

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ
ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ

ТЕКСТИ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни «**Основи хімії та технології високоенергетичних речовин**» для здобувачів вищої освіти, що навчаються за освітнім рівнем – магістр, денної та заочної форми навчання спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія

ЗАТВЕРДЖЕНО

на засіданні кафедри хімічної
інженерії та екології

Протокол № 10 від 24.04.2024 р.

Київ, 2024 р.

УДК: 547.546:541.128:541.427.6 + 662.23 (075.8)

Тексти лекцій з дисципліни «Основи хімії та і технології високоенергетичних речовин» для здобувачів вищої освіти, що навчаються за освітнім рівнем – магістр, денної та заочної форми навчання спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія // укладач С. О. Кондратов. – Київ: СНУ ім. В. Даля, 2024 – 188 с.

Рецензент: д.т.н., професор І. М. Глікiна

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ	6
ЛЕКЦІЯ 1. ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНІ РЕЧОВИНИ. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ.....	7
Мета лекції:.....	7
1.1. Поняття високоенергетичних речовин і матеріалів	7
1.2. Поняття вибуху ВР	8
1.3. Класифікація вибухових процесів	12
1.4. Класифікація ВР	15
1.5. Основні характеристики ВР.....	21
1.6. Чутливість ВР	23
1.6.1. Чутливість ВР до теплової дії (імпульсу).....	24
1.6.2. Чутливість до механічних впливів.....	27
1.6.3. Чинники, що впливають на чутливість ВР.....	29
1.6.4. Визначення чутливості ВР до механічних дій	30
1.6.5. Чутливість ВР до ударної хвилі.....	31
1.6.6. Стійкість ВР	34
1.7. Технологічні та техніко-економічні вимоги до ВР.....	35
Висновки лекції	37
Перелік нових термінів і понять, розкритих в лекції.....	37
Контрольні питання.....	38
ЛЕКЦІЯ 2. ЕНЕРГЕТИКА ВИБУХУ	40
Мета лекції:.....	40
2.1. Фізичні основи і припущення у теорії вибуху.....	40
2.2. Склад продуктів вибуху. Оксигеновий баланс.....	41
2.3. Тепловий ефект вибуху	45
2.3.1. Короткі відомості з хімічної термодинаміки	45
2.3.2. Розрахунок температури вибуху.....	53
2.3.3. Розрахунок максимального тиску вибуху.....	59
2.4. Прикінцеві зауваження	59
Висновки з лекції.....	60
Перелік нових термінів і понять, розкритих в лекції.....	60
Контрольні питання.....	60
ЛЕКЦІЯ 3. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ВИРОБНИЦТВА БРИЗАНТНИХ ВР	62
Мета лекції:.....	62
3.1. Базові бризантні ВВ	62
3.2. Сировина для виробництва	63
3.3. Хімія процесів нітрування.....	68
3.3.1. Класифікація процесів нітрування.....	68
3.3.2. Будова нітрогрупи.....	69
3.3.3. Реагенти для електрофільного нітрування і механізм нітрування.....	70
3.4. Особливості організації технології виробництва нітросполук і бризантних ВР	73
3.5. Кислотне господарство і розрахунки кислотних сумішей	75
3.5.1. Кислотне господарство	75
3.5.2. Складання нітросуміші	76
3.5.4. Характеристика нітрувальної активності кислотних сумішей.....	82
3.5.5. Змішання кислот	85
3.5.6. Переробка відпрацьованої кислоти.....	93
3.5.7. Поглинання оксидів нітрогену.....	98

