 30-100% масс. Это позволяет упростить прогнозирование температуры вспышки для аналогичных смесей углеводородов.

Список литературы

1. Акинин Н.И., Бабайцев И. В. Техносферная безопасность. Основы прогнозирования взрывобезопасности парогазовых смесей. Учебное

пособие. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2016. –248 с.

2. Акинин Н.И., Мельников Н.О., Михеев Д.И. Расчет максимальных параметров взрыва газоздушных смесей в коксохимическом производстве //Кокс и химия. –2016, №1.–С.40-45.

3. ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200160696> (дата обращения 23.04.2023).

4.Алексеев С.Г., Смирнов В.В., Барбин Н.М. Температура вспышки. История вопроса, дефиниции, методы экспериментального определения // Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. – 2012. –Т.21, №5. – С. 35-41.

5.Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов и

средства их тушения. Справочник: в 2-х ч. – М.: Асс. «Пожнаука», 2004. – Ч. 1 – 713 с.; Ч. 2 – 774 с.

6.Алексеев С.Г., Смирнов В.В., Барбин Н.М. Температура вспышки. Часть II. Расчет через давление насыщенного пара // Пожаровзрывобезопасность. 2012. Т. 21, №10. С.21-34.

7.Шебеко Ю.Н. и др. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов: руководство. –М.: ВНИИПО, 2002. – 77 с.

8.Лукашова, Д.Н., Райкова В.М. Прогнозирование температуры вспышки углеводородов по давлению насыщенного пара // V Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2022. – С.108-111.

УДК: 662.221.4

Солодухин Е.С., Шушпанов А.Н., Дмитриев Н.В.

Игданит как реперная точка для новых модельных систем аммиачная селитра/биодизель

Солодухин Егор Сергеевич, аспирант 1-го года обучения кафедры Техносферной безопасности, e-mail: egor1998_1974phesx@mail.ru

Шушпанов Александр Николаевич, к.т.н., доцент кафедры Техносферной безопасности

Дмитриев Никита Викторович, аспирант 3-го года обучения кафедры Техносферной безопасности
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Данная работа описывает начальный этап длительного цикла исследований новых смесевых составов взрывчатых веществ на основе аммиачной селитры, в которых в качестве горючего применяется биодизельное топливо. Для получения реперной точки в данном цикле работ был проведен анализ смеси аммиачной селитры и дизельного топлива с массовым соотношением компонентов 95,5 % к 4,5 %.

Ключевые слова: взрывчатые вещества, аммиачная селитра, биодизель, пожаровзрывоопасность

Igdanite as a reference point for new model systems ammonium nitrate/biodiesel

Solodukhin E.S., Shushpanov A.N., Dmitriev N.V.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

This work describes the initial stage of a long cycle of studies for new ammonium nitrate-based explosives mixtures, in which biodiesel is used as fuel. To obtain a reference point in this cycle of work an analysis was carried out for a mixture of ammonium nitrate and diesel fuel with a component's mass ratio of 95.5 % to 4.5 %.

Keywords: explosives, ammonium nitrate, biodiesel, fire and explosion hazard

Введение

Взрывчатыми веществами (ВВ) называют химические вещества, способные к быстрому окислительному превращению, сопровождающемуся выделением энергии и образованием сжатых газов, могущих производить работу. Разрушительную способность ВВ можно охарактеризовать избыточным давлением ударной волны и скоростью детонации [1]. В период с 2014 г. по 2017 г. количество используемых ВВ увеличилось на 8 млн тонн с 69 млн тонн до 77 млн тонн, что свидетельствует о стабильном росте данного рынка [2]. Одним из самых распространенных и широко используемых ВВ является смесь аммиачной селитры и дизельного топлива (АСДТ). В этой смеси аммиачная селитра используется в качестве окислителя и адсорбента, а топливо является горючим для ВВ. АСДТ, как правило, состоит из 94,5 масс. % пористой аммиачной селитры и 5,5 масс. % дизельного топлива. Основными преимуществами этого ВВ является низкая себестоимость и простой технологический процесс производства.

АСДТ можно отнести к классу неидеальных взрывчатых веществ, которые характеризуются пористой структурой, низкой плотностью и имеют разделение молекул окислителя и топлива, ввиду чего они могут формировать отдельные фазы веществ. Эти особенности являются причинами относительно низкой скорости детонации неидеальных ВВ, которая, в свою очередь, может приводить к прерыванию или даже отказу детонации [3]. Данный недостаток неидеальных ВВ может стать причиной пожаровзрывоопасности АСДТ при ее длительном хранении, а также ухудшать детонационные параметры и эффективность ВВ. Именно с этой целью на протяжении долгого времени велись разработки

добавок для АСДТ, которые могли бы избавить его от проблем, общих для неидеальных ВВ. По большей части эти попытки были сфокусированы на замене дизельного топлива в составе АСДТ на другие виды топлива.

Предметом нашего исследования является смесевое ВВ на основе пористой аммиачной селитры и биодизельного топлива, полученного из водорослей. В указанных системах пористость селитры влияет на адсорбционную способность по отношению к топливу, что особенно важно для двухкомпонентных смесей. Селитра в виде плотных гранул способна удерживать не более 2 масс. % жидкого топлива, что недостаточно для выделения максимального количества энергии взрыва у такого состава. Большая пористость повышает адсорбционный предел насыщения горючим и снижает плотность ВВ [4]. В то же время замена дизельного топлива на биодизель может значительно снизить пожаровзрывоопасные свойства смесевое ВВ, не снижая при этом экономическую целесообразность производства и детонационные характеристики ВВ. Необходимость полной замены топлива на основе длинноцепных алканов в составе АСДТ на другие органические вещества была вызвана отсутствием добавок к горючему, существенным образом влияющих на детонационные свойства. Более того, ранее представленные результаты с биодизелем показали неплохие результаты детонационных испытаний по сравнению со стандартным дизелем [5].

Важным фактором, влияющим на свойства ВВ, также является возможность их применения в особых климатических условиях (как, например, арктический климат). Возможным источником биодизельного топлива на севере могут являться различные водоросли [6]. Также в последние годы особое

внимание стало уделяться экологическим факторам применения ВВ. Последнее применимо к биодизелю, поскольку он имеет ряд преимуществ по сравнению с нефтяным дизельным топливом по таким показателям, как отсутствие серы и канцерогенных ароматических углеводородов, а также способность к биологическому разложению [7].

Данная работа описывает начальный этап длительного цикла исследований модельных составов, речь пойдет о сравнительном образце, реперной точке, к которой придется обращаться на протяжении относительно длительного времени. Проведено исследование термической и механической чувствительности образца. Следует подчеркнуть, что в сравнительном образце использовалось классическое дизельное топливо без добавления каких-либо биокомпонентов.

Материалы и методы исследования

Для определения показателей пожаровзрывоопасности твердых веществ и материалов существует целый ряд методов анализа, из которых нами были выбраны метод по ГОСТ 12.1.044-89 на установке для определения температурных параметров (ОТП) и метод для определения механической устойчивости к удару на копре по ГОСТ 4545-88, а также негостированное проведение оценки механической устойчивости к удару на приборе №1 для верификации результатов. В качестве объекта исследования была выбрана смесь АСДТ с 95,5 масс. % пористой аммиачной селитры и 4,5 масс.% дизельного топлива.

Определение температурных параметров на установке ОТП допустимо в диапазоне от 25 до 600°C. Прибор ОТП представляет собой вертикальную электропечь с цилиндром, выполненным из кварцевого стекла, на который навиты электронагреватели. Поскольку исследование проводилось с ВВ, для безопасности использовали уменьшенные навески образцов (1 г). Для размещения образца в печи использовали небольшие тигли из тонкой алюминиевой фольги, уменьшенные пропорционально навеске. За искомую температуру принимали минимальную температуру образца, при которой за время выдержки в печи не более 20 мин образец воспламенится, а при температуре на 10°C меньше воспламенение отсутствует [8].

Испытание на чувствительность к удару по ГОСТ основано на действии удара груза определенной массы, падающего с некоторой высоты на слой ВВ определенных размеров, заключенный между стальными поверхностями. Мерой чувствительности служит энергия удара, необходимая для возбуждения взрыва. Испытания на чувствительность к механическому удару производили на копре (прибор №1) [9]. Гранулы с адсорбированным горючим перед опытами измельчили в фарфоровой ступке до порошкообразного состояния. Для испытания использовали навески АСДТ по 20 мг. Падение груза массой 10 кг происходило с высоты 250 мм, с ударом

по навеске ВВ, находящейся между металлическими роликами с направляющей муфтой.

Испытания на чувствительность к удару не по ГОСТ заключались в ударе груза по образцу, помещенному между двумя роликами с направляющей муфтой. Для опытов использовалась серия из 10 навесок массой от 10 до 100 мг. Образцы перед проведением опытов прессовали до давления 40 МПа. Детонацию фиксировали тензометрическим датчиком. Для опытов использовалась та же установка, масса груза также составляла 10 кг, высота падения – 250 мм.

Результаты и обсуждение

На установке ОТП были определены температура воспламенения смеси ВВ, температура самовоспламенения и температура вспышки с задержкой 60 с (Таблица 1). Для проведения опытов печь предварительно нагревали до требуемой температуры. После установления стабильного температурного режима помещали образец в тигле в печь. В случае возгорания образца в течение 20 мин и вспышки в течение 60 с фиксировали температуру печи и рассматривали ее как искомую.

Таблица 1. Результаты определения температурных параметров АСДТ

Показатель	Температура, °С
Температура воспламенения	195
Температура самовоспламенения	335
Температура вспышки с задержкой 60 с	535

Образцы перед проведением экспериментов высушивали в эксикаторе в течение недели.

В ходе экспериментов в случае отсутствия воспламенения наблюдалось интенсивное разложение селитры, следующее за испарением дизельного топлива и плавлением селитры. В то же время при определении температуры вспышки с задержкой 60 с при температуре более 500°C наблюдалась детонация образца.

Существует также способ оценки температуры вспышки путем помещения гильзы с навеской в нагревательный прибор. Нагревание происходит через сплав Вуда внутри прибора. Данный способ позволяет получить отличную воспроизводимость (1 с). Также, ввиду разницы в подходе, значительно отличаются полученные результаты. Температура вспышки при времени задержки вспышки 60 с, полученная таким методом, составила 250 °С для смеси АСДТ [10]. Вопрос приближенности к реальным условиям методики с гильзами/методики на установке ОТП остается дискуссионным вопросом.

Из 25 проведенных опытов на чувствительность смеси АСДТ к удару взрыв наблюдался в 2 случаях. Примечательно, что только в одном из зафиксированных взрывов наблюдалась вспышка. Таким образом, частота взрывов на приборе №1 при

испытаниях с грузом массой 10 кг вычисляется по уравнению (1).

$$X = (2 \cdot 100) / 25 = 8 \% \quad (1)$$

Нижний предел чувствительности АСДТ определяется используемой аммиачной селитрой. Полученная нами частота взрывов при высоте падения груза 250 мм вполне допустима для селитры по ГОСТ 2-2013.

Данные, полученные при изучении механической чувствительности нашего состава АСДТ к удару не по ГОСТ, показали схожую картину. Из 10 проведенных испытаний не наблюдалось ни одной детонации, что говорит о хорошей устойчивости смеси ВВ к ударному воздействию.

Заключение

Полученные нами результаты позволяют установить относительную безопасность выбранного нами состава АСДТ в рамках пожаро- и взрывоопасности. В дальнейшем также планируется определение и сравнение детонационных параметров составов ВВ, как например, скорость детонации, максимальное давление при детонации и образование газов в ходе детонации. Последнее особенно актуально с точки зрения экологии, поскольку одним из основных источников загрязнения окружающей среды ВВ являются оксиды азота, образующиеся при детонации АСДТ. Также остро стоит вопрос о возможности применения составов АСДТ в арктических климатических условиях, с чем, как мы считаем, может помочь замена горючего в составе ВВ.

Таким образом, данные результаты в дальнейшем могут использоваться как реперная точка при изучении новых составов АСДТ, в том числе с заменой дизельного топлива на биодизель, полученный из водорослей.

Список литературы

1. Безопасность жизнедеятельности в химической промышленности / Акинин Н.И., Марина Л.К., Васин А.Я., Чернецкая М.Д., Аносова Е.Б., Гаджиев Г.Г., С. Петербург: Издательство «Лань», 2019. – 448 с.

2. E. Uranchimeg. Modification of ANFO detonation parameters by biowaste addition / E. Uranchimeg, M. Narantsetseg, L. Purev // IOP Conference Series:

Materials Science and Engineering. – 2021. – Vol. 1019. – 012040.

3. S. I. Jackson. Experimental observations of detonation in ammonium-nitrate-fuel-oil (ANFO) surrounded by a high-speed, shockless, aluminum confiner / S. I. Jackson, Ch. B. Kiyanda, M. Short // Proc. Combust. Inst. 2011. – Vol. 33, № 2. – P. 2219-2226.

4. B. Zygmunt. Influence of Ammonium Nitrate Prills' Properties on Detonation Velocity of ANFO / B. Zygmunt, D. Buczkowski // Propellants Explos. Pyrotech., 2007. – Vol. 32. – P. 411-414.

5. S.A. Resende. Study of non-conventional fuels for explosives mixes / S.A. Resende, V. Costa e Silva, H.M. de Lima // REM Rev. Esc. Minas. 2014. – Vol. 67. – P. 297-302.

6. Shushpanova D. V., Kapralova D. O. Life-cycle assessment of kelp in biofuel production // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2021. – Т. 1079. – №. 7. – С. 072023.

7. Бердиев. Ш.Н. Биодизель – альтернативный источник энергии / Бердиев Ш.Н., Зиявитдинов Ф.Ж., Фазлидинов Ш.Ж. и др. // Universum: химия и биология, 2019. – № 6 (60).

8. ГОСТ 12.1.044-89. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 12.12.89 N 3683: дата введения 1991-01-01. – URL:

<https://docs.cntd.ru/document/1200004802> (дата обращения: 09.05.2023). – Текст: электронный.

9. ГОСТ 4545-88. Вещества взрывчатые бризантные. Методы определения характеристик чувствительности к удару. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19.09.88 N 3175: дата введения 1989-07-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200004802> (дата обращения: 19.05.2023). – Текст: электронный.

10. Куприянов И.Ю. Методы повышения стабильности смесевых порошкообразных и гранулированных ВВ для горной промышленности: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.20 / И.Ю. Куприянов – Москва, 2017. – 103 с.

УДК 614.84

Стеценко И.А., Акинин Н.И.

К вопросу об оценке пожарного риска химической лаборатории с применением программного продукта Fenix+

Стеценко Ирина Андреевна – студент группы МИ-14 кафедры Техносферной безопасности; stecenkoirene@gmail.com.

Акинин Николай Иванович – д.т.н., профессор кафедры Техносферной безопасности; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, 20.

Статья посвящена оценке пожарного риска химической лаборатории. Химические лаборатории представляют повышенную пожароопасность, так как на сравнительно небольших площадях содержатся значительного количества горючих и негорючих химических веществ, окислителей и других химических реактивов, что способствует быстрому развитию и распространению возникшего пожара. Несоблюдение требований пожарной безопасности может привести к серьезным последствиям. С помощью программы Fenix+ рассчитана величина индивидуального пожарного риска. Сделан вывод об уровне приемлемости полученного результата.

Ключевые слова: пожарный риск, химическая лаборатория, пожароопасность, Fenix+, программное обеспечение для определения пожарных рисков

On the issue of fire risk assessment of a chemical laboratory using the software product Fenix+

Stecenko I.A., Akinin N.I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article is devoted to fire risk assessment of the chemical laboratory. Chemical laboratories present an increased fire hazard because a relatively small area contains a significant amount of combustible and non-combustible chemicals, oxidizers and other chemical reagents, which contributes to the rapid development and spread of fire in the laboratory. Failure to comply with fire safety requirements can lead to serious consequences. The value of individual fire risk is calculated by using the Fenix+ program. A conclusion about the level of acceptability of the obtained result is made.

Key words: fire risk, chemical laboratory, fire hazard, Fenix+, software for determining fire risks

Введение

Химическая лаборатория – это специально оборудованное помещение или пространство, где проводятся учебные занятия и научные исследования, эксперименты и анализы. Химические лаборатории представляют повышенную пожароопасность из-за наличия легковоспламеняющихся (ЛВЖ) и горючих жидкостей (ГЖ). Содержание на сравнительно небольших площадях значительного количества горючих и негорючих химических веществ, окислителей и других химических реактивов способствует быстрому развитию и распространению возникшего пожара в лаборатории. Поэтому согласно ГОСТу 2.1.004-91 [1] помещения лабораторий должны соответствовать требованиям пожарной безопасности и располагать необходимыми средствами пожаротушения. Несоблюдение требований может привести к серьезным последствиям, как для студентов и сотрудников, так и для окружающей среды.

К сожалению, несмотря на разработанную нормативно-правовую базу в области пожарной безопасности, известны случаи пожаров в химических лабораториях. Анализ обстановки с пожарами и их последствиями на территории Российской Федерации за 12 месяцев 2022 года МЧС России показывает, что в образовательных организациях произошло 327 пожаров, в том числе в помещениях лабораторий [2]. Основными причинами пожаров являются: непосредственное воздействие

пламени; прикосновение раскаленных предметов; действие электрических искр (в частности, вызываемых статическим электричеством); г) влияние тепла, выделившегося при химическом процессе; действие высекаемых искр или разогревание предметов в результате механических причин (удары, трение, давление); воздействие лучистой энергии.

Так, наглядным примером является пожар, произошедший в одной из лабораторий Института органического синтеза в сентябре 2020 года. В результате пожара было эвакуировано около 100 человек, включая сотрудников института и студентов. Несколько человек были госпитализированы с травмами и отравлениями продуктами горения. Причины пожара были связаны с неосторожным обращением с химическими веществами в ходе исследовательской работы. Огонь быстро распространялся из-за наличия ЛВЖ в помещении и отсутствия должных мер пожарной безопасности.

Надлежащие оценка и управление пожарными рисками являются неотъемлемой частью обеспечения безопасности персонала в химической лаборатории, сохранения материальных ценностей и предотвращения негативных последствий для окружающей среды.

Согласно Федеральному закону от 22.07.2008 N 123-ФЗ [3] индивидуальный пожарный риск – это пожарный риск, который может привести к гибели человека в результате воздействия опасных факторов

пожара (ОФП). Оценка индивидуального пожарного риска в полной степени отражает фактический уровень защищенности объекта от пожара и представляет собой целостный подход к управлению обеспечением пожарной безопасностью объекта защиты [4].

Выбор и анализ объекта исследования для оценки пожарного риска

В качестве объекта исследования выбрана химическая лаборатория, расположенная на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Тушинского комплекса РХТУ им. Д.И.Менделеева. Выбор лаборатории обусловлен тем, что ранее в этой лаборатории была создана лабораторная установка получения пероксида водорода электрохимическим методом, для установки была проведена оценка риска аварий с помощью методики HAZID [5]. Но этот метод не учитывал величину индивидуального пожарного риска.

Свойства химических веществ, хранящихся и используемых в лаборатории, оказывают значительное влияние на величину пожарного риска. К таким свойствам относятся горючесть, температура воспламенения, температура вспышки, нижний и верхний концентрационные пределы распространения пламени, токсичность горючих продуктов сгорания. Знание этих свойств способствует корректному выбору соответствующих мер по предупреждению возникновения опасных ситуаций.

Все химические вещества были проанализированы на горючесть, рассмотрены на возможность протекания сильных реакций, приводящих к возгоранию, при взаимодействии с другими веществами. Под горючестью веществ понимается способность вещества гореть в контакте с кислородом из воздуха. Чем выше горючесть вещества, тем быстрее оно может гореть и тем выше риск возникновения пожара [6].

Таким образом, анализ ЛВЖ и ГЖ, использующихся и хранящихся в лаборатории, показал, что 28 % веществ относятся к горючим, остальные (72 %) являются негорючими. Несмотря на то, что горючих веществ в лаборатории менее половины, не допускается пренебрегать правилам в соответствии с вышеупомянутым ГОСТом [1].

Совместимость материалов также является важным аспектом при оценке пожарного риска. При хранении или использовании химических веществ могут возникать химические реакции между ними, которые приводят к увеличению пожарного риска. Так, при взаимодействии янтарной кислоты с щёлочью может произойти возгорание смеси.

В помещении лаборатории размещен огнетушитель, на видном месте вывешен план эвакуации работников в случае возникновения пожара. Лаборатория оснащена системами автоматического пожаротушения и пожарной сигнализации, системой речевого оповещения и

установкой световых оповещателей «Выход» и звуковыми сиренами.

Применение программного комплекса Fenix+ для количественной оценки пожарного риска химической лаборатории

Существует широкий выбор программ, как сертифицированных в России, так и за рубежом, которые используются для количественной оценки индивидуального пожара риска. Примерами таких программных продуктов являются: RiskManager, Fenix+, TOXI+, СИТИС, PHAST, FLACS и др. Каждый имеет свои достоинства и недостатки. Точность расчетов пожарных рисков зависит от количества учитываемых факторов, и от модели объекта, проектируемой в программе, и от процессов, протекающих во время пожара.

В нашем расчете была выбрана программа Fenix+. Она предназначена для моделирования эвакуации, пожара и расчёта индивидуального пожарного риска на гражданских и производственных объектах [7]. По результатам расчётов пожарных рисков существует возможность построения полей опасных факторов, которые позволяют наиболее эффективно размещать элементы систем противопожарной защиты, располагать пути эвакуации и т.д. [8].

Расчет пожарного риска в программе Fenix+ осуществляется в несколько этапов. Первый этап заключается в построении трехмерной модели, задание свойств веществ и материалов, представляющих пожарную нагрузку, размещение горючей нагрузки на модели объекта. Далее задается сценарий развития пожара. Затем моделируется и рассчитывается эвакуация по индивидуально-поточному механизму. Следующим этапом является моделирование пожара (рис. 1). Последним шагом является автоматический расчет величины индивидуального пожарного риска [9].

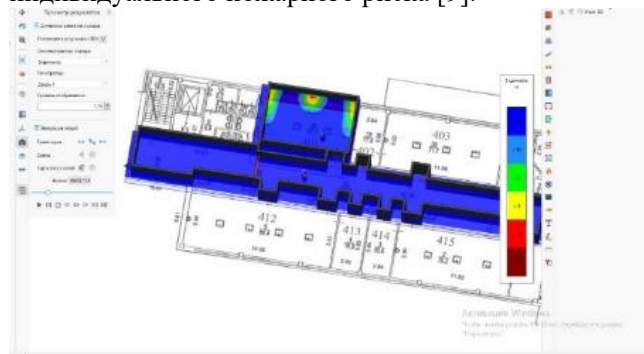


Рис. 1. Динамика развития полей опасных факторов пожара в программном комплексе Fenix+

Расчёт пожарного риска выполнен в соответствии с приложением к Приказу МЧС России от 30.06.2009 г. № 382 [10].

В качестве исходных данных для проведения расчета задавались класс функциональной пожарной опасности (Ф4.2); наличие систем автоматического пожаротушения (водяная); наличие систем автоматической пожарной сигнализации (выполнена по нормам); наличие систем оповещения и

управления эвакуацией (тип 3); наличие систем противодымной защиты; время нахождения людей в здании (12 часов).

Расчёт осуществляется по нескольким, заранее подготовленным, сценариям. В нашем случае рассматривался один сценарий развития пожара — очаг возгорания находится на наибольшем расстоянии от входа в химическую лабораторию. В качестве горючей нагрузки был выбран электрокабель АПВГ.

Индивидуальный пожарный риск $Q_{в,i}$ для i -го сценария пожара рассчитывается по формуле (1).

$$\theta_{в,i} = \theta_{п,i} \cdot (1 - K_{ан,i}) \cdot P_{пр,i} \cdot (1 - P_{э,i}) \cdot (1 - K_{п.з,i}) \quad (1)$$

где, $Q_{п,i}$ — частота возникновения пожара в здании в течение года, определяется на основании статистических данных, приведенных в «Приложении № 1 Методики определения расчетных величин пожарного риска в зданиях, сооружениях и пожарных отсеках различных классов функциональной пожарной опасности — приказ МЧС РФ от 30.06.2009 № 382»,

$K_{ан,i}$ — коэффициент, учитывающий соответствие установок автоматического пожаротушения требованиям нормативных документов по пожарной безопасности,

$P_{пр,i}$ — вероятность присутствия людей в здании,

$P_{э,i}$ — вероятность эвакуации людей из здания,

$K_{п.з,i}$ — коэффициент учитывающий соответствие системы противопожарной защиты, направленной на обеспечение безопасной эвакуации людей при пожаре, требованиям нормативных документов по пожарной безопасности.

Таким образом, была получена величина индивидуального пожарного риска, равная $2,592 \cdot 10^{-7}$ год⁻¹. Результаты расчёта показывают, что индивидуальный пожарный риск для данного сценария не превышает значения, установленного Федеральным Законом от 22.07.2008 N 123-ФЗ.

Заключение

Рассчитанная величина индивидуального пожарного риска с помощью программного комплекса Fenix+ является приемлемым. Концепция приемлемого уровня риска базируется на обязательности выполнения требований норм и правил, а также принимается во внимание существование опасности и возможность ее повышения в случае отступления от обязательных требований.

В соответствии с ГОСТом 12.1.004-91 химическая лаборатория кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов отвечает требованиям пожарной безопасности, так как лаборатория оснащена необходимыми средствами пожаротушения и оповещения. Условия хранения и

количество ЛВЖ и ГЖ в помещении лаборатории отвечают правилам, составленным на основе методических рекомендаций ПНД Ф 12.13.1-03 [11].

Список литературы

1. ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования (с Изменением N 1). М.: Стандартинформ, 2006. — С.64.

2. Анализ обстановки с пожарами и их последствиями на территории Российской Федерации за 12 месяцев 2022 года МЧС России. М.: Департамент надзорной деятельности и профилактической работы, 2023. — С. 17

3. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности : Федеральный закон от 22 июля 2008 г. N 123-ФЗ (ред. от 14.07.2022) : принят Государственной Думой 4 июля 2008 г. // Собрание законодательства Российской Федерации. — 2008. — № 30. — ст.3579.

4. Методика и оценка пожарного риска. Красноярск: Научно-исследовательский институт проблем пожарной безопасности, 2012. — С.222.

5. Стеценко И.А., Акинин Н.И. выпускная квалификационная работа «Оценка риска лабораторной установки получения пероксида водорода электрохимическим методом». М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. — С.83.

6. ГОСТ 12.1.044.89 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. М.: Стандартинформ, 2006. — С.99.

7. Программа для расчета пожарного риска [Электронный ресурс] // MST: сайт — URL: <https://mst.su/fenix3/> (дата обращения 15.05.2023).

8. Расчет пожарного риска на гражданских объектах с помощью программы Феникс+ // Научно-практический электронный журнал Аллея Науки. — 2020. — №4(43). — С. 98-115.

9. Приказ МЧС России от 30.06.2009 г. №382 «Об утверждении методики определения расчётных величин пожарного риска в зданиях, сооружениях и строениях различных классов функциональной пожарной опасности» // Российская газета. — 2009. — №161. — С.74.

10. Расчет пожарного риска на гражданских объектах с помощью программы Феникс+ [Электронный ресурс] // Allbest: сайт — URL: https://otherreferats.allbest.ru/life/01234974_0.html (дата обращения 15.05.2023).

11. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения). ПНД Ф 12.13.1-03. М.: Министерство природных ресурсов Российской Федерации, 2003. — С.30.

УДК 504.064.47: 544.77.052.12

Степанов М.Е., Султанов Е.В., Булушев Д.А., Мельников Н.О., Панфилов С.Ю.

О разработке способа утилизации полуфабрикатов промышленных эмульсионных взрывчатых веществ

Степанов Михаил Евгеньевич – студент магистратуры группы МИ-22 кафедры техносферной безопасности, Султанов Егор Витальевич – аспирант 2-го года кафедры техносферной безопасности, Булушев Даниил Андреевич – аспирант 2-го года кафедры техносферной безопасности, Мельников Никита Олегович – доцент кафедры техносферной безопасности, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20.

Панфилов Сергей Юрьевич – главный инженер,

ООО «АЗОТТЕХ», 121059, Бережковская набережная, д.16а, стр 2. s.panfilov@azottech.ru

Работа направлена на совершенствование технологий производства и применения энергоемких эмульсий на основе концентрированных растворов неорганических солей (нитратов). Потенциально некондиционные эмульсионные отходы могут быть регенерированы в кондиционное промышленное эмульсионное взрывчатое вещество через стадию извлечения исходных компонентов: раствора неорганических нитратов и смеси нефтепродуктов). В связи с этим проведена работа, в ходе которой был разработан лабораторный способ переработки эмульсий такого вида и подобраны перспективные вещества – демульгаторы.

Ключевые слова: переработка, промышленные эмульсионные взрывчатые вещества, эмульсия второго рода, отходы производства, поверхностно-активные вещества

On the development of a method for utilization of semi-finished products of industrial emulsion explosives

Stepanov M.I.¹, Sultanov E.V.¹, Bulushev D.A.¹, Melnikov N.O.¹, Panfilov S.Y.²,

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² AZOTTECH LLC, Moscow, Russian Federation

The work is aimed at improving the technologies for the production and use of energy-intensive emulsions based on concentrated solutions of inorganic salts (nitrates). Potentially substandard emulsion waste can be regenerated into a conditioned industrial emulsion explosive through the stage of extraction of the initial components: a solution of inorganic nitrates and a mixture of petroleum products). In this regard, work was carried out, during which a laboratory method for processing emulsions of this type was developed and promising substances were selected - demulsifiers.

Key words: retreatment, industrial emulsion explosives, W/O emulsion, production waste, surfactants.

Введение

В Российской Федерации по состоянию на 2021 год используется более $2 \cdot 10^9$ кг промышленных взрывчатых веществ (ПВВ)[1]. Из них 67 % являются промышленными эмульсионными взрывчатыми веществами (ПЭВВ)[1,2]. ПЭВВ представляют собой эмульсию второго рода, состоящую из раствора солей азотной кислоты, эмульгатора и нефтепродуктов. При производстве ПЭВВ возможно образование некондиционной, то есть не соответствующей техническим условиям эмульсии. Ориентировочно объем таких потерь производства может достигать 5 % [3]. Таким образом общие потери в натуральном выражении могут достигать $67 \cdot 10^6$ кг эмульсии в год.

Некондиционная эмульсия может образовываться вследствие ошибок технологического процесса производства, из-за использования некачественного сырья и из-за свойств самой эмульсионной системы [4,5]. ПЭВВ представляет собой метастабильную систему, где капли концентрированного раствора аммиачной селитры (или других солей азотной кислоты), в качестве дисперсной фазы, распределены в непрерывной топливной фазе, содержащей растворенные в нефтепродуктах поверхностно-активные вещества (ПАВ). Несмотря на использование ПАВ и добавок, повышающих

стабильность, в эмульсиях всегда происходят процессы деструкции – коалесценции и флокуляции, которые со временем приводят к полному разрушению эмульсии [4-8]. При определенных условиях эти процессы значительно ускоряются и происходит образование полностью или частично разрушенной эмульсии, которая не соответствует требованиям для дальнейшего использования.

В российском законодательстве такие отходы определены приказом Росприроднадзора № 242 от 22.05.2017 как «отходы эмульсии диспергирования раствора аммиачной и натриевой селитры в индустриальном масле» и подлежат утилизации [9]. Законодательно в Российской Федерации прописана только утилизация уже сенсibilizированных эмульсий, которые являются взрывчатыми материалами [10]. Утилизация самого эмульсионного продукта не прописана и осуществляется изготовителем по принятым внутренним документам. При этом сама по себе утилизация таких отходов является трудоемким и затратным процессом.

В Китае, лидирующей стране по производству и потреблению ПЭВВ, вопросам утилизации уделено большее внимание. Стандарт WJ/T 9095-2018 «Утилизация некондиционной продукции и отходов эмульсионных взрывчатых веществ. Технические

условия по безопасности» [11] описывает требования по утилизации не только сенсibilизированной эмульсии, но и некондиционного эмульсионного продукта и отходов производства. Помимо этого, в стандарте предусмотрена вторичная переработка некондиционной эмульсионной матрицы. Существует ряд исследований по определению способности различных материалов (деэмульгаторов) быстро разрушать некондиционную эмульсию и разделять ее на компоненты [12,13]. В этих работах исследуется способность различных ПАВ разрушать эмульсию на основе нитрата аммония. Вещества разбавлялись некоторым количеством воды с последующим добавлением получившегося раствора к эмульсионной матрице при подогреве. После чего образец отстаивался при комнатной температуре и проводились замеры параметров вязкости, электроемкости и массовой доли нитрата аммония. Таким образом оценивалась степень деэмульгирования.

Данная работа является первым этапом новых, совместных с компанией ООО «АЗОТТЕХ», исследований в области утилизации эмульсий. Направлена на поиск перспективных материалов, имеющих на российском рынке, и способов для быстрого контролируемого разрушения эмульсии «Березит» марки СБ1 с целью дальнейшего разделения ее на составляющие и использования полученных веществ в качестве сырья для изготовления новой эмульсионной матрицы.

Методика и результаты эксперимента

Опытные образцы эмульсии «Березит» марки СБ1 были изготовлены в лабораторных условиях по методике, согласованной с разработчиком технических условий (ТУ) на эмульсию «Березит». При этом часть образцов была намерено изготовлена с нарушением рецептуры, чтобы сымитировать ошибку в технологическом процессе.

В работе было использовано два способа контролируемого разрушения эмульсии: химический и физико-химический. Физико-химический способ контролируемого разрушения эмульсии представляет собой термоциклирование эмульсии. Оно позволяет ускорить процесс состаривания эмульсии и разрушить дисперсную систему. Термоциклирование проводилось по методике, основанной на ТУ 2241-

002-431204295932-2010 эмульсия «Березит®», «Методике оценки качества эмульсии типа «Березит» и эффективности эмульгаторов, применяемых при производстве ЭВВ» и паспорте безопасности эмульсии «Березит®» РПБ № 85075531.20.46417·В[14,15].

Химический способ контролируемого разрушения эмульсии представляет собой модифицированный метод, описанный в работе [13]. Проводилось смешение с подогревом до 50 °С используемой эмульсионной матрицы с веществом деэмульгатором в необходимой пропорции и дальнейшем хранении полученной смеси до полного разрушения эмульсионной матрицы.

В отличие от работы китайских ученых [13], в представленной работе было использовано 4 самых доступных на российском рынке ПАВ являющихся потенциальными деэмульгаторами. Так же дополнительно была исследована деэмульгирующая способность изопропилового спирта, так как спирты являются хорошими растворителями органических веществ. Вещества и их характеристика представлены в таблице 1.

Вещества, приведенные в таблице 1 использовались при разных концентрациях и массовых соотношениях по отношению к используемой эмульсионной матрице. Так же исследовались различные комбинации предполагаемых деэмульгаторов. Каждый образец подвергался визуальному осмотру с фотофиксацией. Первый осмотр проводился после добавления в емкость с эмульсией деэмульгатора, повторный после смешения компонентов.

Так же осмотр проводился ежедневно в течение 7 дней в процессе хранения образцов. По результатам осмотров делался вывод о дальнейшей применимости ПАВ использованного в эксперименте.