Висновки з лекції.....	100
Перелік нових термінів і понять, розкритих в лекції.....	101
Контрольні питання.....	101
ЛЕКЦІЯ 4. НАУКОВІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ТРОТИЛУ	103
Мета лекції:.....	103
4.1. Властивості тротилу.....	104
4.2 Основні та побічні процеси при нітруванні	105
4.3. Кінетика нітрування.....	109
4.3.1. Гомогенне нітрування.....	109
4.3.2. Гетерогенне нітрування.....	113
4.4 Теплові ефекти нітрування	115
4.4 Організація водообертювих циклів	119
Висновки з лекції.....	123
Перелік нових термінів і понять, розкритих в лекції.....	123
Контрольні питання.....	123
ЛЕКЦІЯ 5. ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ТРОТИЛУ	125
Мета лекції:.....	125
5.1 Нітрування толуену до тротилу	125
5.1.1 Реактор нітрування	126
5.1.2 Організація процесу неперервного нітрування	129
5.2. Водне промивання кислого тротилу сирцю	137
5.4 Очищення тротилу	140
5.5. Сушіння та лушення тротилу.....	143
5.6 Відходи виробництва та їх знешкодження.....	144
Висновки з лекції.....	147
Перелік нових термінів і понять, розкритих в лекції.....	148
Контрольні питання.....	148
ЛЕКЦІЯ 6. ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ О-НІТРУВАННЯ	150
Мета лекції:.....	150
6.1. Загальні відомості	150
6.2. Технологія виробництва ТЕНу.....	154
6.2.1. Двостадійний спосіб виробництва ТЕНу.....	154
6.2.2. Одностадійний спосіб виробництва ТЕНу	156
6.2.3. Неперервна технологія ТЕН.....	159
Висновки з лекції.....	163
Перелік нових термінів і понять, розкритих в лекції.....	163
Контрольні питання.....	163
ЛЕКЦІЯ 7. ОСНОВИ ХІМІЇ ТА ТЕХНОЛОГІЇ N-НІТРУВАННЯ. ГЕКСОГЕН ТА ОКТОГЕН	165
7.1 Взаємодія уротропіну з нітратною кислотою	166
7.2 Властивості гексогену і октогену.....	169
7.2.1 Властивості гексогену	169
7.2.2 Властивості октогену	170
7.3. Технологія отримання гексогену	172
7.3.1. Нітрування у нітратній кислоті	172
7.3.2 Нітрування в оцтовому ангідриді.....	174
7. 4. Способи отримання октогену.....	176
7.5. Техніка безпеки при виробництві гексогену і октогену	180
Висновки з лекції.....	183
Перелік нових термінів і понять, розкритих в лекції.....	184
Контрольні питання.....	184

ЗАКЛЮЧЕННЯ.....	186
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	187

ПЕРЕЛІК ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

ВР	Вибухові речовини
ТНТ	2,4,6-Тринітротолуен
МНТ	Мононітротолуен
ДНТ	Динітротолуен

ЛЕКЦІЯ 1. ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНІ РЕЧОВИНИ. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ

Мета лекції:

Ознайомитись з базовими поняттями теорії вибуху, механізмом вибуху, класифікацією вибухових речовин, характеристиками вибухових речовин і методами їх визначення.

Матеріал лекції

1.1. Поняття високоенергетичних речовин і матеріалів

Високоенергетичні матеріали (energetic materials) — це клас матеріалів із великою кількістю запасеної енергії, яка може бути вивільнена. До них належать:

- вибухові речовини,
- піротехнічні склади,
- ракетне пальне
- пальне різного призначення (бензин, керосин, дизпаливо, паливо для суден і т. д.).

Вивільнення енергії відбувається за рахунок перебігу сильно екзотермічних окиснювальне-відновлювальних реакцій. Ці реакції можуть перебігати як міжмолекулярні, за рахунок зовнішнього окиснювача (кисногену, нітратної кислоти та її солей, перхлоратів та ін.), так і за рахунок формально внутрішньомолекулярних реакцій, при наявності в складі молекули окислювальної та відновлювальної частин (органічні нітросполуки, органічні перекиси та інші).

Кожне зі складових високоенергетичних матеріалів мають свої особливості. У цьому курсі будуть розглянуті базові поняття і особливості хімії та технології високоенергетичних речовин і матеріалів на прикладі вибухових речовин (ВР): їх класифікація, особливості вибуху, як складного фізико-хімічного явища, сировина для виробництва ВР, основи хімії та технології отримання базових ВР.