При анализе ТУ 2241-002-431204295932-2010 эмульсия «Березит®» Технические условия, «Методики оценки качества эмульсии типа «Березит» и эффективности эмульгаторов, применяемых при производстве ЭВВ» а так же паспорта безопасности эмульсии «Березит®» РПБ № 85075531.20.46417·В от 17.12.2020 был сделан вывод о неэффективности физико-химического метода, в частности, термоциклирования в промышленных условиях.

Таблица 1. Вещества и их характеристика

Вещество	Тип	Характеристика
Катамин АБ	Катионный ПАВ	Прозрачный раствор с массовой долей вещества 51 %
ПАВ ОС-20(А)	Неионогенный ПАВ	Воскообразные чешуйки белого цвета
ПАВ ОП-10	Неионогенный ПАВ	Маслоподобная прозрачная жидкость с массовой долей вещества 80 %
ПАВ натрий лаурилсульфат (НЛС)	Анионный ПАВ	Белый порошок
Изопропиловый спирт (ИПС)	Спирт алифатического ряда	Бесцветная жидкость с массовой долей вещества 99,8 %

Данный вывод был сделан из-за длительности разрушения эмульсии (более 7 полных циклов нагрева и охлаждения, что соответствует 14 суткам) и необходимости разрушения большого количества эмульсии за раз, для чего на рынке не предусмотрено необходимого оборудования. В связи с этим работы по разработке и апробированию физико-химического способа не проводилась.

Обсуждение и результаты

По результатам проведенных работ было определено, что физико-химический метод контролируемой деструкции для решения поставленных задач не подходит. Разработанный химический метод с использованием ПАВ в качестве деэмульгатора показал себя вполне подходящим под поставленные задачи. Практически все образцы эмульсионных матриц были разрушены используемыми ПАВ.

Полученные образцы разложившейся эмульсии можно разделить на группы:

- полное разрушение эмульсионной матрицы с образованием двух несмешивающихся фаз,

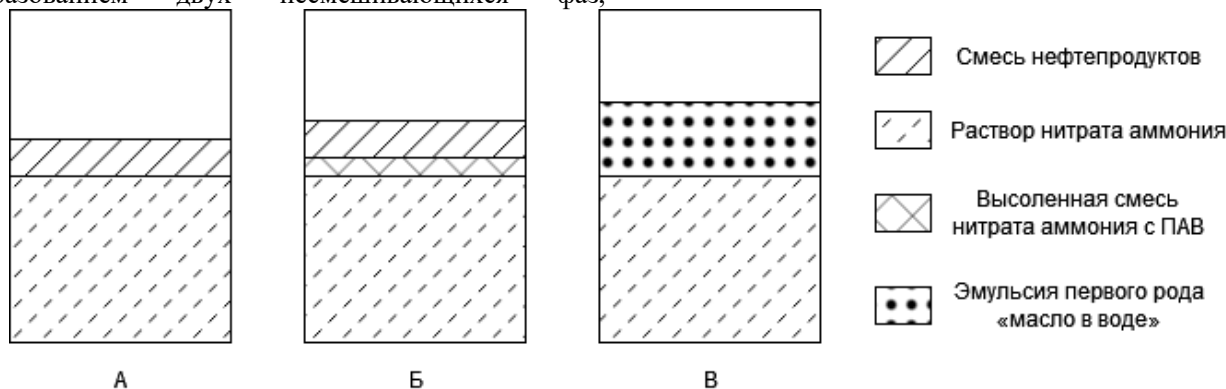


Рис. 1. Схематическое изображение образцов:

A – образцы первой группы; B – образцы второй группы; B – образцы третьей группы

В дальнейшем предстоит работа по экспериментальной разработке способа разделения и извлечения регенератов, представляющих собой раствор нитрата аммония (регенерат-1) и смесь нефтепродуктов (регенерат-2) из эмульсионной системы «Вода-в-Масле». Так же предстоит разработка метода дальнейшего использования регенератов при производстве эмульсионной основы ПЭВВ.

Заключение

Разработан физико-химический метод разрушения эмульсии типа «Березит» и дана оценка возможности применения физико-химического способа разрушения эмульсии в промышленных условиях. В лабораторных условиях был разработан химический метод разрушения некондиционной эмульсии типа «Березит». Определен список доступных ПАВ способных разрушать эмульсию типа «Березит» марки СБ1. Дана оценка способности к разрушению эмульсионной матрицы использованных ПАВ. В качестве наиболее эффективных деэмульгаторов эмульсии «Березит»

представляющих собой раствор нитрата аммония и смесь нефтепродуктов с примесями ПАВ;

- полное разрушение эмульсионной матрицы с образованием трех несмешивающихся фаз, представляющих собой раствор нитрата аммония, высоленная смесь нитрата аммония вместе с ПАВ и смесь нефтепродуктов с примесями ПАВ;

- полное разрушение первоначальной эмульсионной матрицы с образованием раствора нитрата аммония и новой стабильной эмульсией первого рода «Масло-в-Воде»;

- полное разрушение эмульсионной матрицы с образованием густой и липкой пластичной массы.

Приемлемым результатом для дальнейших работ считается получение образцов первой и второй группы. Так как они подлежат разделению на составляющие в виде раствора окислителя и смеси нефтепродуктов. В этих образцах использован изопропиловый спирт и катамин АБ соответственно. Схематическое изображение полученных образцов первого, второго и третьего вида представлены на рис. 1.

выбраны изопропиловый спирт и катамин АБ, в сравнении с другими использованными в методике ПАВ (ОС-20(А), ОП-10, натрий лаурилсульфат).

Список литературы

1. Годовой отчет «О деятельности федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2021 году»: сайт / Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. – Москва. – Обновляется в течение суток. – URL: <https://www.gosnadzor.ru> (дата обращения: 20.04.2023). – Текст : электронный.

2. Козырев С. А., Власова Е. А. Газовая вредность взрывчатых веществ, применяемых в горнодобывающей промышленности // Горная промышленность, 2021, № 5, с. 106 – 111;

3. Wang Shengli, Yang Fujun. Exploration of Disposal Method for Unqualified Products of Emulsified Ammonium Oil Explosive // Explosive Materials, 1999, № 1999(03), с. 15 – 16;

4. Шерман Филипп. Эмульсии // Ленинград.: «Химия», 1972, 449 с.

5. Wang Xuguang. Emulsion Explosives // Beijing.: Metallurgical Industry Press, 1994, 388 с.
6. Колганов Е. В., Соснин В. А. Эмульсионные промышленные взрывчатые вещества // Дзержинск.: ГосНИИ «Кристалл», 2009, 336 с.
7. Сивенков В. И., Илюхин С. В., Маслов И. Ю. Эмульсионные взрывчатые вещества и неэлектрические системы инициирования // М.: Щит-М, 2013, 320 с.
8. Дубнов Л. В., Бахареви́ч Н. С., Романов А. И. Промышленные взрывчатые вещества // М.: «Недра», 1988, 358 с.
9. Российская Федерация. Приказы Росприроднадзора. Об утверждении Федерального классификационного каталога отходов : Приказ Росприроднадзора № 242. – Текст : электронный // Официальный интернет-портал правовой информации : [сайт]. – 2017. – URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001201706130004> (дата обращения 21.04.2023)
10. Российская Федерация. Приказы Ростехнадзора. ФНП в области промышленной безопасности. Об утверждении Федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Правила безопасности при производстве, хранении и применении взрывчатых материалов промышленного назначения» : Приказ Ростехнадзора № 494. – Текст : электронный // Официальный интернет-портал правовой информации : [сайт]. – 2020. – URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202012280020> (дата обращения 21.04.2023).
11. WJ/T 9095-2018. Safety Technical Conditions for Disposal of Unqualified Emulsion Explosives and Waste Materials : стандарт оборонной промышленности КНР : введен впервые : дата введения 2018-05-08 / подготовлен Исследовательским институтом технологий безопасности артиллерийской промышленности КНР, Guizhou Jiulian Civil Explosives Development Co., Ltd., Qianjun Civil Explosives Co., Ltd., Xinjiang Xuefang (Technology) Co., Ltd., Sichuan Yahua Industrial Group Co., Ltd., Hubei Kilong Huawang Group Sp., Ltd., Hunan Jinneng Technology Co., Ltd., Shenzhen King Aoho Technology Co., Ltd., Shijiazhuang Cheggong Electromechanical Co., Ltd. – опубликован впервые : дата публикации 2018-09-01 / Бюллетень Министерства промышленности и информационных технологий КНР. – 2018. – 5 с. – Текст : непосредственный.
12. Shi Jun. Recovery and Utilization to Waste Emulsion Explosive // Chinese Journal of Explosives & Propellants, 1996, Т. 3, № 9, с. 28 – 32.
13. Shen Qingqing, Zhang Xingming, Shi Yanmin. Selection of Demulsifier and Demulsification Conditions for Waste Emulsion Explosive // Explosive Materials, 2014, Т. 43, № 4, с. 32 – 36.
14. ТУ 2241-002-431204295932-2010. Невзрывчатые компоненты эмульсионных промышленных взрывчатых веществ. Эмульсия «Березит®» : технические условия : дата введения 02.04.2018 // Федеральная служба по оборонному заказу. Всероссийский научно-исследовательский институт стандартизации оборонной продукции и технологий (ФГУП «РОСОБОРОНСТАНДАРТ»). – Москва. – 2018. – 25 с. – Текст : непосредственный.
15. Паспорт безопасности химической продукции РПБ № 85075531.20.46417·В.

УДК 614.841.45

Пасхина Д.А., Фрикель М.Д., Аносова Е.Б., Сандалов В.М.

Применение программного продукта PyroSim для оценки динамики распространения опасных факторов при использовании зонной модели пожара

Пасхина Дарья Александровна, магистр 1-го года обучения кафедры техносферной безопасности, Email: paskhina.darya@mail.ru

Фрикель Марина Дмитриевна магистр 1-го года обучения кафедры техносферной безопасности

Аносова Евгения Борисовна доцент, к.т.н., доцент кафедры техносферной безопасности

Сандалов Виталий Максимович, аспирант 1-го года обучения кафедры техносферной безопасности

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Пожарная обстановка на территории Российской Федерации указывает на необходимость постоянного развития и совершенствования средств противопожарной профилактики. За последние пять лет количество пожаров возросло в 3,3 раза, материальный ущерб от пожаров увеличился в 1,6 раза, а количество погибших в пожарах увеличилось на 6,4%. Целью данной работы является оценка динамики распространения опасных факторов пожара при помощи программы Pyrosim.

Ключевые слова: зонная модель, опасные факторы пожара, динамика, Pyrosim, полевая модель FDS.

Application of the PyroSim software product to assess the dynamics of distribution of hazardous factors using a zone model

Frikel M.D., Paskhina D.A., Anosova E.B., Sandalov V.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The fire situation on the territory of the Russian Federation indicates the need for continuous development and improvement of fire prevention means. Over the past five years, the number of fires has increased by 3.3 times, material damage from fires has increased by 1.6 times, and the number of deaths in fires has increased by 6.4%.

The purpose of this work is to evaluate the dynamics of the spread of dangerous fire factors using the Pyrosim program.

Key words: zone model, fire hazards, dynamics, Pyrosim, FDS field model.

В настоящее время в сфере противопожарной профилактики существует опыт применения численно – модельных программных комплексов, осуществляющих модельную динамику оценки развития опасных факторов пожара (ОФП), в основе которых положена фундаментальная математическая теория, разработанная к.т.н. проф. Ю.А. Кошмаровом, получившая впоследствии государственную поддержку в виде систематизированного нормативно-регуляторного документа, позволяющего, в зависимости от определённых условий моделирования применять конкретную математическую модель.

Опасные факторы пожара - явления, которые проявляются в процессе возгораний и пожаров, и носят характер опасных как для объектов возгорания, так и для людей, пребывающих на данных объектах на протяжении пожароопасной ситуации.

ОФП проявляются такими характерными факторами, как пламя и искры, тепловой поток, повышенная температура окружающей среды, повышенная концентрация токсичных продуктов горения и термического разложения, пониженная концентрация кислорода, снижение видимости в дыму[1].

Прогнозирование динамики опасных факторов пожара необходимо:

- при создании автоматических систем пожаротушения и систем сигнализации и их совершенствовании;

- при разработке рекомендаций по обеспечению безопасной эвакуации людей при пожаре;

- при оценке фактических пределов огнестойкости;
- при планировании действий боевых подразделений на пожаре (разработке оперативных планов тушения) [2].

Динамика их описывается математической теорией, предполагающая использование трёх выделенных детерминантных математических моделей: интегральная, зонная, полевая.

Интегральная модель – математическая модель, при использовании которой описывается изменение среднеобъемных параметров состояния во времени. Основной недостаток: не учитывается распределение параметров в пространстве.

Полевая модель – позволяет проводить более детальный анализ протекания пожара, не накладывает ограничений на геометрические характеристики объекта.

Зонная модель - распределение параметров пожара в пространстве в рамках использования усреднения параметров по объему. В помещении выделяется несколько зон, для каждой из которых составляется своя интегральная модель пожара. Согласно данной модели в помещении происходит формирование двух слоев: верхнего слоя продуктов горения (задымленная зона) и нижнего слоя невозмущенного воздуха (свободная зона)[1].

Зональный метод применим:

- для помещений и систем помещений простой геометрической конфигурации, линейные размеры которых соизмеримы между собой (линейные размеры помещения отличаются не более чем в 5 раз), когда размер очага пожара существенно меньше размеров помещения;
- для рабочих зон, расположенных на разных уровнях в пределах одного помещения (площадки обслуживания оборудования, внутренние этажерки и т.д.) [3].

С помощью зонных моделей рассчитываются усредненные параметры припотолочного слоя дыма и высота свободной границы (границы раздела между этим слоем и слоем чистого воздуха) в зависимости от времени. Расчет производится путем интегрирования балансовых уравнений припотолочного слоя дыма с учетом начальных условий[2].

Вопросам описания распространения опасных факторов пожара посвящено множество работ [1–4]. В статье [4] авторы сделали попытку получить экспериментальные данные, используя компактное устройство по моделированию распространения опасных факторов пожара в помещении небольшого объема. Однако, использование программных продуктов для прогноза распространения пламени, дыма и токсичных веществ в настоящий момент остается актуальным. Одним из продуктов, доступных для широкого использования, является Pyrosim.

Pyrosim – это пользовательский интерфейс для программы Fire Dynamics Simulator (FDS).

Учёные и работники противопожарных подразделений из разных стран мира используют FDS для целей моделирования динамики опасных факторов пожара (далее - ОФП). Так, например, FDS использовался для расследования ряда реальных пожаров, в первую очередь катастрофы во Всемирном торговом центре и пожара в ночном клубе Station в 2003 году.

Симулятор динамики пожара (FDS) был публично выпущен в 2000 году, и за прошедшие 20 лет он претерпел шесть основных изменений. С каждой новой редакцией появляются новые возможности и новые алгоритмы и, конечно же, новые входные

параметры. В настоящее время существует более 1000 входных параметров для FDS. Примерно половина параметров имеет числовую природу, например:

- размер сетки;
- шаг по времени;
- допуски на сходимоссть;
- другие параметры, влияющие как на скорость обработки компьютером заданной модели, так и на точность получаемых результатов.

Полевая модель FDS может предсказывать распространение дыма, температуры, угарного газа и других опасных факторов во время пожара. Результаты моделирования используются для обеспечения безопасности зданий при проектировании, определения безопасности существующих зданий, реконструкции пожаров при расследованиях, и помощи в тренировках пожарных.

Интерфейс Pyrosim позволяет интерактивно вводить исходные данные и проверять правильность исходного формата файла для FDS. Возможности:

- Импорт файлов CAD для создания сложных моделей;
- Удобные инструменты создания геометрии в 2D и 3D-режимах;
- Встроенные инструменты для параллельных расчетов;
- Гибкая система единиц измерения, позволяющая работать как в метрической, так и в английской системе;
- Инструменты для работы с несколькими сетками;
- Перевод на большое количество языков;
- Система HVAC (отопления, вентиляции и кондиционирования), встроенная в модель;
- Импорт существующих моделей FDS;
- Встроенная пост-обработка результатов.

Pyrosim поможет быстро и качественно построить сложную модель для моделирования пожара [5].

С использованием Pyrosim был выполнен расчет динамики распространения повышенной температуры, дыма и токсичных веществ в случае возникновения пожара на втором этаже корпуса ИХТ РХТУ им. Д.И. Менделеева. Графические результаты расчета приведены на рис.1-3.

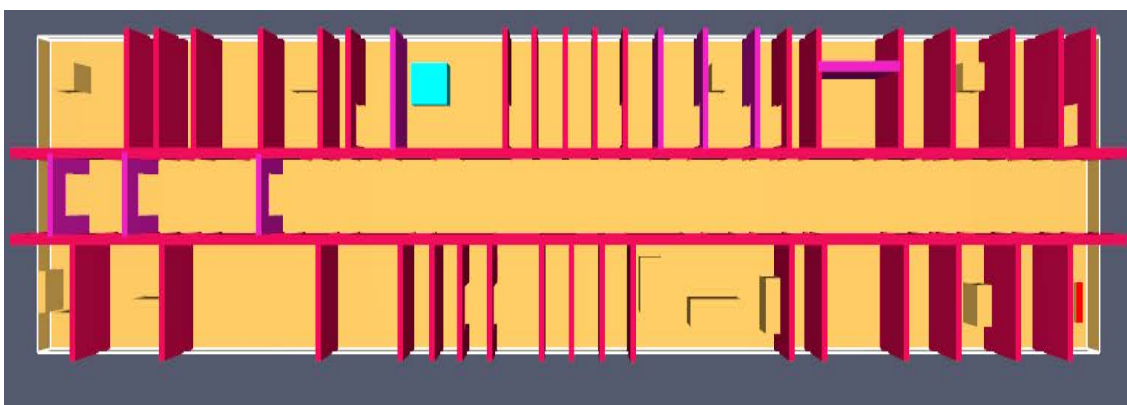


Рис.1 – Схема 2 этажа корпуса ИХТ

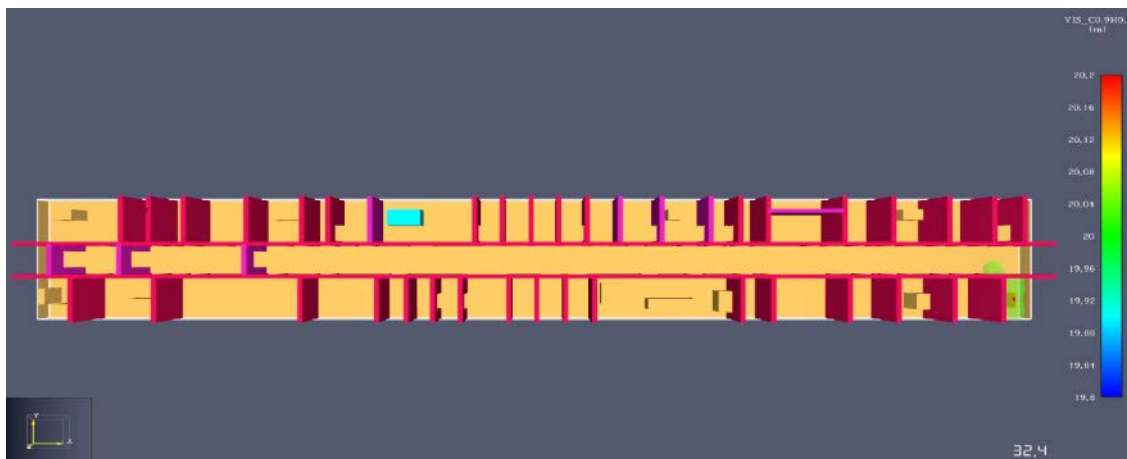


Рис.2 – Возгорание помещения корпуса ИХТ

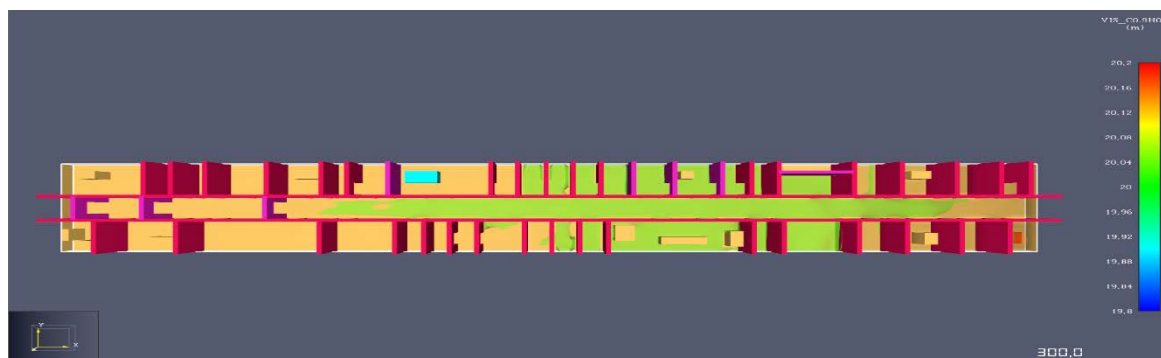


Рис.3 – Распространение дыма по корпусу ИХТ

При расчете в программе Pyrosim на рис.2 произошло возгорание в одном из помещений. В результате на рис.3 мы можем наблюдать распространение дыма по всему этажу за 300 секунд. Температура не достигает критических значений и равняется 70 С. Одним из основных токсических веществ является угарный газ.

Однако, проведенный расчет не может описать угрозы, возникающие на начальной стадии пожара.

Список литературы

1. Тимаков П.И. Обзор математических программ для расчета опасных факторов пожара при установлении очага пожара. // Санкт – Петербург, 2021. – с. 1–2.

2. Малышев Д.О., Шидловский Г.Л. Теоретические основы распространения опасных факторов пожара на объектах с массовым пребыванием людей. // Санкт – Петербург, 2021. – с. 2–6.

3. Шавлюга А.А., Таратанов Н.А. Применение компьютерного моделирования для установления обстоятельств пожара. // Ивановск, 2017. – с. 2.

4. Аносова Е.Б., Казиев М.М., Шушпанов А.Н., Литвиенко А.Г. Изучение некоторых опасных факторов начальной стадии пожара в жилых помещениях с использованием современных технических средств. // Москва, 2021.

5. FireCat // Руководство пользователя PyroSim 2023.1 // Екатеринбург, – с. 11.

УДК 662.215.5

Гаджиев Г.Г., Чаплыгин А.Е.

Чувствительность к удару нитропроизводных анизола

Гаджиев Гарун Гамзатович, доцент кафедры техносферной безопасности, gadzhiev.g.g@muctr.ru
 Чаплыгин Александр Евгеньевич, бакалавр 4-го года обучения кафедры техносферной безопасности
 ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва,
 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье изложены результаты испытаний на чувствительность к ударному воздействию по методу критических давлений паранитроанизола и динитроанизола. Показано, что оба исследуемых вещества оказались не чувствительны к ударному воздействию в условиях свободного истечения вещества. Также проводились опыты в приборе с затрудненным истечением вещества. Паранитроанизол оказался не чувствителен к ударному воздействию в стальной муфте, тогда как динитроанизол претерпевал взрывчатое превращение. В работе дано объяснение разной чувствительности динитроанизола в зависимости от условий испытания.

Ключевые слова: паранитроанизол, динитроанизол, чувствительность к удару, критические параметры инициирования, прибор с затрудненным истечением вещества.

Impact sensitivity of anisole nitro-derivatives

Gadzhiev G.G., Chaplygin A.E.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article presents the results of testing for sensitivity to impact by the method of critical pressures of paranitroanisole and dinitroanisole. It was shown that both investigated substances were not sensitive to impact under conditions of free outflow of the substance. Experiments were also carried out in a device with a difficult outflow of a substance. Paranitroanisole proved to be insensitive to impact in a steel sleeve, while dinitroanisole underwent an explosive transformation. The explanations of the different sensitivity of dinitroanisole depending on the test conditions were given in this scientific work.

Key words: paranitroanisole, dinitroanisole, impact sensitivity, critical initiation parameters, device with a difficult outflow of a substance.

Введение

С каждым годом количество используемых взрывчатых веществ (ВВ) в мире неизменно увеличивается. Определение критических параметров инициирования для всех ВВ является первостепенной задачей перед началом эксплуатации. Взрывоопасные вещества применяются в различных сферах деятельности человека, поэтому очень важно изучить их чувствительность к внешним воздействиям для обеспечения безопасных условий труда. Такие исследования позволяют внедрять эффективные мероприятия по обеспечению безопасности на крупнотоннажных производствах, где применяются взрывчатые вещества. Однако, стоит заметить, что не только вещества, относящиеся к взрывчатым, представляют опасность взрыва при механических воздействиях. В некоторых случаях наличие в молекуле даже одной нитрогруппы делает вещество способным к взрывчатому превращению и чувствительным к удару [1], при том, что используется оно как полупродукт при синтезе красителей, лекарственных препаратов или других соединений.

В данной работе представлены результаты исследования нитропроизводных анизола. Паранитроанизол (ПНАН) имеет в своей структуре одну нитрогруппу и не относится к взрывчатым веществам. Используется он для синтеза лекарственных препаратов и красителей. Динитроанизол (ДНАН) сравнительно

малочувствителен, не очень восприимчив к детонации и не обладает достаточной плотностью, поэтому его относят к взрывчатым веществам пониженной чувствительности, нежели к полноценным взрывчатым веществам. Стоит заметить, что ДНАН используется как взрывчатое вещество, заменяющее тротил, а значит необходимо более полное изучение чувствительности к механическим воздействиям. Он используется в качестве добавки в различные взрывчатые вещества для понижения их чувствительности, например такие как IMX-101, IMX-104, PAX-48, PAX-41. Эти составы применяются в различных артиллерийских установках и военном оружии [2]. При проведении испытаний по методикам ООН [3] было установлено, что ДНАН имеет экстремально низкие показатели чувствительности к удару, характеризующие его как вещество менее чувствительное чем тротил [4].

Экспериментальная часть

Испытания проводились по лабораторной методике определения чувствительности твердых взрывчатых веществ к удару – с использованием метода критических давлений (КД) [5]. В соответствии с этим методом из исходного вещества под давлением 490,33 МПа прессовались исследуемые образцы в виде дисков диаметром 10 мм с различной толщиной от 0,1 до 1,5 мм. В качестве ударного инструмента применялся вертикальный копер с грузом массой 10 кг. Высоту сбрасывания

груза мы выбрали равной 90 см. Спрессованные образцы помещались в зазор между торцами двух стальных цилиндрических роликов с муфтой из кальки (вариант испытательного прибора со свободным истечением вещества). Снаряженная роликовая сборка вместе с тензодатчиком давления на третьем ролике, соосном с двумя другими, устанавливалась в основание копра. Давление удара (сигнал 1 на осциллограммах) и сигнал о моменте возникновения вспышки в результате взрыва (2), поступающий от германиевого фото диода, регистрировались на двухканальном осциллографе PCS500 с полосой пропускания 50 МГц и далее обрабатывались на персональном компьютере.

Проведенные эксперименты показали, что при исследовании ПНАН и ДНАН по методу КД, никаких разрушений, то есть сколов, не происходило. В ходе подготовки к испытаниям неоднократно повторялась стадия прессования до 490,33 МПа. Однако

исследуемые вещества при этом вели себя не стандартно, поскольку во время прессования начинали втекать в зазор между роликами и муфтой, что иногда приводило к физическому взрыву, вероятность которого возрастала с увеличением массы навески. Такого эффекта с другими ранее исследованными соединениями замечено не было. Осциллограммы ударов по таблеткам ПНАН и ДНАН различной массы (от 5 до 150 мг) были практически идентичны и похожи на осциллограмму холостого удара. Типичный вид такой осциллограммы представлен на рис. 1 (а). На полученных осциллограммах все же присутствуют небольшие колебания вначале, но стандартного хрупкого разрушения не наблюдается. Типичный вариант хрупкого разрушения представлен на рис. 1 (б), где наблюдается два скола (разрушения) образца. Взрывчатые вещества с такими разрушениями называют хрупкоразрушающимися.

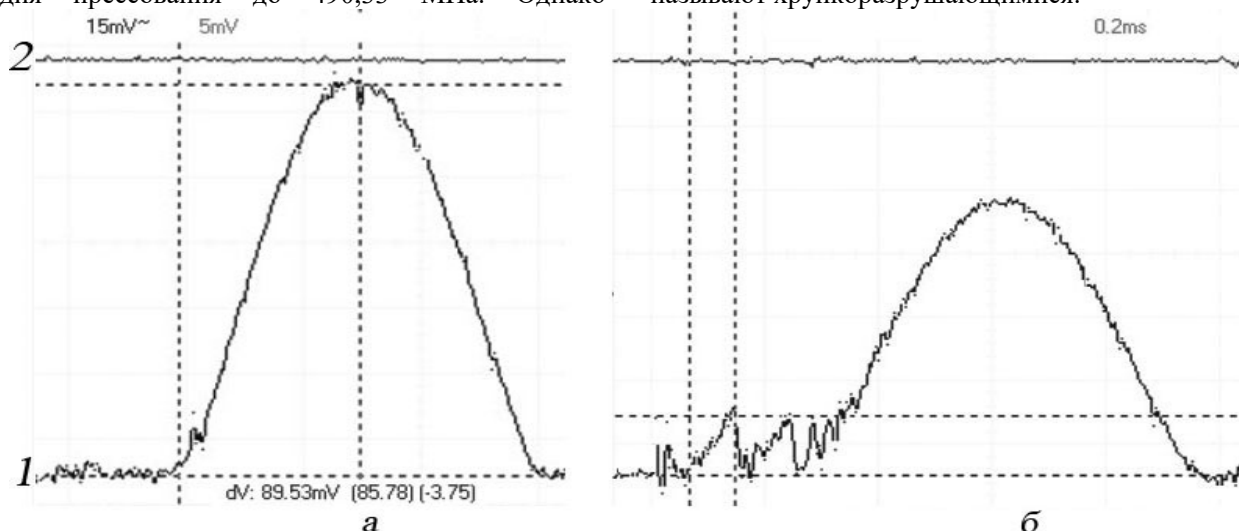


Рис. 1. Типичная осциллограммы ударов по веществу: ПНАН и ДНАН при испытании по методу КД при массе навесок 5-150 мг (а); АС с ПАП-2 (80:20) с хрупким разрушением при ударе (б)

На основании того, что исследуемые вещества вытекали с характерным хлопком из прибора при их прессовании, а также на основании отсутствия сколов на осциллограммах выдвинуто предположение о вязкотекучем характере образцов. Было принято решение исследовать данные образцы в приборе с затрудненным истечением вещества. Условия эксперимента остались прежними, однако теперь в роли муфты выступала не калька, а стальной прибор №1. Спрессованные образцы ПНАН и ДНАН так же помещались в зазор между торцами двух стальных цилиндрических роликов и производился удар.

В серии экспериментов с ПНАН в условиях затрудненного истечения вещества не было зафиксировано никаких признаков взрыва. Для сравнения был произведен удар в аналогичных условиях по теризидону, который претерпевает хрупкое разрушение. Типичные осциллограммы ударов представлены на рис. 2. Видно, что стандартные сколы теризидона, которые получались в условиях свободного истечения [6] значительно больше по сравнению со сколами на полученной осциллограмме. Касательно ПНАН сколы не

обнаруживались в условиях свободного истечения, но в условиях затрудненного проявлялись значительно. Более того очертания осциллограммы ПНАН похожи на литературные для вязкотекучих веществ [7]. Учитывая физические взрывы на стадии прессования, был сделан вывод, что исследуемое вещество является вязкотекучим.

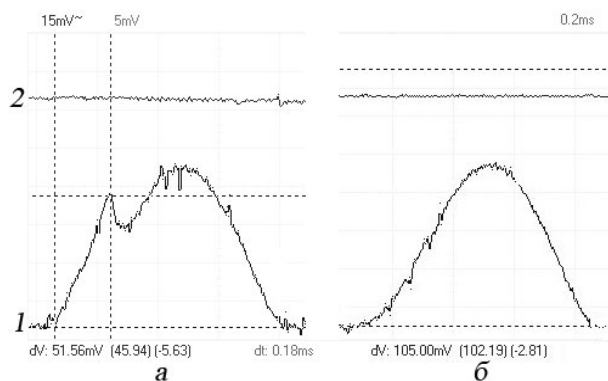


Рис. 2. Осциллограммы в приборе с затрудненным истечением вещества: ПНАН (а); теризидон (б)

Также в аналогичных условиях была проведена серия экспериментов с ДНАН, в результате которой были зафиксированы взрывы (отчетливый громкий звук, запах дыма, ожог на роликах). Типичная осциллограмма (рис. 3) также имеет сигнал с фотодиода, сигнализирующий о вспышке, несмотря на стальную муфту, за которой находилось исследуемое вещество. После извлечения роликов из прибора №1, на торцах были зафиксированы отчетливые ожоги (рис. 4).

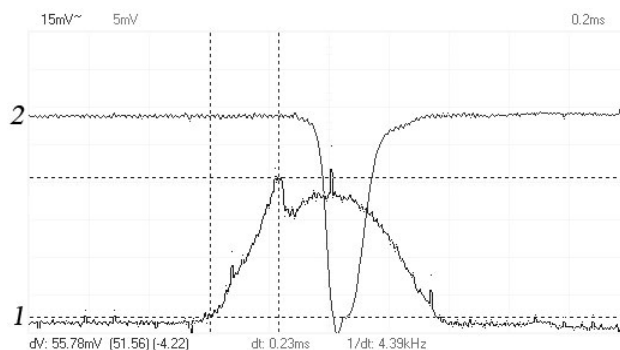


Рис. 3. Типичная осциллограмма взрыва ДНАН (70 мг) в приборе с затрудненным истечением вещества

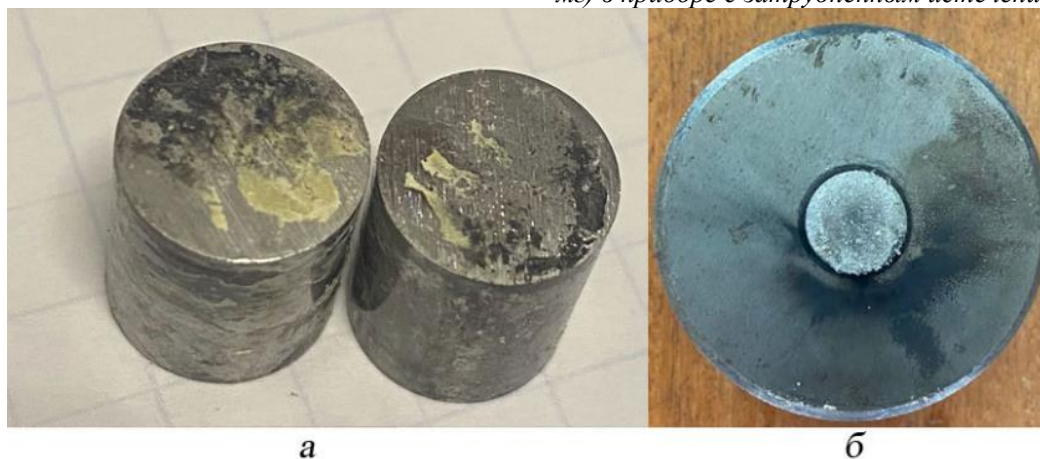


Рис. 4. Внешний вид после взрыва ДНАН в стальной муфте: обожженные ролики (а); обожженный прибор №1 (б)

Стоит отметить, что полученные осциллограммы ДНАН и ПНАН похожи между собой, что свидетельствует о схожести их поведения, а именно вязкотекучести. В отличие от испытаний в муфте из кальки при проведении испытаний ДНАН в стальной муфте сигнал фотодиода немного отстает во времени относительно резкого спада давления, что объясняется наличием необходимого времени для выхода продуктов взрыва из стальной муфты.