1.2 Поняття вибуху ВР

Вікіпедія надає наступну дефініцію поняття «Вибух»

Вибух — швидкоплинний фізичний або фізико-хімічний процес, що відбувається із значним виділенням енергії у обмеженому об'ємі за короткий проміжок часу. Ключовою ознакою вибуху є раптове збільшення тиску, яке, як правило, спричиняє виникнення ударної хвилі. Вибух у твердому середовищі викликає руйнування та дроблення. Таким чином, вибух — це фізичний або фізико-хімічний процес, що :

- швидко перебігає;
- проходить зі значним виділенням енергії в невеликому об'ємі за короткий проміжок часу;
- призводить до ударного, вібраційного й теплового впливів на навколишнє середовище внаслідок високошвидкісного розширення продуктів вибуху.

Вибух у твердому середовищі спричиняє руйнування і дроблення.

Вибухи класифікують за походженням виділеної енергії на:

- хімічні,
- фізичні, у тому числі:
 - вибухи посудин під внутрішнім тиском
 - вулканічні вибухи
 - електромагнітні
 - кінетичні
- ядерні
- вибухи, викликані гравітаційним колапсом.

Предметом нашого розгляду будуть хімічні вибухи - процеси надзвичайно швидкого (миттєвого) хімічного перетворення речовини, внаслідок якого її хімічна енергія переходить в енергію сильно стислих і нагрітих газів, які здійснюють роботу під час свого розширення. Внаслідок цього спостерігаються такі особливості вибуху:

- перебіг сильно екзотермічної реакції (або декількох реакцій)

- ☑ висока швидкість цієї реакції (реакцій)
- ☑ утворення газоподібних продуктів хімічного перетворення ВР у вигляді сильно стислих і нагрітих газів, що відіграють роль «робочого тіла»;

Усі три наведених особливості відіграють роль головних чинників, що є обов'язковими умовами вибуху. Відсутність хоча б однієї з них приводить до того, що перетворення речовин перестають носити характеру вибухового процесу.

Розглянемо чинники, що визначають вибух детальніше.

Екзотермічність реакції є найважливішою умовою вибуху. Вибух ВР збуджується дією зовнішнього джерела-ініціатора, що має незначний запас енергії. Цієї енергії достатньо лише для того, щоб викликати реакцію вибухового перетворення невеликої маси ВР, що розміщена в місці контакту з ініціатором. Надалі процес вибуху поширюється спонтанно за масою ВР від шару до шару (пошарово) й підтримується за рахунок енергії, що виділяється в попередньому шарі. У відповідності до законів термодинаміки, здатність газоподібних продуктів вибуху створювати роботу визначається повністю тепловим ефектом хімічної реакції вибуху. Тому кількість виділеного в процесі тепла визначає:

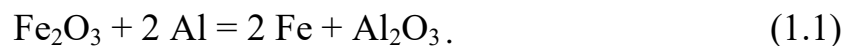
- ☑ можливість самопоширення процесу вибуху,
- ☑ можливість створювати роботу розширення і тим самим забезпечувати функціональне використання ВР для цілей руйнування, дроблення і т. д.

Велика швидкість поширення реакції вибухового перетворення є характерною особливістю вибухових процесів. Лінійна швидкість поширення вибуху у зразку ВР досягає величини 9000 м/с, що порівняно з першою космічною швидкістю (7910 м/с). Завдяки такій високій швидкості за період вибуху ($\sim 10^{-6}$ с) система *не встигає обмінюватися енергією* з навколишнім середовищем, і процес перебігає, як *адіабатний*.

Наявність сильно стислих і нагрітих до високої температури газоподібних продуктів також є однією з основних умов вибуху. Різка

розширюючись, стислі гази роблять удар по довкіллю, збуджуючи в ньому ударну хвилю, яка здійснює заплановану роботу. Отже, стрибок (перепад) тисків на межі розділу вибухової речовини та довкілля, що виникає в початковий момент адіабатного процесу вибуху, є дуже характерною ознакою вибуху.

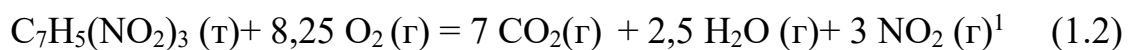
Якщо під час реакцій хімічного перетворення газоподібні продукти *не утворюються* (тобто немає робочого тіла) – процес *не є вибуховим*, не зважаючи на те, що продукти реакції можуть мати високу температуру. Прикладом може бути *термітне горіння* за рівнянням (1.1):



У процесі реакції (1.1) температура досягає 2500-3000°C. Але, оскільки у реакції не утворюються газоподібні продукти, процес не супроводжується вибухом.

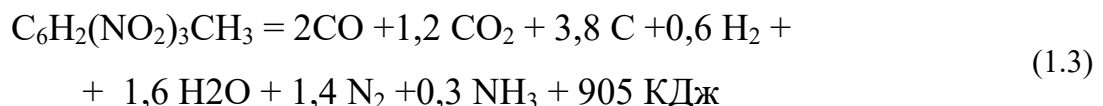
Розглянемо ще декілька прикладів.

Горіння тротилу у повітрі. При акуратному підпалюванні тротилу він починає горіти у повітрі у відповідності до рівняння (1.2) з утворенням трьох газоподібних продуктів:



Процес горіння відбувається з поверхні, тому перебігає повільно і не носить вибухового характеру.

Вибух тротилу під впливом ініціатору перебігає за рівнянням (1.3). При цьому, окиснювачами є нітрогрупи, що відновлюються до нітрогену і частково до аміаку а відновлювачами — атоми карбону ароматичного кільця і метильної групи, що окиснюються до CO₂ та елементарного карбону:



¹ Тут і далі, у відповідності з правилами термохімії, рівняння згоряння або вибуху будемо записувати у розрахунку на 1 моль ВР. При цьому коефіцієнти при інших речовинах можуть бути дробовими. У реакціях синтезу речовин рівняння будемо записувати, як це прийнято у хімії, з цілими коефіцієнтами.

Процес сильно екзотермічний, перебігає швидко, супроводжується утворенням газоподібних продуктів, це — класичний приклад вибухового процесу.

Роль екзотермічності й швидкості при їх взаємодії можна проілюструвати таким прикладом. Нехай у процесі вибуху виділяється ΔE КДж енергії, а тривалість виділення енергії Δt , с. Фактором, що визначає руйнівну дію вибуху, є потужність:

$$N = \frac{\Delta E}{\Delta t} \quad (1.4)$$

З (1.4) випливає, що потужність буде тим більше, чим:

- більше енергія ΔE , що виділяється;
- менше проміжок часу Δt , за який відбувається вибух.

З іншого боку, швидкість реакції є обернено пропорційна швидкості хімічної реакції, що утворює вибух. Тому, чим віще буде швидкість вибуху, тим більше буде його руйнівна сила.

Це можна проілюструвати простим досвідом. Візьміть сірник й тихесенько багато разів проведіть по боковій стінці коробки. Ви побачите, що сірник не загориться, хоча вкупі ви витратили достатню кількість енергії на тертя. Але якщо ви різко проведете по боковій стінці, не обов'язково з силою натискуючи на сірник, він загориться. Причина в тому, що при невеликій потужності й тривалому проміжку часу енергія, що підводиться до сірнику при повільному терті, встигає розсіятись у просторі й не створити потрібної температури. При різкому запалюванні, незважаючи на невелику енергію, що підводиться, вона не встигає розсіятись. Енергія локалізується у невеличкій частині головки сірника, підігриваючи її до температури спалаху, чим ініціює процес загорання.

Таким чином, вибухові речовини - це термодинамічно відносно нестійкі системи, здатні під впливом зовнішніх впливів імпульсів до надзвичайно швидких екзотермічних перетворень з утворенням газоподібних продуктів, що здійснюють руйнівну роботу.

1.3. Класифікація вибухових процесів

В основі вибухових процесів лежать найбільш енергоємні хімічні процеси окиснення-відновлення. Формально ці процеси можуть перебігати, як міжмолекулярні, коли до складу ВР входять окремо речовини-окисники і відновники (приклад: димний порох — суміш нітрату калію, деревного вугілля й сірки) і внутрішньомолекулярні, коли у складі молекули ВР наявні центри окиснення і відновлення. Приклад – 2,4,6-тринітротолуен (тротил) де нітрогрупи є окислювальними центрами, а атоми карбону і гідрогену — центрами відновлення.

Хоча ці процеси супроводжуються виділення значної кількості енергії, вони, як правило, не можуть перебігати самовільно і вимагають використання *ініціації* — підведення додаткової енергії для початку процесу.