Заключение

В ходе исследования было определено, что исследуемые вещества ведут себя, как вязкотекучие. ПНАН не чувствителен к удару как в условиях свободного истечения вещества, так и в условиях затрудненного истечения. ДНАН взрывается в муфте с затрудненным истечением вещества, но не чувствителен в муфте, выполненной из кальки. Судя по всему, это вызвано разогревом вещества при трении в узких зазорах между роликами и муфтой. Данное свойство вещества стоит учитывать при его эксплуатации как в небольших количествах, так и в промышленных масштабах.

Авторы статьи благодарят сотрудников кафедры ХТОСА, а именно Рудакова Геннадия Федоровича, Веселову Екатерину Вячеславовну и Юдина Николая Владимировича за ценные советы, предоставленный образец и его идентификацию.

Список литературы

1. 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(177). — Т. 30. — М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. — С. 21–24.

2. Сергеев Ю., Создание за рубежом взрывчатых веществ пониженной чувствительности для оснащения артиллерийских боеприпасов // Зарубежное военное обозрение, 2019. — с. 48-51.

3. Рекомендации по перевозке опасных грузов // Нью-Йорк и Женева: Организация объединенных наций, 2009. — 454 с.

4. Дэвис Дж. Ф., Проватас А., Характеристика 2,4-динитроанизола: Ингредиент для использования в низкочувствительных составах для литья в расплав/ Дж. Ф. Дэвис, А. Проватас. — М: отдел систем вооружения. DSTO Организация оборонной науки и техники, 2006. — 40 с.

5. Дубовик А.В. Чувствительность твердых взрывчатых систем к удару. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. — 276 с.

6. Т. Х. До, Г. Г. Гаджиев, А. Я. Васин, А. Н. Шушпанов. Чувствительность к удару d-циклосерина, терезидона и их полупродукта синтеза // Современные пожаробезопасные материалы и технологии: сборник материалов V Международной научно-практической конференции. Иваново, 14 октября 2021 г. — Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России Иваново, 2021. — С. 28–33.

7. Дубовик А.В. Чувствительность к удару и детонационная способность вязкотекучих взрывчатых систем. — М.: Изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2006. — 214 с.

УДК 504.054

Чукарева А.А., Михеев Д.И.

Сравнительная оценка методик расчета выбросов загрязняющих веществ стационарными источниками добывающей промышленности

Михеев Денис Иголевиич – к.т.н., доцент кафедры техносферной безопасности, e-mail: mikheev.d.i@muctr.ru, Чукарева Анна Анатольевна – студент магистратуры 1 года обучения кафедры техносферной безопасности, e-mail: ania.tchuckarewa@yandex.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Расчетная оценка выбросов загрязняющих веществ от стационарных источников согласно действующему законодательству проводится по методикам, утвержденным Минприроды. В данной работе проведена сравнительная оценка нескольких таких методик. Полученные результаты сопоставлены с опубликованными экспериментальными данными. Выявлены и проанализированы отклонения результатов расчетных методов от экспериментальных значений. Проведены анализ и сравнение экспериментальных данных, учитывающих динамический характер изменения концентраций диоксида азота во времени после проведения взрыва, с расчетными значениями. Представлены обоснования необходимости совершенствования расчетных методов. Ключевые слова: выбросы, оксид углерода, оксиды азота, методика оценки выбросов, взрывные работы, газообразные продукты взрыва, промышленные взрывчатые вещества, загрязняющие вещества, добыча полезных ископаемых

Comparative evaluation of methods for calculating emissions of pollutants from stationary sources of the extractive industry

Chukareva A.A., Mikheev D.I.

D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The estimated assessment of emissions of pollutants from stationary sources according to the current legislation is carried out according to the methods approved by the Ministry of Natural Resources. In this paper, a comparative assessment of several such techniques is carried out. The obtained results are compared with the published experimental data. Deviations of the results of calculation methods from experimental values are revealed and analyzed. The analysis and comparison of experimental data, taking into account the dynamic nature of changes in nitrogen dioxide concentrations over time after the explosion, with the calculated values are carried out. The substantiation of the need to improve the calculation methods is presented.

Keywords: pollution, carbon monoxide, nitrogen oxides, method of estimating pollution, blasting, gaseous explosion products, industrial explosives, toxicity, pollutants, mining

Введение

Актуальность проблемы загрязнения воздуха хозяйственной деятельностью человека возрастает с каждым годом. Мониторинг состояния атмосферного воздуха в Российской Федерации демонстрирует эффективность работы по обеспечению снижения выбросов в окружающую среду практически во всех видах экономической деятельности. Государственные доклады «О состоянии и об охране

окружающей среды Российской Федерации» Минприроды России констатируют общее снижение объемов выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух от большинства стационарных источников. На рисунке 1 представлена сравнительная диаграмма объемов выбросов от основных стационарных источников за последние 3 отчетных года [1-3].

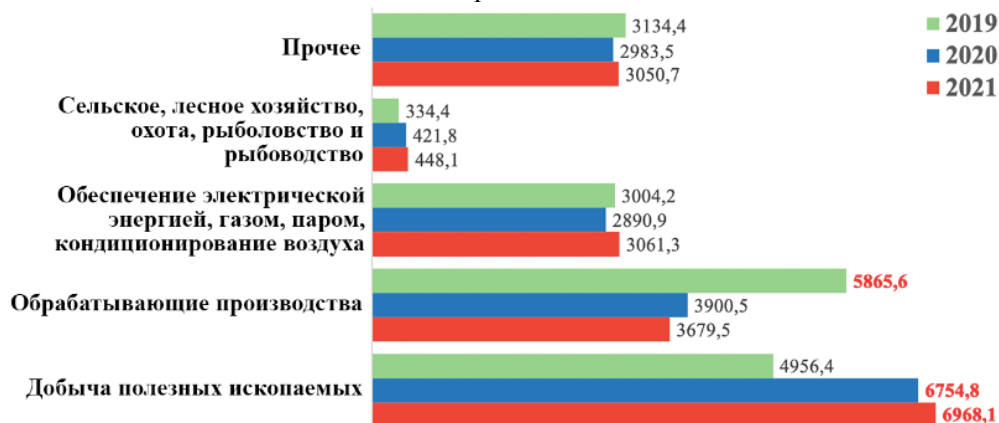


Рис. 1. Объем выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух от стационарных источников по видам экономической деятельности, тыс. т

Из общего тренда, сохраняя лидирующие позиции по количеству выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух, выделяется добыча полезных ископаемых, что относительно закономерно, поскольку в отличие от остальных видов экономической деятельности перспективы снижения выбросов путем улавливания на данном этапе развития техники и технологии значительно ниже или вовсе не реализуемы.

Согласно постановлению Правительства Российской Федерации для расчета объемов выбросов загрязняющихся веществ в атмосферный воздух от стационарных источников могут быть использованы только методики, включенные в перечень Минприроды РФ. На апрель 2023 года в перечне представлено 120 методик, 20 из которых допущены для расчета выбросов в добывающей промышленности, из них 11 методик направлены на учет выбросов загрязняющих веществ, преимущественно образующихся при проведении

взрывных работ – оксиды азота, оксид углерода, взвешенные вещества и, в ряде методик, иные соединения [4].

Основная часть

В ходе работы проведен сравнительный анализ результатов расчетов выбросов по нескольким представленным в перечне Минприроды методикам [5-9] из числа находящихся в свободном доступе с результатами нескольких экспериментальных исследований для ряда промышленных взрывчатых составов. Основные сведения о методиках представлены в таблице 1.

Сопоставление результатов расчета по методикам, рассмотренным выше, с экспериментальными данными [10] по газообразным продуктам взрыва представлено в таблице 2. Оценку выбросов по методике М3 провести не удалось в связи с отсутствием в методике пояснений о переменной в основной формуле.

Таблица 1 Рассмотренные методики расчета выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух стационарными источниками в добывающей отрасли

№	№ по перечню	Наименование методики	Перечень вредных (загрязняющих) веществ, показатели выбросов которых рассчитываются по данной Методике расчета
M1	55	Методические указания по расчету неорганизованных выбросов пыли и вредных газов в атмосферу при взрывных работах на карьерах горнохимических предприятий. Люберцы, 1987	Оксид углерода Пыль Оксиды азота
M2	56	Методика расчета вредных выбросов (сбросов) для комплекса оборудования открытых горных работ (на основе удельных показателей). Люберцы, 1999	Пыль, Оксид углерода, Оксиды азота, Углеводороды
M3	58	Методика расчета выделений (выбросов) загрязняющих веществ при взрывании порэмита на карьерах комбината «Урал-асбест». Асбест, 1997	Взвешенные вещества Оксид углерода Оксиды азота
M4	59	Методические указания по расчету выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от неорганизованных источников для предприятий НПО «Якуталмаз». Мирный, 1993	Оксид углерода, Сернистый ангидрид, Двуокись азота и иные загрязняющие вещества, указанные в методике
M5	110	Методические указания по определению количественного состава вредных продуктов, образующихся при взрыве и горении. Дзержинск, 2005	Диоксид азота, Оксид углерода Сажа, Диоксид серы Взвешенные вещества

Таблица 2 Результаты расчета выбросов CO, NO_x, NO₂ по методикам M1, M2, M4, M5 в сравнение с экспериментальными данными

Наименование ВВ	Удельная выделение загрязняющего вещества при взрыве 1 кг взрывчатого вещества, (г/кг)									
	Экспериментальные данные		Расчет по M1		Расчет по M2		Расчет по M4		Расчет по M5	
	CO	NO _x	CO	NO _x	CO	NO _x	CO	NO _x	CO	NO ₂
Аммонит 6ЖВ	4,3	4,9	12,5	2,6	-	-	12,5	2,6	7,3	17,1
Граммонит 79/21	41,1	8,3	12,5	2,6	16,2	5,7	12,5	2,6	7,3	17,1
Граммонит 30/70	49,2	11,9	17,5	1,6	-	-	17,5	1,6	62,3	2,9
Игданит 5,5% ДТ	33,1	6,4	11,3	2,9	16,0	9,8	11,3	2,9	0,5	38,8
Гранулит УП-1А	34,7	6,6	11,3	2,9	37,5	11,0	11,3	2,9	6,7	17,9
Гранулит Д-5	35,7	6,6	11,3	2,9	-	-	11,3	2,9	7,8	23,8
Гранулит АС-4	11,0	11,5	11,3	2,9	-	-	11,3	2,9	5,9	20,0
Гранулит АС-8	9,2	10,9	11,3	2,9	-	-	11,3	2,9	3,4	24,0
Порэммит	20,7	1,9	11,3	2,9	5,9	2,0	11,3	2,9	7,3	1,8

Применяемые в методиках подходы к обоснованию алгоритма расчета основываются на результатах прямых экспериментальных исследований выбросов или расчетных моделях на основе лабораторных исследований газообразных продуктов взрывных процессов. Отклонения результатов расчета от экспериментальных значений в обоих случаях имеют достаточно широкий диапазон. Медианные значения отклонений для всех методик с учетом всех рассмотренных взрывчатых веществ представлены на рисунке 2. Следует отметить, что использованные данные экспериментальных значений не указывают в какой момент времени после взрыва проводится анализ состава, что представляется важным с учетом выраженной динамики изменения концентраций оксидов азота во времени в ходе взаимодействия с кислородом воздуха и парами воды.

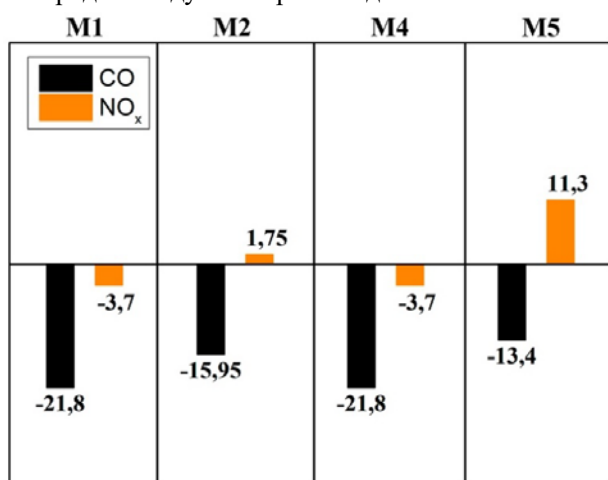


Рис. 2. Медианные значения отклонений результатов расчетов по методикам M1, M2, M4, M5 от экспериментальных значений, г/кг_{вв}

Медианные значения отклонений результатов расчетов по методикам от экспериментальных данных показывают преимущественно расхождение в части монооксида углерода, занижение значений составляет в среднем 18,2 г/кг_{вв}. Отклонения значений в части оксидов азота напротив являются незначительными и составляют порядка 5,1 г/кг_{вв}. Однако, сравнение значений выбросов CO и NO_x, полученных экспериментально [10] и рассчитанных по методикам вызывают сомнения, в связи с динамическим характером изменения концентраций оксидов азота [11,12], что ставит под сомнение полноту учета выброса.

Согласно сведениям об изменении содержания вредных газов в зависимости от времени отбора пробы после взрыва [11,12], с увеличением времени,

Таблица 3. Результаты расчета выбросов оксидов азота по методикам M1, M2, M4, M5 в сравнение с экспериментальными данными с учетом динамического изменения концентраций

ПВВ	Удельные концентрации диоксида азота, г/кг _{вв}							
	Экспериментальные				Расчетные по методикам			
	0-20 мин	20-40 мин	40-60 мин	100-120 мин	M1	M2	M4	M5
Аммонит №6ЖВ	11,41	4,10	3,30	2,07	2,60	-	2,60	17,13
Граммонит	23,45	12,64	10,69	6,27	2,60	5,73	2,60	17,13
Игданит (5,5% ДТ)	18,48	10,06	8,42	3,50*	2,93	9,80	2,93	38,8

*Значение получено линейной экстраполяцией

прошедшего после образования продуктов взрыва до момента отбора газовой пробы, происходит выраженное изменение содержания оксидов азота и менее значительное для монооксида углерода. Автор исследования [11] объясняет это реакцией газов с водой, как находящейся в воздухе изначально, так и образованной в результате взрывчатого превращения, а также сорбцией на поверхностях, в результате чего наблюдается образование азотной кислоты, что в совокупности с использованным фотометрическим методом анализа с реактивом Грисса приводит к фиксации снижения концентрации оксидов азота. Авторы исследования [12] напротив регистрируют рост концентрации диоксида азота. Причиной подобного результата может быть применяемый авторами метод электрохимического газоанализа, который в зависимости от используемых принципов получения аналитического сигнала может фиксировать содержание диоксида азота в пробе через образование нитрат-аниона или провоцировать разложение молекул азотной кислоты, что в отличие от фотометрического метода с реактивом Грисса, не позволяет однозначно различить в газовой фазе свободный диоксид азота от азотной кислоты, образованной в ходе сорбции NO₂ водой. Исходя из вышеуказанного, отбор газов с целью оценки выбросов целесообразно проводить с учетом образования азотной кислоты как дополнительного загрязняющего вещества.

Сопоставление результатов расчета по методикам, рассмотренным выше, с экспериментальными данными [11,12] по газообразным продуктам взрыва с учетом динамического изменения концентраций представлено в таблице 3.

Результаты экспериментальных исследований и динамический характер преобразования оксидов азота в целом указывают на высокую важность учета времени отбора проб для анализа. При детальном рассмотрении данных наблюдается сходимость экспериментально полученных концентраций и рассчитанных значений только после достижения 60-120 минутных интервалов времени с момента проведения взрыва, что связано с опорными эмпирическими данными, используемые в рассматриваемых методиках. Значительные расхождения результатов расчета по методике M5 с экспериментальными данными вероятнее всего также связаны с используемыми эмпирическими значениями этой методики, однако в отличие от других методик, вероятно, в данном случае прямо или опосредованно учитывается динамический характер концентраций оксидов азота и его преобразований.

Проведенное сравнение результатов расчетов по методикам определения количественного состава выбросов с экспериментальными данными указывают на игнорирование рядом методик естественных преобразований диоксида азота после выброса, в частности сорбции водой с образованием азотной кислоты, что ведет к учету только не сорбированной части оксидов азота, и как следствие некорректной оценке выброса.

Заключение

Большинство рассмотренных методик не учитывает преобразование и сорбцию NO₂, искажая таким образом фактический ущерб. Исходя из экспериментальных наблюдений следует предпринимать корректировку методов расчета для повышения их точности путем использования эмпирических данных, учитывающих динамику преобразований оксидов азота, либо учетом азотной кислоты в качестве дополнительного загрязняющего компонента продуктов взрыва.