На характер вибухового процесу та його кінцевий результат визначальний вплив мають такі чинники:

- природа ВР, тобто її фізико-хімічні властивості;
- умови збудження хімічної реакції;
- умови, за яких відбувається реакція.

З точки зору хімічної кінетики процеси горіння і вибуху — це складні багатостадійні процеси. Для спрощення у теорії вибуху усі процеси розглядаються, як єдина хімічна реакція для кожного ВР, яку будемо називати *реакцією вибухового перетворення*.

За основу класифікації вибухових процесів прийнята швидкість реакції вибухового перетворення. На відмінність від гомогенних хімічних реакцій, де швидкість вимірюється у одиницях концентрації за секунду, горіння твердих речовин та рідин є гетерогенним процесом, що перебігає з поверхні речовини. На рис. 1.1 наведена схема горіння суцільних твердих тіл. Можна відмітити 3 зони. Зона 1 — це тіло, що горить з поверхні. Тепло для загоряння підводиться від зони горіння за рахунок теплопровідності. Само горіння відбувається у зоні 2 порівняно вузькою смугою (фронтом горіння).. По мірі вигаряння фронт горіння

поступово рухається вздовж тіла з лінійною швидкістю v (м/с). Тобто, горіння відбувається *пошарово*. Дослідження показують, що ця швидкість залежить від природу тіла, що горить і є практично постійною. Тому її використовують, як швидкість горіння.

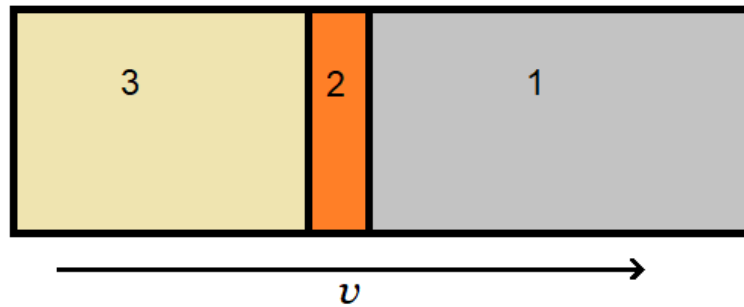


Рисунок 1.1 — Горіння суцільних твердих тіл. 1- тіло, що горить з поверхні, 2 — зона горіння, 3 — зона газоподібних продуктів горіння. Стрілкою показаний напрям руху фронту горіння

За величиною швидкості поширення реакції вибухового перетворення та її залежності від умов вибухові процеси поділяються на такі основні види:

- горіння,
- вибух (власне вибух)
- детонація

Горіння ВР перебігає за схемою, що зображена на рис. 1.1, відносно повільно (швидкість від 10^{-3} до 10 м/с). Якщо горіння відбувається у відкритому просторі — газоподібні продукти горіння відводяться і не утворюють роботи. При горінні у замкненому обмеженому об'ємі відбувається накопичення газоподібних продуктів, що супроводжується наростанням тиску в системі й надає можливість здійснювати роботу. На цьому принципі засновано використання порошу для вогнепальній зброї.

Власне вибух порівняно з горінням є якісно іншою формою поширення процесу. Відмінними рисами вибуху є:

- різкий стрибок тиску в місці вибуху (до декількох тисяч МПа);

- ☑ змінна швидкість поширення процесу, яка вимірюється тисячами метрів за секунду й порівняно мало залежить від зовнішніх умов;
- ☑ характер дії вибуху – різкий удар газів по довкіллю, що викликає дроблення та сильні деформації предметів, які розміщені поблизу місця вибуху.
- ☑ істотна відмінність від горіння за *характером свого поширення*. Енергія від шару, що реагує до сусіднього незбудженого шару ВР *передається шляхом стискання речовини ударною хвилею*. Передача енергії шляхом теплопровідності, дифузії та випромінювання, на відміну від горіння, має другорядне значення і не грає суттєвої ролі.

Джерелом ударної хвилі, необхідним для ініціювання процесу, є використання зовнішнього запального заряду.