Список литературы

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2021 году» [Электронный ресурс]// Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации [Официальный сайт] //Режим доступа: URL: <http://www.mnr.gov.ru/> (дата обращения 12.05.2023)
2. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2020 году» [Электронный ресурс]// Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации [Официальный сайт] //Режим доступа: URL: <http://www.mnr.gov.ru/> (дата обращения 12.05.2023)
3. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2019 году» [Электронный ресурс]// Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации [Официальный сайт] //Режим доступа: URL: <http://www.mnr.gov.ru/> (дата обращения 12.05.2023)

4. Перечень методик расчета выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух стационарными источниками [Электронный ресурс]// Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации [Официальный сайт] 2021//Режим доступа: URL: <http://www.mnr.gov.ru/> (дата обращения 27.05.2023)

5. Ильин В.П., Смирнов С.П., Кожевников В.Г., Смирнов А.С. Методика Федерального Государственного Унитарного предприятия "Государственный научно-исследовательский институт "Кристалл": Дзержинск, 2005

6. Павлов В.П., Гольденштейн Л.А., Гуревич Ю.Д. Методические указания ГУП "ГИГХС" по расчету неорганизованных выбросов пыли и вредных газов в атмосферу при взрывных работах на карьерах горнохимических предприятий: Люберцы, 1987

7. Национальный научный центр горного производства институт горного дела им. А.А. Скочинского Методика расчета вредных выбросов для комплекса оборудования открытых горных работ: Люберцы, 1999

8. Методика расчета выделений (выбросов) загрязняющих веществ при взрывании порэмита на карьерах комбината «Урал-асбест». Асбест, 1997

9. Методические указания по расчету выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от неорганизованных источников для предприятий НПО «Якуталмаз». Мирный, 1993

10. Доманов В.П., Варнаков Ю.В., Батраков Д.Н., Плешаков К.А., Варнаков К.Ю. Исследования газовой вредности взрывчатых веществ, предназначенных для формирования скважинных зарядов // Вестник. - 2012. - №2. - С. 51-57

11. Варнаков Ю.В. Разработка методов оценки безопасности и эффективности взрывчатых веществ для открытых горных работ: автореферат кандидата технических наук: 05.26.01. Кемерово, 2000 – 113 с.

12. Persson G., Persson P.A. Estimation of Toxic Fume Characteristics of Explosives from Steel Tube Blasting // Propellants and Explosives. - 1980. - №5. - С. 75-78.

УДК 614.835

Шинкарев Н.А., Шушпанов А.Н., Аносова Е.Б.

Оценка энергии активации процесса термолитиза на примере анионного красителя

Шинкарев Никита Андреевич – бакалавр 4-го года обучения кафедры Техносферной безопасности
 Шушпанов Александр Николаевич – канд. техн. наук, доцент кафедры Техносферной безопасности, e-mail: shushpanov.a.n@muctr.ru

Аносова Евгения Борисовна – доцент, канд. техн. наук, доцент кафедры Техносферной безопасности
 ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В ходе термического анализа при скорости 10 К/мин в атмосфере воздуха для образца красителя Совелан (кислотно-коричневый 355) установлена относительная термостойкость образца (разложение начинается не ранее 406 °С), обнаружена потеря массы от исходной в 24,7 %, и из результатов эксперимента по методу Горювица вычислена энергия активации, составившая 87,7 кДж/моль.

Ключевые слова: азокрасители, термоанализ, термолитиз, энергия активации

Evaluation of anionic dye thermolysis activation energy

Shinkarev N.A., Shushpanov A.N., Anosova E.B.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

During thermal analysis at a speed of 10 K/min in the air atmosphere for a sample of Sovelan dye (acid brown 355), the relative temperature resistance of the sample was established (decomposition begins no earlier than 306 °С), a mass loss of 24.7% from the initial one was detected, and the activation energy of 87.7 kJ/mol was calculated from the results of the experiment using the Horowitz method.

Keywords: azo dyes, thermal analysis, thermolysis, activation energy

Азокрасители являются важным классом органических соединений. Они широко применяются в текстильном, пищевом и фармацевтическом производстве, а также в иных областях промышленности. Многие из азокрасителей представляют опасность с точки зрения пожаровзрывоопасности. Это зачастую обусловлено наличием в структуре молекулы так называемых эксплозифорных групп, таких как нитро-, нитрозо-, перокси-, гидрокси-, перокси-групп ($-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$, $-\text{O}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{O}-\text{H}$), а также и азогруппы ($-\text{N}=\text{N}-$) [1]. При термическом воздействии на вещества содержащие такие группы может произойти разрыв определенных связей в молекуле и высвобождение энергии. В исследовании [2] говорится о том, что основными продуктами горения таких веществ будут углекислый газ (CO_2), вода (H_2O), азот (N_2) и кислород (O_2), а также возможно образование монооксида азота (NO), угарного газа (CO) и водорода (H_2).

Проведение термического анализа и получение кинетических параметров начального этапа процесса термического разложения азокрасителей потенциально может быть использовано во многих областях:

- предотвращение аварий на производствах – знание критических температурных режимов проведения технологических процессов и безопасный подход к их осуществлению;
- очистка выбросов предприятий от азокрасителей и подобных им химических соединений – для проектирования систем термической очистки необходимо, в частности, знать температуру разложения вещества;
- определение сроков годности продукции и т. д.

Объектом настоящего исследования является краситель кислотно-коричневый 355 или «Совелан», представляющий собой порошкообразное вещество темно-коричневого цвета с молярной массой 951 г/моль. Эмпирическая формула имеет вид $\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{CrN}_8\text{Na}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$, структурная формула представлена на рис. 1.

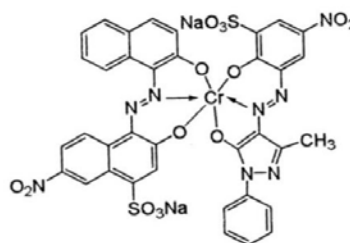


Рис. 1 Структурная формула Совелана (стрелками показаны донорно-акцепторные связи)

Совелан применяется в текстильной и кожевенной промышленности, для окраса тканей и кожи, а также может использоваться в качестве пищевой добавки. В текстильной промышленности он может использоваться для окраски шерсти, хлопка и шелка, при этом выступая как основной краситель, так и в сочетании с другими для создания необходимого оттенка. В кожевенной промышленности Совелан используется для окраски как натуральной, так и искусственной кожи.

Структура вещества была подтверждена методом ИК-спектроскопии в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 FT-IR. Расшифровка проводилась на основе данных справочников [3,4] и работ [5,6]. ИК-спектры вещества приведены на рис. 2. Результаты расшифровки представлены в таблице 1.

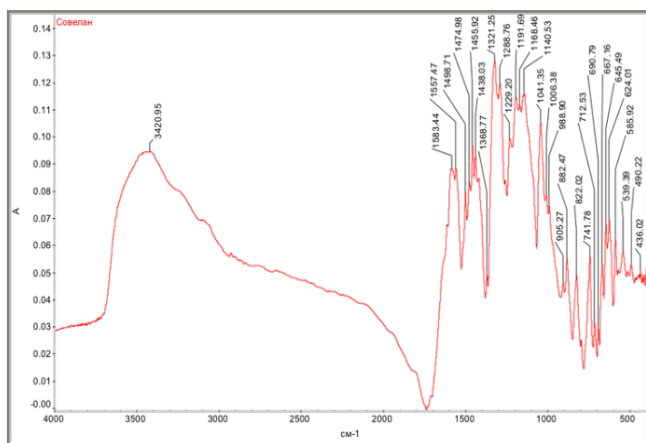


Рис. 2. ИК-спектры Совелана

Таблица 3 Результаты ИК-спектроскопии Совелана

Функциональная часть молекулы	Справочные данные, см ⁻¹	Фактические данные, см ⁻¹
RR'C=CR''H	850–790	822
–CH ₃	1385–1370	1369
Ag–N=N–Ag	1440–1410	1438
–NO ₂	1560–1500	1558
Сульфонатная группа	1210–1150	1169
C–N=N–C	1585–1580	1584
Гетероатомный азот	1325	1322
C=C	1558	1558
C [≡] C в ароматике (деформационные колебания)	1140	1140
M–O	670	667

Оценка термического воздействия на образец азокрасителя проводилась на кафедре Пожарной безопасности Академии гражданской защиты МЧС России синхронным термическим анализом (TG-STA) на приборе NETZSCH STA 449 Jupiter при скорости нагрева 10 К/мин в окисляющей атмосфере (воздух). Исследовался кондиционированный образец массой 3,5 мг. Результаты анализа представлены на рис. 3.

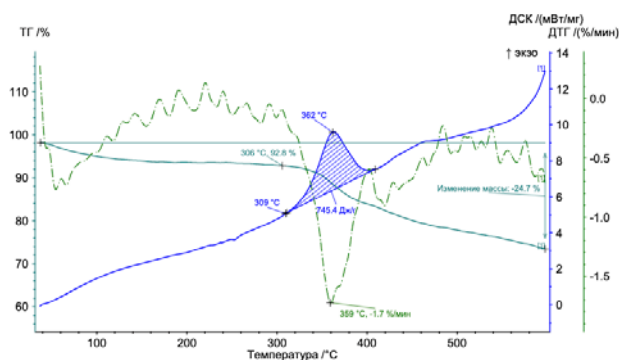


Рис. 3 TG-STA кривые Совелана, скорость нагрева 10 К/мин, атмосфера: воздух

Термический анализ показал относительную термостойкость соединения, поскольку процесс разложения, сопровождающийся экзотермическим эффектом, начинается не ранее 306 °С (если опираться на кривую TG), или не ранее 309 °С (согласно кривой DSC). Образец содержит порядка 7 % воды кристаллизации. Уменьшение массы в ходе данного процесса составило 24,7 % от исходной.

Энергия активации термического разложения определялись при помощи метода Горювица [7] и составила 87,7 кДж/моль. Соответствующее построение в координатах Аррениуса представлено на рис. 4.

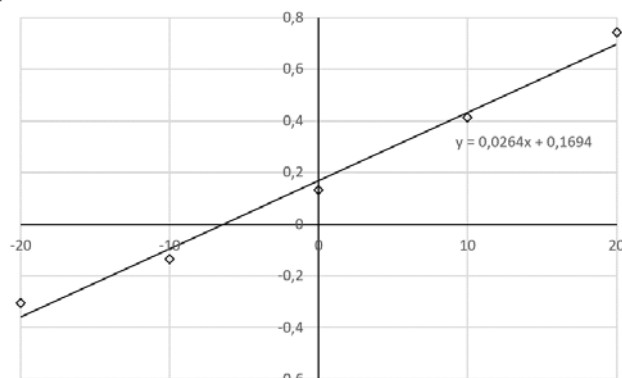


Рис. 4. Построение в координатах Аррениуса для акта термоллиза Совелана

Предстоит работа над получением оставшихся компонентов “кинетического триплета” и подтверждение полученных данных иными расчетными методами.

Список литературы

1. Васин А.Я., Гаджиев Г.Г., Райкова В.М., Аносова Е.Б., Шушпанов А.Н. О взрывоопасности некоторых органических соединений с эксплозифорными группами // Химическая промышленность сегодня 2015, № 12, с. 50-55.
2. Васин А.Я., Райкова В.М. О влиянии химического строения органических веществ на взрывоопасность пылей //Пожаровзрывобезопасность, 2007, том 16, № 1, с. 14-18.
3. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы – Москва: МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии, 2012.-55 с.
4. Зуев В.В. Применение ИК спектроскопии на предприятиях ТЭК: Учебно-методическое пособие. — СПб: Университет ИТМО, 2020. – 61 с.
5. M.E. Radulescu-Grad, S.G. Muntean, A. Todea, O. Verdes and A. Andeescu, Synthesis and Characterization of New Metal Complex Dye // Chemical Bulletin of “Politehnica” University of Timisoara, Volume 60(74), 2 (2015) 37-40
6. S. Papik, N. Koprivanac, Z. Grabaric, D. Parac-Osterman, Metal Complex Dyes of Nickel with Schiff Bases, Dyes and Pigments 25 (1994) 229-240
7. Horowitz H.H. A New Analysis of Thermogravimetric Traces / Horowitz H.H., Metzger G. // Analytical Chemistry – 1963. – Т. 35 – No 10 – С.1464–1468.

УДК 615.011: 544.43

Махалова Д.М., Миловидов П.Д., Васин А.Я.

О механизме термического разложения субстанции лекарственного препарата терафтал

Махалова Дарья Михайловна – бакалавр 4-го года обучения кафедры техносферной безопасности. makhalovadarya_2000@mail.ru.

Миловидов Павел Дмитриевич – аспирант 1-го года обучения кафедры техносферной безопасности.

Васин Алексей Яковлевич – доктор технических наук, профессор кафедры техносферной безопасности.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрен термический анализ субстанции лекарственного препарата терафтал, представителя специально синтезированных комплексных соединений кобальта для каталитической терапии злокачественных новообразований.

Методом Киссинджера определены параметры уравнения Аррениуса первичного акта термического распада вещества – энергия активации E (142,8 кДж/моль или 34,1 ккал/моль) и предэкспоненциальный множитель $\lg A$ (8,0). Сделан вывод о термической стабильности вещества, высказано предположение о протекании первичной стадии термоллиза.

Ключевые слова: терафтал, термический анализ, энергия активации, тепловой эффект

About the mechanism of thermal decomposition of the thereftal drug substance

Makhalova D.M.¹, Milovidov P.D.¹, Vasin A.Y.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the thermal analysis of the drug substance teraphthal, a representative of specially synthesized complex cobalt compounds for catalytic therapy of malignant neoplasms.

By Kissinger's method the parameters of the Arrhenius equation of the primary act of thermal decomposition of a substance - activation energy E (142,8 kJ/mol or 34,1 kcal/mol) and the pre-exponential multiplier $\log A$ (8,0) have been determined. It is concluded that the substance is thermally stable and the primary stage of thermolysis is suggested.

Keywords: teraphthal, thermal analysis, activation energy, thermal effect

Введение

В процессе производства лекарственных препаратов следует уделять особое внимание созданию безопасных с точки зрения пожаровзрывобезопасности условий труда. Везде, где человек занимается какой-либо деятельностью, в том числе в химической, газовой, нефтеперерабатывающей и других сферах, присутствуют опасные вещества, которые могут вызвать возгорание или взрыв. Фармацевтическая индустрия также не стоит на месте и ежегодно появляются новые препараты, требующие тщательного изучения их пожаровзрывоопасных свойств из-за возможного риска возгорания или взрыва.

В настоящее время многие лекарственные препараты выпускаются в форме порошков, которые на разных этапах производства, таких как измельчение или сушка, могут иметь серьезную опасность из-за повышенной возможности возникновения пожаров и взрывов. Одним из ключевых шагов в обеспечении безопасности на производстве является оценка возможной пожаровзрывоопасности веществ и материалов. Информация о пожаровзрывоопасности веществ и материалов используется для определения безопасных режимов ведения технологических процессов и классификации помещений по взрывопожарной и пожарной опасности [1].

Целью данного исследования является изучение и установление механизма термического разложения

терафтала (натриевой соли 4,5-октакарбокситаллоцианина кобальта). Терафтал представляет собой лекарственный препарат, являющийся представителем новой группы соединений в терапии злокачественных новообразований. Данный комплекс замещенного фталлоцианина в сочетании с биогенными восстановителями оказывает хороший противоопухолевый эффект [2]. Представляет собой порошок темно-синего цвета без запаха, умеренно растворим в воде. Эмпирическая формула: $C_{40}H_{10}O_{16}N_8Na_8Co$. Молекулярная масса: 1101 г/моль. В данной статье представлены кинетические параметры процесса термического разложения, высказано предположение о протекании первичной стадии термоллиза.

Экспериментальная часть

Основные показатели пожаровзрывоопасности терафтала опубликованы в работе [3]. Было высказано предположение, что вещество является горючим, а его аэрозоль пожаровзрывобезопасна, подтверждено химическое строение, а также рассчитана теплота сгорания. В работе приведена дериватограмма и ее подробное описание. Терафтал оказался достаточно термостойким веществом. При нагревании до 160 °С наблюдается потеря массы порядка 12 %, обусловленная видимо удалением влаги и легколетучих примесей. Далее без особых изменений происходит этап нагрева до 410 °С. При этой температуре начинается заметное ускорение

потери массы, которое сопровождается сильным экзотермическим эффектом. Скачок потери массы составляет при этом 12 %. Сразу после первого экзoeffекта, при 450 °С, начинается второй, менее ярко выраженный экзoeffект, который сопровождается потерей массы около 9 %. Третий ярко выраженный экзoeffект начинается при 570 °С, сопровождается потерей массы 24 % и обуславливается, видимо, тлением или самовоспламенением образца. Наличие двух первых экзoeffектов указывает на двухступенчатый процесс термического разложения вещества.

В настоящей статье для подробного изучения механизма термического разложения был использован метод ИК-спектроскопии [4]. Анализировались продукты термообработки терафтала. Оценка химического строения продуктов разложения при различной его степени разложения позволила выявить, какая химическая связь разорвется первой при его термическом разложении. Аналогичный подход был использован при изучении механизма термического разложения теризидона и Д-цикосерина в работе [5]. Характерные полосы поглощения чистого вещества представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Идентификация результатов ИК-спектров терафтала

Группа / связь	Волновые числа из литературных источников, см ⁻¹	Волновые числа экспериментальные, см ⁻¹	Ссылки на литературные источники
Пироллы	ν , ~ 1565	1560	6
Ароматические кольца	ν , 1525—1475, 1465-1440	1448	6
-C=C- (аром.)	ν , 1600-1440	1448	6
-C=N- (цикл.)	ν , 1580 ± 30	1560	7
-C-C- (изоиндол)	ν , 1424, 1340	1425, 1343	7,8
-C-N- (изоиндол)	ν , 1305 δ , 1150	1309 1145	7,8
-C-H- (аром.)	δ , 1085, 770-735	1093, 759,752	8
-C-O (карбоксил-анион)	ν , ~ 1390	1379	6
Металл-лиганд	ν , 910	903	7,8

(примечания: ν – валентные, δ – деформационные)

Термолиз образцов проводили на установке ОТП (ГОСТ 12.1.044-89). Термообработку проводили в разных временных интервалах при температурах, представленных в таблице 2, с целью получения различной потери массы. Температуры пробоподготовки специально выбирались ниже температур начала экзотермического разложения, полученных из данных ТГ-ДТА – чтобы не допустить быстрого достижения образцом чрезмерно высоких степеней распада.

Таблица 2 - Условия термообработки терафтала

№ опыта	Температура испытания, °С	Время воздействия, мин	Потеря массы, %
1	200	15	12,5
2	400	20	23,6
3	400	45	28,8
4	400	90	36,6
5	450	60	41,5

Сравнение ИК-спектров чистого терафтала и термообработанного при 200 °С с потерей массы 12,5 % показали полное совпадение полос поглощения, это говорит о том, что первоначальная потеря массы образца обусловлена испарением воды и легколетучих примесей. Результаты ИК-спектроскопии терафтала приведены на Рис. 1.

При изучении спектрограмм видно, что в термообработанных образцах с потерей массы от 23 до 41 % практически исчезает полоса поглощения [-

C-N-] (1309 см⁻¹) в изоиндольном фрагменте молекулы. Полученные данные указывают на протекание первичной стадии термолиза по схеме разрыва связи [-C-N-] в изоиндольном фрагменте молекулы.

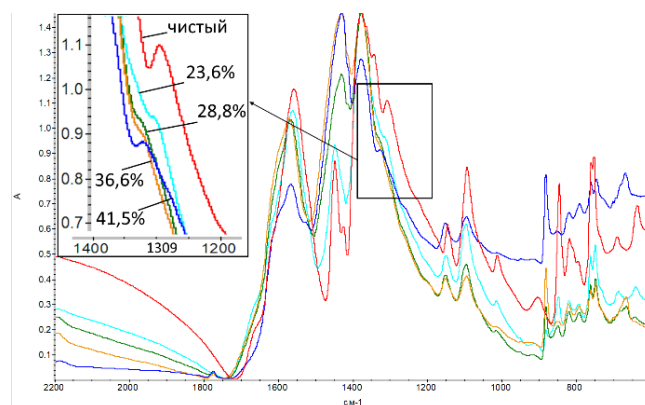


Рис. 1. Комбинация ИК-спектров терафтала, диапазон 2200 – 600 см⁻¹ (потери массы: 23,6; 28,8; 36,6; 41,5 %; чистый)

Для определения кинетических параметров начальной стадии термического разложения, а также для более подробного изучения механизма термического разложения терафтала исследовали с помощью метода ДСК при скоростях нагрева 2,5; 5; 10; 15 °С/мин в окислительной атмосфере (воздух) и при скорости нагрева 10 °С/мин в атмосфере азота (Рис.2.).

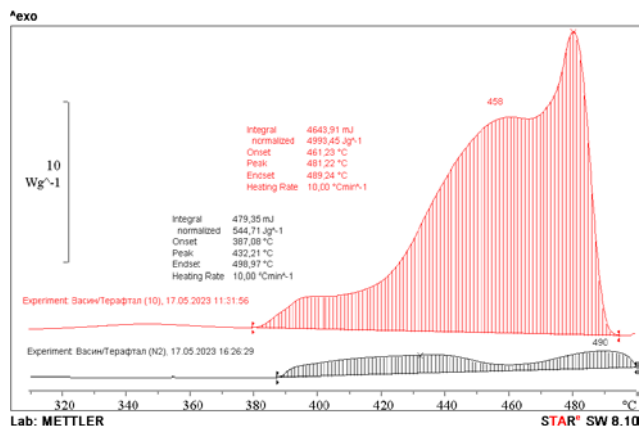


Рис. 2. ДСК-кривые нагрева терафтала со скоростью нагрева 10 °С/мин (воздух и азот)

Процесс термического разложения на воздухе и в инертной среде начинается при температуре порядка 380 °С. В инертной среде величина теплового эффекта составляет 545 Дж/г, обусловленный только распадом вещества. Тепловой эффект в атмосфере

воздуха намного выше и равен 4993 Дж/г. Это объясняется одновременным процессом разложения вещества и окислением его продуктов разложения, что выделяет дополнительную энергию. Благодаря опыту в инертной среде мы видим, что первоначально идет процесс термического разложения, затем процесс термоокисления.

По полученным ДСК-кривым для первых экзоэффектов было рассчитано значение энергии активации при помощи метода Киссинджера. С помощью этого метода мы можем установить связь между скоростью нагрева и температурой максимума экзоэффекта. График Аррениуса представляет собой логарифмическую зависимость скорости нагрева от обратной температуры максимума экзоэффекта [9]. На основании данных, приведенных в таблице 3, полученных с помощью ДСК-кривых, были получены значения энергии активации (142,8 кДж/моль или 34,1 ккал/моль) и предэкспоненциального множителя ($\lg A = 8,0$). Установлено, что вещество является термически стабильным.

Таблица 3 - Данные, необходимые для определения кинетических параметров для терафтала

φ , °С/мин	φ , К/с	T_{\max} , К	$1/T_{\max}$, К ⁻¹	$\ln(\varphi/T_{\max}^2)$
2,5	0,0417	692	0,00145	-16,257
5	0,0833	709	0,00141	-15,613
10	0,1667	731	0,00137	-14,981
15	0,2500	740	0,00135	-14,600

Для вторых экзоэффектов также были получены значения максимумов температуры и рассчитаны энергия активации (194,2 кДж/моль или 46,4 ккал/моль) и предэкспоненциальный множитель ($\lg A = 12,5$).

Заключение

По полученным экспериментальным и расчетным значениям было выяснено, что натриевая соль 4,5-октакарбокситфаллоцианина кобальта является термически стабильным веществом, его процесс термического разложения протекает экзотермически в две стадии. Температура начала экзотермического разложения терафтала составляет 355 °С. Для каждой стадии были получены параметры уравнения Аррениуса ($E_{a1} = 142,8$ кДж/моль и $\lg A_1 = 8,0$; $E_{a2} = 194,2$ кДж/моль и $\lg A_2 = 12,5$). С помощью ИК-спектров продуктов термической обработки установлено, что первичной стадией термического распада терафтала является разрыв связи $[-C-N-]$ в изоиндольном фрагменте молекулы.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева за быстрый и качественный анализ представленного образца.

Список литературы

1. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. // Горение и свойства горючих веществ. – Изд. 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1981. – 272 с.
2. Сидорова Т.А., Вагида М.С., Каляя О.Л., Герасимова Г.К. Роль катализатора в защите опухолевых клеток от окислительного стресса, индуцированного

бинарной каталитической системой "Терафтал + Аскорбиновая кислота" // Клиническая онкогематология. Фундаментальные исследования и клиническая практика. – 2014. – №3. – Т.7. – с. 282-289.

3. Батонова Д.М., Тимофеева В.А., Васин А.Я., Шушпанов А.Н., Гаджиев Г.Г. Оценка пожаровзрывоопасных свойств лекарственного препарата терафтал // V МНПК молодых ученых по проблемам техносферной безопасности. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. – с. 111-115.

4. Беллами Л., Инфракрасные спектры сложных молекул, пер. с англ. – М., 1963. – 590 с.

5. Васин А.Я., До Тхань Хынг, Акинин Н.И., Гаджиев Г.Г., Шушпанов А.Н. О механизме термического разложения D-циклосерина и теризидона // Безопасность труда в промышленности. — 2022. — № 1. — С. 20–26. DOI: 10.24000/0409-2961-2022-1-20-26.

6. Тарасевич Б.Н., ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. // МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии, М., 2015. – 55 с.

7. Devendra V., Rajalaxmi D. Role of coordinated metal ions on the orientation of phthalocyanine based coatings. // Spectrochimica Acta Part A, 2008, pp.1180-1186.

8. Seoudi R., El-Bahy G. S., El Sayed Z. A. FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes. // Journal of Molecular Structure 753, 2005, pp. 119-126.

9. Kissinger H.E., Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. // Anal. Chem., 1957, pp. 1702–1706

УДК 622.2 614.83

Райкова В.М., Акинин Н.И.

К 90-летию со дня рождения Бориса Николаевича Кондрикова

Райкова Влада Мирославовна – доцент, канд. техн. наук, доцент кафедры техносферной безопасности, e-mail: raikova.v.m@muctr.ru;

Акинин Николай Иванович – профессор, докт. техн. наук, заведующий кафедрой техносферной безопасности инженерного химико-технологического факультета.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Статья посвящена научной деятельности профессора, доктора технических наук Б.Н. Кондрикова. Дана краткая характеристика направлений научных исследований и тематики публикаций. Основное внимание уделяется работам Б.Н. Кондрикова, связанным с безопасностью производства и применением энергетических материалов: взрывы в результате пожара при производстве взрывчатых веществ и оценка уровня взрывоопасности нитромасс в производстве нитросоединений.

Ключевые слова: теория горения и взрыва, пожар, взрывоопасность, безопасность, энергетические материалы.

To the 90th anniversary of Boris Nikolaevich Kondrikov

Raikova V.M., Akinin N.I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The article is devoted to the scientific activity of Professor, Doctor of Technical Sciences B.N. Kondrikov. A brief description of the directions of scientific research and the topics of publications is given. The main attention is paid to the works of B.N. Kondrikov related to the safety of production and use of energetic materials: explosions as a result of fire in the production of explosives and assessment of the level of explosion hazard of nitromass in the production of nitro compounds.

Keywords: combustion and explosion theory, fire, explosion hazard, safety, energetic materials

23 февраля 1923 года исполнилось 90 лет со дня рождения выдающегося ученого РХТУ им. Д.И. Менделеева, профессора Бориса Николаевича Кондрикова (рис 1).



Рис. 1. Профессор Б.Н. Кондриков в своем рабочем кабинете (фотография 2003 г.)

Борис Николаевич поступил в МХТИ им. Д.И. Менделеева в 1950 году, и все последующие годы его жизни были связаны с этим вузом. В 1955 г. он с отличием защитил дипломную работу на кафедре технологии взрывчатых веществ на инженерном химико-технологическом факультете (ИХТ) и был оставлен в аспирантуре. Темой его кандидатской диссертации было изучение механизма термического распада полинитритов. В 1973 году он защитил докторскую диссертацию, и в 1976 г. ему было

присвоено звание профессора по кафедре химии и технологии органических соединений азота. В 1996 г. на ИХТ факультете была создана кафедра надежности и безопасности технологических процессов (НБТП) и Б.Н. Кондриков стал ее первым заведующим. Борис Николаевич ушел из жизни 18 июля 2004 г. на 71 году.

Его учителем и научным руководителем был заведующий кафедрой взрывчатых веществ, профессор К.К. Андреев (1905-1964 г.г). Борис Николаевич с глубоким уважением относился к своему учителю и высоко ценил его научные достижения. После смерти К.К. Андреева в 1964 году он был одним из организаторов Андреевских Чтений, которые проходили ежегодно в мае месяце. В рамках этой конференции выступали не только сотрудники и аспиранты ИХТ факультета, но и ученые из других академических и отраслевых институтов.

В своих воспоминаниях [1] Борис Николаевич отмечал, что область научных интересов К.К. Андреева была чрезвычайно обширна. «Он почти никогда не оставлял направлений, которыми ему приходилось заниматься, с течением времени включая в сферу своих интересов все новые и новые проблемы. Характерной особенностью стиля работы Константина Константиновича был учет всех возможных аспектов вопроса, рассмотрение его с самых различных точек зрения.»

Б.Н. Кондриков, также как и его учитель, преподавал студентам теорию горения и взрыва и занимался научными исследованиями в этой области. Основные направления этих исследований – кинетика термического распада, кинетика и термодинамика

процессов горения и детонации. Кроме того, он много уделял внимания вопросам обеспечения эффективности и безопасности производства и применения энергетических материалов.

По результатам его исследований опубликовано более 300 научных работ и получено около 60 авторских свидетельств СССР и патентов РФ. Работа проводилась совместно с большой группой учеников

– около сорока аспирантов и более пятидесяти дипломников, из которых трое – В.Э. Анников, Г.Д. Козак и В.М. Райкова, были его сотрудниками в течение 30-40 лет. В описании своих научных достижений [1] Борис Николаевич привел фамилии всех своих учеников, которые с ним работали. В Таблице 1 представлены темы научных статей Б.Н. Кондрикова.

Таблица 1. Темы научных статей Б.Н. Кондрикова

1	Термический распад	11	Низкоскоростная детонация
2	Горение инициирующих взрывчатых веществ	12	Теория детонации
3	Температура вспышки взрывчатых веществ	13	Спиновая детонация
4	Зажигание	14	Пористый алюмотол
5	Чувствительность к механическим воздействиям	15	Детонация промышленных взрывчатых веществ
6	Устойчивое горение, Ландау-эффект	16	Детонация водонаполненных взрывчатых веществ
7	Устойчивое горение взрывчатых веществ и порохов	17	Горение полимеров
8	Конвективное горение	18	Безопасность
9	Переход горение в детонацию	19	Прочее
10	Детонация жидких взрывчатых веществ		

В рамках одной небольшой статьи невозможно представить все научные достижения, полученные Б.Н. Кондриковым с сотрудниками и учениками. Краткое описание результатов исследований, составленное самим автором, приведено в книге [1]. В настоящей статье основное внимание уделяется работам Б.Н. Кондрикова, связанным с производством и применением энергетических материалов.

В первую очередь – создание и внедрение водосодержащих взрывчатых составов (ВСВС). Эта работа была начата в 1971 году и проводилась в течении 30 лет совместно с Владимиром Эдуардовичем Анниковым [2, 3]. Были разработаны и последовательно внедрены в производство четыре группы взрывчатых систем: акваналы, аквамины, гелпоры и экзотермические смеси для электрогидровзрывания. Научная сторона проблемы включала четыре основных направления: обеспечение детонационной способности систем, содержащих до 30% воды, разработка научных основ технологии производства этих систем и снаряжения ими изделий, разработка технологии использования полученных изделий при сейсморазведке, обработке металлов взрывом и электрогидровзрывании, и обеспечение безопасности технологических процессов производства ВСВС, их хранения и применения.

Следует отметить, что после смерти Бориса Николаевича исследования составов ВСВС были продолжены В.Э. Анниковым при активном участии заведующего кафедрой техносферной безопасности, профессора Н.И. Акинина. Были подготовлены и защищены три диссертации на соискание степени кандидата технических наук, опубликованы десятки статей, получены патенты РФ на изобретение.

Б.Н. Кондриков много времени уделял изучению причин аварий и техногенных катастроф в производстве энергетических материалов. Он принимал участие в расследовании аварий как эксперт прокуратуры СССР и в составе отраслевых комиссий в Арзамасе, Чапаевске, Дзержинске, Шостке, Табошаре, Кемерово, Павлограде, Туле, Асбесте, Томске, на шахтах Караганды и Донбасса.

На основании огромного опыта им была написан обзор «Взрывы в результате пожара при производстве взрывчатых веществ» [1], в котором анализируются причины взрыва при пожаре, в результате длительного воздействием горения на значительные количества взрывчатого материала. Дано подробное описание нескольких наиболее типичных случаев взрыва, возникшего в результате воспламенения и горения больших масс веществ. Сделано ряд важных выводов. Во-первых, на начальной стадии пожара горение взрывчатого вещества, ввиду его неустойчивости, может быть легко подавлено с помощью быстродействующих автоматических средств пожаротушения. Во-вторых, показано, что стадия бурного горения не подлежит пожаротушению. Тушение развившегося пожара водой способствует переходу горения во взрыв и детонацию. И, наконец, определены пути, которые могут привести к возникновению взрыва, переходу горения в детонацию при пожаре.

В 80-е гг. прошлого века в связи со взрывами в трубопроводах и перегонах между аппаратами технологических ниток производства взрывчатых веществ были проведены исследования перехода горения в детонацию (ПГД) в трубах. Первые опыты выполняли в стеклянных трубках диаметром около 10 мм. Была разработана теория и получен критерий ПГД для этих условий [4]. Опыты в стальных трубах диаметром до 1 м проводились на полигоне ДНИХТИ

(ныне АО "ГосНИИ "Кристалл"). Результаты полигонных испытаний подтвердили правильность теории и критерия ПГД [5]. Полученные данные были использованы для анализа причин взрывы гексогена и октогена при транспортировке в Арзамасе и на станции Свердловск-товарная в 1988 г.

Другим очень важным достижением в области безопасности производства энергетических материалов было детальное изучение уровня взрывоопасности нитромасс в производстве нитросоединений [6-9]. Оно было начато в связи с рядом крупных взрывов в производстве тротила и гексогена. Направления исследований представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Направления исследований взрывоопасности смесей динитротолуола и тринитротолуола с азотной и серной кислотами.

1	Исследование кинетики нитрования и окисления динитротолуола в условиях саморазогрева
2	Изучение макрокинетики разложения растворов три- и динитротолуолов в серной кислоте при температуре выше 200 °С.
3	Построение математической модели выхода из-под контроля процесса нитрования динитротолуола.
4	Исследование детонации растворов тринитротолуола в серной кислоте и олеуме.
5	Обобщение полученных данных. Определение условий выхода из-под контроля процесса нитрования динитротолуола на производстве.

Основной задачей исследований был расчет границ опасных зон в технологическом процессе. На базе полученных кинетических данных была построена «диаграмма безопасности» технологического процесса нитрования динитротолуола до тротила (рис.2), дающая полную картину совокупности технологических параметров: температуры в нитраторе (T_n), концентраций серной кислоты (S), азотной кислоты (C_N) и динитротолуола (C_D), определяющих выход технологического процесса из-под контроля. Границы опасных зон обозначены кривыми 1-3 на рис.2. Область выше линии является опасной зоной процесса. Точки на рис.2 соответствуют измерениям, сделанным на заводах в ходе нормального производственного процесса получения тротила. При времени сепарации 10 мин близость условий обычного процесса к опасному режиму вполне очевидна.

При изучении детонационной способности смесей тротила с серной кислотой [8, 9] было обнаружено, что кислота, в отличие от общепринятой точки зрения, не только не является инертным компонентом, но по существу определяет уровень опасности смеси. Увеличение концентрации серной кислоты и замена ее на олеум приводит к резкому уменьшению критического диаметра детонации более, чем в 30 раз: от 60 мм для расплавленного тротила до 2 мм для раствора тротила в олеуме концентрацией 108%.