Детонація є стаціонарною формою процесу вибуху. Сутність детонації полягає у тому, що по шарах довжині заряду пробігає хвиля, високого тиску (до 20000 МПа), що викликана ініціатором. При проходженні фронту ударної хвилі граничний шар ВР нагрівається. Якщо ударна хвиля є достатньо потужною — температура за фронтом хвилі може стати більше за температуру самозаймання. Внаслідок цього починається реакція горіння, що підживлює ударну хвилю, що викликає подальшу реакцію у новому шарі. Це підтримує яка підтримує постійними (стаціонарними) швидкість і тиск. Таким чином, механізм збудження реакції вибухового перетворення під час детонації такий самий, як і під час власне вибуху: передача енергії від шару до шару здійснюється у вигляді ударної хвилі.

Швидкість детонації в процесі вибуху, що відбувається в заданих умовах, вельми висока (досягає $9,6 \text{ км/с} = 8\text{М}$, що перевищує першу космічну швидкість). Вона не змінюється та є найважливішою константою цієї ВР.

В умовах детонації досягається максимальна «руйнівна» дія вибуху, тому усі потужні сучасні ВР руйнівної дії вибухають за механізмом детонації.

Збудження детонації можливо тільки при одночасному виконанні таких умов:

- ☑ тиск у хвилі, що ініціює, повинно бути вищим за певне критичне значення тиску $P_{кр.}$;
- ☑ діаметр заряду ВР повинен бути більше за певне критичне значення діаметру $d_{кр.}$.

Величини $P_{кр.}$ і $d_{кр.}$ залежать від природи ВР. Критичний діаметр ініціювальних ВР складає доли мм, для безпосереднє вибухових речовин він складає декілька мм, а для промислових гранульованих ВР — до 150 мм.

1.4. Класифікація ВР

Нині відома величезна кількість вибухових речовин, що відрізняються великою різноманітністю складів і властивостей. Вони знаходять різноманітне застосування не тільки у військовій справі, але також у багатьох галузях народного господарства, насамперед - будівництві, гірничій справі. Для зручності вивчення наявних речовин їх слід класифікувати. Це можливо за такими ознаками:

За складом ВР можуть являти собою індивідуальні речовини і суміші.

Приклади індивідуальних речовин: тротил (2,4,6-тринітротолуен), гексоген, азид свинцю.

Приклади сумішевих систем:

- ☑ димний (чорний) порох, що складається з суміші 75 % нітрату калію, 15 % деревного вугілля і 10 % сірки (за масою),
- ☑ грамоніти - суміші нітрату амонію і тротилу в різних співвідношеннях,
- ☑ амонали - суміші нітрату амонію, тротилу і алюмінієвої пудри,
- ☑ суміші аміачної селітри та дизельного палива (АС-ДП),
- ☑ динаміти — суміші нітрогліцерину з адсорбентами, пластифікаторами, наповнювачами

Останні 4 суміші широко використовуються у гірництві.

За агрегатним станом ВР бувають тверді, рідкі та газоподібні.

Тверді ВР - найпоширеніший тип ВР, особливо у військовій справі.

Рідкі ВР представлені нітроглицерином і складами на його основі, а також - емульсійними ВР, що являють собою рідке пальне (дизельне паливо), яке покриває тонкою плівкою краплі насиченого водного розчину аміачної селітри. Обидва ці типи широко використовуються в гірничій справі.

Газоподібні вибухові речовини являють собою суміші горючих речовин (газів, парів, пилу, аерогелів і аерозолів) з повітрям. Як правило, вони самостійного значення не мають, але вони можуть утворюватися в низці галузей людської діяльності і тому становлять небезпеку.

За застосуванням, призначенням та особливостями вибухових властивостей усі ВР підрозділяють на:

- ініціювальні ВР;
- бризантні ВР;
- металльні ВР і порохи;
- піротехнічні склади.

Ініціювальні ВР застосовуються для ініціювання (збудження) процесів вибуху розривних зарядів або горіння порохових і твердопаливних зарядів. Це - індивідуальні речовини або суміші, які легко вибухають під дією простого початкового імпульсу (удар, тертя, промінь вогню) з виділенням енергії, достатньої для займання або детонації бризантних вибухових речовин. Характерна особливість ініціювальних ВР - легкий перехід горіння у вибух у тих умовах, у яких такий перехід для вторинних вибухових речовин не відбувається.