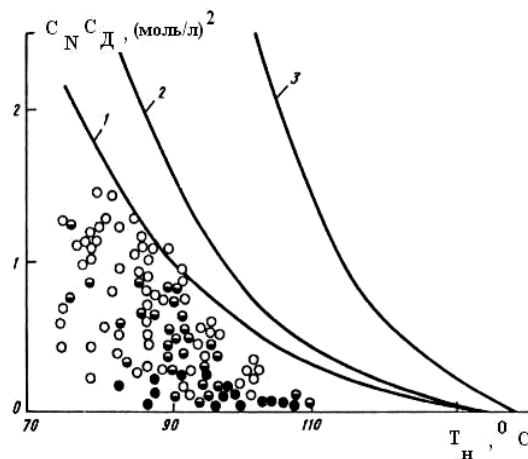


Рис.2. Диаграмма, описывающая опасность процесса нитрования ДНТ: T_n – температура в реакторе. Кривые – расчетные произведения концентраций $C_N C_D$, необходимые для достижения $T=140$ °С в сепараторе: 1 – $S=100\%$, 10 мин; 2 – $S=96\%$, 10 мин; 3 – $S=100\%$, 30 с. Точки – результаты измерений в ходе нормального технологического процесса.

В заключении следует отметить активную международную научную деятельность профессора Б.Н. Кондрикова. В 1969-70 гг. он был командирован на три месяца в Combustion Research Laboratory Принстонского университета (США). Несмотря на небольшой срок стажировки ему удалось выполнить интересную работу «Воспламенение и газификация баллистического пороха под действием излучения CO_2 -лазера». Опыт, полученный в лаборатории Мартина Саммерфилда, одного из пионеров в исследованиях ракетных двигателей и горения, оказал существенное влияние на дальнейшую научную судьбу Бориса Никлаевича. Следующая поездка в США состоялась только 1993 году.

Б.Н. Кондриков читал лекции по курсам, связанных с теорией горения и взрыва, в Югославии, Китае, Германии, США, принимал участие в международных конференциях, сделал на них суммарно около 30 докладов и сообщений в период 1993-2004 г.г. Он был членом международной редколлегии журнала "Propellants, explosives and pyrotechnics", входил в организационные комитеты международных Конференций 2000-2002 гг. в Стресе, Поццуоли и Леричи (Италия), являлся экспертом научного фонда Министерства образования Италии.

Одно из последних выступлений Б.Н. Кондрикова состоялось в 2003 году на 9-й Международной конференции «Новые энергетические материалы» в Италии. В своем докладе «Надежность и безопасность новых энергетических материалов», который опубликован в сборнике трудов конференции [9], он рассказал не только о своих работах, но и вкладе ученых РХТУ им. Д.И. Менделеева в решение данной проблемы.

В 2024 году будет 20 лет со дня смерти Б.Н. Кондрикова. За этот срок много изменилось в стране,

в науке и в нашем Университете. Тем не менее все, кто работал с Борис Николаевичем, или учился у него вспоминают о нем с большой благодарностью.

Список литературы

1. Кондрикoв Б.Н. Технологическая безопасность на стыке веков. Сборник статей. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006 – 112.
2. Annikov V.E., Kondrikov B.N. Detonation and sensitivity characteristics of water-filled compositions containing high explosives and propellants, //Proceedings of the Russia-USA Scientific Exchange Workshop “Utilization of Propellants and Explosives in Slurry Explosives”, April 24-25, 1997, Socorro, NM 87801 USA, 12 pp.
3. Annikov V.E., Kondrikov B.N., Kazakov A.T. Research and development of new explosive sources of seismic waves for geophysical investigations. //Proc. 11th Int. Detonation Symposium, Snowmass, Colorado, August 31-September 4, 1998, Bookcomp, Ampersand, 2000, pp. 236-241.
4. Кондрикoв Б.Н., Карпов А.С. Переход горения в детонацию зарядов с продольным цилиндрическим каналом//ФГВ – 1992.– Т. 28, № 3 – С. 58-65.
5. Кондрикoв Б.Н., Рябикин Ю.Д., Смирнов С.П., Чекалина Л.К., Алымова Я.В. Переход горения в детонацию слоя порошкообразного ВВ в трубах больших размеров//ФГВ – 1992.– Т. 28. № 5. С. 66-71.
6. Райкова В.М., Кондрикoв Б.Н. Исследование технологической безопасности нитрования динитротолуола с помощью математического моделирования // Химическая промышленность. – 1996. – №10. –С.53–58.
7. Raikova V.M., Kondrikov B.N. Mathematical modeling of the most hazardous situations at TNT production.// Energetic materials – technology, manufacturing and processing. Proc. 27th Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, FRG, 25-28 June, 1996, 105-1 – 14.
8. Kondrikov B.N., Kozak G.D., Raikova V.M. Sulfuric acid influence on polynitrocompounds slow decomposition and detonation reactions.// Energetic materials – technology, manufacturing and processing. Proc. 27th Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, FRG, 25-28 June, 1996, 72-1 – 72-14.
9. Kondrikov B.N. Reliability and safety of novel energetic materials.// Proceedings of the 9-IWCP “Novel energetic materials and applications” Leric La Spezia, Italia. 14-18 Sept. 2003, pp.03-1-03-18.

УДК 622.235

Калякин С.А., Лабинский К.Н., Купенко И.В., Грицаенко А.Ю., Пирогов С.О., Головченко Е.А.

Исследование электромагнитного излучения радикалов в зоне воспламенения гибридных смесей воздуха, метана и угольной пыли

Калякин Станислав Александрович – д.т.н., профессор, профессор кафедры «Строительство зданий, подземных сооружений и геомеханика»,
yglenit@gmail.com, ivk1978@mail.ru;

Лабинский Константин Николаевич – д.т.н., доцент, начальник Управления науки и инноваций;

Купенко Иван Владимирович – к.т.н., доцент, доцент кафедры «Строительство зданий, подземных сооружений и геомеханика»;

Грицаенко Антон Юрьевич – ведущий инженер кафедры «Строительство зданий, подземных сооружений и геомеханика»;

Пирогов Сергей Олегович – аспирант 1-го года обучения,

ФГБОУ ВО «Донецкий национальный технический университет», 283001, Российская Федерация, Донецкая Народная Республика, г.о. Донецкий, г. Донецк, ул. Артема, д. 58.

Головченко Евгений Александрович – к.т.н., начальник научно-исследовательского отдела процессов самовозгорания веществ и материалов,

ФГКУ «НИИ «Респиратор» МЧС России», 283044, Российская Федерация, Донецкая Народная Республика, г.о. Донецкий, г. Донецк, ул. Артема, д. 157.

В статье обоснована актуальность и проведен анализ результатов известных исследований некоторых физических признаков взрыва ВВ для оценки их предохранительных свойств. Обоснована целесообразность оценки предохранительных свойств ВВ по инфракрасному излучению радикалов, образующихся в процессе возбуждения гибридных смесей воздуха, метана и угольной пыли продуктами взрыва ВВ.

Ключевые слова: воспламенение, метан, угольная пыль, метано-воздушная смесь, пылевоздушная смесь, радикал, цепная реакция окисления метана, электромагнитное излучение, взрывчатые вещества, предохранительные свойства взрывчатых веществ.

Studying the electromagnetic radiation of radicals in the ignition zone of hybrid mixtures of air, methane and coal dust

Kalyakin S.A., Labinskiy K.N., Kupenko I.V., Gritsaenko A.Y., Pirogov S.O., Golovchenko E.A.

Donetsk National Technical University, Donetsk, Donetsk People's Republic, Russian Federation.

Research Institute Respirator, Donetsk, Donetsk People's Republic, Russian Federation.

The article substantiates the relevance and analyzes the results of well-known studies of some physical signs of explosive to assess safety properties of explosive material. The expediency of assessing the protective properties of explosives by the infrared radiation of radicals, formed during the excitation of hybrid mixtures of air, methane and coal dust by explosive explosion products is substantiated.

Keywords: methane, coal dust, methane-air mixture, dust-air mixture, radical, chain reaction of methane oxidation, electromagnetic radiation, explosives, safety properties of explosives.

Введение

Взрывные работы в угольных шахтах являются во многих случаях незаменимым средством разрушения горных пород и механизации добычи угля. Однако, применение их связано с определенной опасностью, особенно в забоях, где могут иметь место взрывоопасные концентрации метана и угольной пыли в рудничной атмосфере. В этих условиях взрывные работы ведутся с использованием предохранительных взрывчатых веществ (ВВ), которые обладают пониженной способностью воспламенять метано-воздушную или пылевоздушную смеси. Применение предохранительных ВВ при ведении взрывных работ в шахтах, опасных по газу и пыли, хотя и позволяет в значительной степени уменьшить вероятность воспламенения метано-воздушной и пылевоздушной смесей, но все же не позволяет свести ее к нулю. Поэтому повышение предохранительных свойств ВВ, применяемых в угольных шахтах, но без

значительного снижения их энергетических характеристик является актуальной задачей, от решения которой зависит безопасность и эффективность взрывных работ. Количественная оценка стандартными методами испытаний предохранительных свойств ВВ, предназначенных для взрывных работ в угольных шахтах, опасных по газу и пыли, представляет большие трудности и требует значительных затрат всевозможных средств и времени.

В то же время, в связи с постоянным изменением условий взрывных работ, возникает производственная необходимость сравнения не только предохранительных свойств ВВ разных классов, но и различных ВВ одного и того же класса. Как показала практика, использование статистических (стандартных) методов сравнения между собой предохранительных свойств различных ВВ, относящихся к одному классу, успеха не имело. Это обусловлено прежде всего изменчивостью ряда

факторов: температуры и влажности воздуха, содержания метана в смеси для испытаний, других параметров, которые трудно выдержать постоянными. По этой причине родилась идея использования при оценке предохранительных свойств ВВ некоторых физических признаков взрыва, характеризующих испытуемое ВВ.

Анализ результатов исследований физических признаков взрыва ВВ для оценки их предохранительных свойств

В ряде работ сотрудников института МакНИИ [1-4] на основании изучения некоторых физических процессов, протекающих при взрыве, исследовались возможности создания принципиально новых методов, позволяющих дать более полную и надежную оценку предохранительных свойств ВВ.

В частности, показано, что температура продуктов взрыва, температурный импульс, степень ионизации, тепловое излучение при взрыве зарядов ВВ в воздухе не могут использоваться для оценки предохранительных свойств ВВ. В то же время, на основании результатов изучения процесса возбуждения реакций окисления метана при взрыве зарядов ВВ в метано-воздушной смеси установлено, что температура возбужденной среды определяется предохранительными свойствами ВВ и может служить критерием их оценки. Кроме того, доказано, что характер возбуждения и воспламенения метано-воздушной смеси взрывами открытых зарядов ВВ определяется, в основном, энергией, выделяющейся в детонационной волне, а в случае взрывания зарядов ВВ в канале mortarы определяющую роль играет уже каталитическое действие продуктов ВВ на указанный выше процесс.

Помимо этого, были проведены исследования возможности оценки воспламеняющей способности ВВ по физическим признакам взрыва, в рамках которых изучалось влияние кислородного баланса, структуры ВВ, условий взрывания на процесс возбуждения и воспламенения метано-воздушной смеси. При этом были получены следующие результаты.

При взрывании открытых зарядов в метано-воздушной смеси с концентрацией выше стехиометрической кислородный баланс ВВ практически не оказывал влияния на степень возбуждения метано-воздушной смеси предохранительных свойств ВВ.

При взрывании зарядов в канале mortarы сдвиг кислородного баланса ВВ в сторону недостатка кислорода уменьшал степень возбуждения метано-воздушной смеси и благоприятно отражался на предохранительных свойствах ВВ, когда концентрация смеси была выше стехиометрической.

При замене в аммоните части порошкообразной аммиачной селитры на гранулированную, возбуждение метано-воздушной смеси при взрыве открытых зарядов было тем меньшим, чем большая часть аммиачной селитры заменялась на гранулированную.

Особое внимание уделялось исследованиям возможности оценки предохранительных свойств ВВ по инфракрасному излучению возбужденной метано-воздушной смеси. Результаты этих исследований показали, что при взрывании открытых зарядов ВВ, а также зарядов ВВ в канале mortarы, данное излучение характеризует степень возбуждения в метано-воздушной смеси реакций окисления метана, а потому его величина, как и температура возбужденной метано-воздушной смеси, может служить надежной характеристикой предохранительных свойств ВВ.

В дальнейшем это направление исследований получило развитие благодаря работам В.М. Расторгуева [5]. Исследования инфракрасного излучения продуктов взрыва проводились с модельными составами с заданным спектром предохранительными свойств. Модельные составы представляли собой тройную смесь с различным содержанием тротила, аммиачной селитры и поваренной соли, но были построены по одному и тому же принципу. В качестве исходных веществ использовались аммонит 6ЖВ и поваренная соль, которые брались в определенных соотношениях и смешивались в барабане. Изменение предохранительных свойств составов достигалось тем, что в аммонит 6ЖВ за счет уменьшения содержания основных компонентов вводилось определенное количество поваренной соли. При этом соотношение аммиачной селитры и тротила в составах оставалось постоянным и равным 4:1. Увеличение содержания поваренной соли в составах приводило к повышению предохранительных свойств, т.е. к понижению их воспламеняющей способности. В соответствии со схемой проведения опытов заряд массой 0,2 кг вертикально подвешивался в центре взрывной камеры опытного штрека, а фотодиод, при помощи которого производилась регистрация интенсивности излучения возбужденной метано-воздушной смеси, ввинчивался в отверстие в днище штрека.

Наиболее важные результаты, полученные В.М. Расторгуевым, состоят в следующем.

Установлена прямая связь между воспламеняющей способностью ВВ и интенсивностью инфракрасного излучения их продуктов взрыва. При этом основными характеристиками, влияющими на этот процесс, являются температура продуктов взрыва (теплота взрыва ВВ), а также ингибирующее действие предохранительных добавок, включенных в состав ВВ (галоидов щелочных металлов).

Связь между воспламеняющей способностью ВВ и интенсивностью инфракрасного излучения их продуктов взрыва наиболее тесно реализуется при взрыве открытых зарядов ВВ в том случае, когда взрыв заряда производится в метано-воздушной смеси с содержанием метана от 6% до 9%, и отсутствует, когда взрыв производится в воздухе.

При взрыве зарядов ВВ в канале mortarы связь между воспламеняющей способностью ВВ и

интенсивностью инфракрасного излучения установлена не только для случая, когда продукты взрыва ВВ расширяются в метано-воздушной смеси, но и для случая, когда продукты взрыва ВВ расширяются в воздухе.

Показано, что при изменении условий взрывания зарядов ВВ интенсивность инфракрасного излучения изменяется также, как и воспламеняющая способность ВВ.

В ходе проведенного исследования инфракрасного излучения продуктов взрыва ВВ на основе аммонита 6ЖВ с различными инертными добавками было установлено, что интенсивность излучения была в 1,5...2 раза выше при взрыве составов с инертными добавками, которые не являлись ингибиторами реакции окисления метана.

Также следует отметить, что предложенный параметр оценки предохранительных свойств ВВ весьма чувствителен к их изменению и позволяет разграничить по воспламеняющей способности ВВ, относящиеся не только к разным классам по предохранительности, но и даже в пределах одного класса.

Вместе с тем, в настоящее время не менее актуальными являются и задачи борьбы со взрывами газа и угольной пыли на угольных шахтах. Поэтому важную роль в новых способах борьбы с этими негативными проявлениями горного производства может сыграть способ оценки взрывоопасной среды по электромагнитному излучению радикалов О, Н, ОН, СН₃, и других более сложных радикалов в зоне химической реакции окисления метана и угольной пыли кислородом воздуха в начальной стадии воспламенения. Особое значение это имеет для исследования электромагнитного излучения при воспламенении гибридных смесей воздуха, метана и угольной пыли, которые, как показал выше приведенный анализ, не были исследованы в полной мере. На сегодня нет достоверных данных о воспламенении таких смесей и оценки предохранительных свойств ВВ при взрывных работах в данных средах, наиболее характерных для угольных шахт, опасных по газу, взрывам угольной пыли и внезапным выбросам.

Заключение

Результаты проведенного анализа позволили сформулировать основные задачи дальнейших научных исследований для решения актуальной проблемы, связанной с повышением безопасности работ в особо опасных условиях глубоких угольных шахт. Эти задачи предполагают разработку новых методик и конструкцию установки для исследований и для регистрации дифференциального инфракрасного излучения различных радикалов, образующихся в процессе воспламенения при возбуждения гибридных смесей воздуха, метана и угольной пыли различными источниками, имеющими параметры достаточные для возбуждения реакции окисления метана, угольной пыли кислородом воздуха.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект FRRF-2023-0002.

Список литературы

1. Зенин В.И., Ниц В.И. Электромагнитное излучение при взрыве промышленных ВВ. Сб. «Взрывное дело», № 52/9, Гортехиздат, 1963.
2. Сахненко З.Н., Песоцкий Н.К. Разработка и опытная проверка более совершенных методов оценки предохранительных свойств ВВ. Тезисы докладов МакНИИ. Архив МакНИИ, 1962.
3. Галаджий О.М., Сахненко З.Н., Кичигин Н.И. Совершенствование методов испытания предохранительных ВВ. Часть II и III. Тезисы докладов МакНИИ. Архив МакНИИ, 1965.
4. Галаджий О.М., Вайнштейн Б.И., Бондаренко В.Н. Исследование возможности использования физических признаков взрыва ВВ для оценки их воспламеняющей способности. Тезисы докладов МакНИИ, Макеевка-Донбасс, 1968.
5. Расторгуев В.М. Исследование и разработка способа сравнительной оценки предохранительных свойств взрывчатых веществ : Дис... канд. техн. наук: 05.15.02. / АН СССР. Ин-т горного дела им. А. А. Скочинского. – Москва, 1974. – 186 с.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

РХТУ им. Д.И. Менделеева

ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVII

№ 10 (272)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)
Адрес университета: 125047, г. Москва,
Миусская пл., д. 9