Ініціювальні ВР:

- надзвичайно чутливі до простих видів початкового імпульсу (удар тертя, наколювання, нагрів);
- здатні до вибуху у вельми малих кількостях (соті, а іноді й тисячні частки граму).
- Здатні утворювати первинну ударну хвилю, що «запалює» процес вибуху.

Вимоги, що висуваються до ініціювальних ВР:

- ☑ висока ініціювальна здатність, що забезпечує безвідмовне збудження вибуху в заряді вторинної вибухової речовини за малих ВР;
- ☑ безпека в обігу та застосуванні;
- ☑ хороша сипкість і пресованість, необхідні для точних наважок і запобігання висипання з готових виробів;
- ☑ хімічна та фізична стійкість;
- ☑ сумісність із вторинними ВР і конструкційними матеріалами;
- ☑ вологостійкість.

Ініціювальні вибухові речовини застосовують у військовій справі, гірничодобувній промисловості у вигляді зарядів у спеціальній конструкції - так звані капсулі-детонатори і капсулі-запалювачі. Найбільш масові ВР цього типу наведені у табл. 1

Бризантні ВР застосовуються для здійснення руйнувань, дроблення оболонки заряду на осколки, викиду ґрунту тощо у вигляді розривних зарядів елементів боєприпасів і підривних засобів. Вони використовуються у воєнному ділі для спорядження артилерійських снарядів, мін, бомб, ракет і т.д. У громадянському секторі промислові сумішеві ВР за результатами також є бризантними ВР. Ці ВР характеризуються:

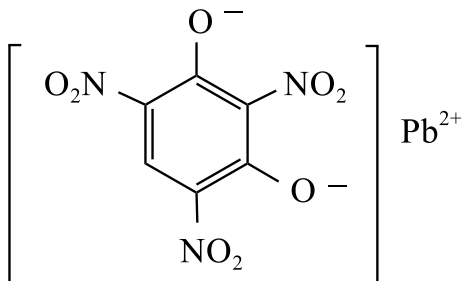
- ☑ порівняно невисокою чутливістю до простого початкового імпульсу;
- ☑ досить сприйнятливі до вибухового імпульсу,
- ☑ у порівнянні з ініціювальними ВР мають вищу енергетику та здатні вибухати у значно більших кількостях — від 10 частки грама до декількох тон.

Бризантні ВР вибухають за механізмом детонації. Найбільш розповсюджені бризантні ВР наведені у табл. 1.2.

Метальні ВР, порохи характеризуються тим, що вони швидко згоряють без вибуху, з утворенням значної кількості газоподібних продуктів, що створюють роботу розширення і за рахунок цього забезпечують вистріл зброї (метання

снаряду). Метальні ВР згорають без утворення детонації. До їх числа належать димний порох і бездимні порохи на основі нітроцелюлози.

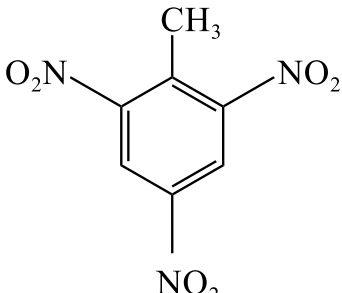
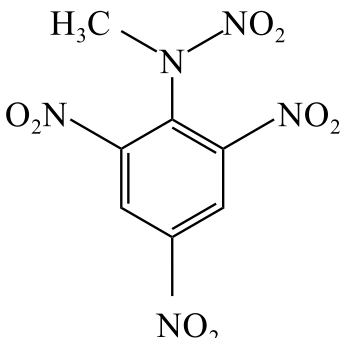
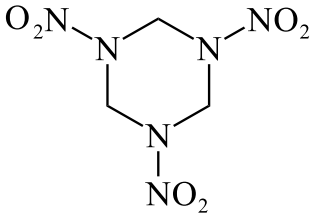
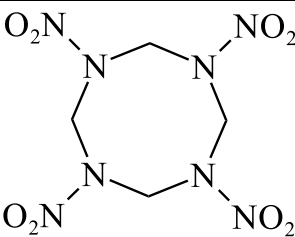
Таблиця 1.1 — Найбільш масові ініціювальні вибухові речовини

№№	Назва	Хімічна формула
1.	Фульмінат ртуті (гримуча ртуть)	$\text{Hg}(\text{CNO})_2 = \text{Hg} \begin{array}{l} \begin{array}{l} + \quad - \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \equiv \text{N} - \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ + \quad - \end{array} \end{array}$
2.	Азид свинцю	$\text{Pb}(\text{N}_3)_2 = \text{Pb} \begin{array}{l} \begin{array}{l} + \quad - \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} = \text{N} = \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ + \quad - \end{array} \end{array}$
3.	Тринітрорезорцинат свинцю (стифнат свинцю)	

До металних речовин примикають **тверді ракеті палива**, які отримують на основі неорганічних окисників, частіше за все перхлоратів. Їх додають, як наповнювачі у полімерні композиції перед полімеризацією. В таких системах полімер грає роль сполуки, що відновлює. Крім того, до складу додають інші добавки-модифікатори, зокрема уповільнювачі горіння, що дозволяють системам горіти з бажаною швидкістю. За рахунок утворення великій кількості гарячих газів, що рухаються з великою швидкістю, утворюється реактивна тяга.

Також до цього класу належать **піротехнічні засоби** - засоби, що здатні внаслідок повільного горіння створювати певний вогневий ефект. Більшість із них є механічними сумішами пального, окиснювача і різних добавок, зокрема й тих, що надають специфічного забарвлення. Мають поширення і практичне застосування наступні піротехнічні засоби:

Таблиця 1.2. Найбільш розповсюджені бризантні вибухові речовини.

№	Назва	Хімічна формула
1.	Нітроглицерин	$\begin{array}{c} \text{O-NO}_2 \\ \\ \text{O}_2\text{N-O-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-O-NO}_2 \end{array}$
2.	Тетранітрат пентаеритролу (ТЕН)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\ \\ \text{O}_2\text{NOCH}_2\text{-C-CH}_2\text{ONO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array}$
3.	2,4,6-тринітротолуен (тротил)	
4.	2,4,6-тринітрофеніл-метилнітрамін (тетрил)	
5.	Циклотриметилен-тринітрамін (гексоген, RDX)	
6.	Циклотетраметилентетранітрамін (октоген)	

- запалювальні,
- освітлювальні,

- сигнальні,
- трасувальні
- димові.

Основні енергетичні характеристики піротехнічних складів:

- теплота згоряння 1,5-8,0 МДж/кг,
- температура горіння 500-3500°C,
- швидкість горіння спресованої суміші при нормальному тиску 0,5-20 мм/с.

Відмітимо, що відмінність між ініціювальними ВР, бризантними ВР, порохами та піротехнічними складами, визначається у великій мірі, не тільки за умовами переходу горіння в детонацію, а за сферами практичного застосування і, частково, технології виготовлення, що є більше обґрунтованим підходом.

За схильністю до вибухового перетворення ВР поділяються на:

- первинні;
- вторинні;
- третинні.

До категорії *первинних* належать ініціювальні ВР. Їх функція полягає у ініціюванні вибухового процесу за допомогою невеликої кількості таких речовин. Самі вони для проведення вибухів тільки на їх основі не використовуються.

До категорії *вторинних* належать бризантні ВР. Їх особливості:

- безпосереднє у бризантних ВР детонацію збудити важче, ніж у ініціювальних речовин. Наприклад тротил не вибухає під час плавлення й подальшому нагріві до 200°C.
- детонація в них виникає під дією вибуху ініціювальних речовин, тому для вибухів вони завжди використовуються разом;
- вони більш потужні і менш небезпечні² в поводженні з точки зору вибухів, їх можна перевозити транспортом у великих кількостях

²⁾ Це відноситься тільки до вибухових властивостей. Більша частина ВР відноситься до нітросполук, що є небезпечними речовинами (кров'яними отрутами), тому поводження з ними вимагає підвищених мір безпеки з точки зору можливості отруєння на усіх стадіях виробництва, зберігання, транспортування і використання.

До категорії *третинних* належать ВР із слабо вираженими вибуховими властивостями. Типовими представниками третинних ВР можна вважати аміачну селітру та емульсію окисника в пальному (емульсійні ВР). Третинні ВР практично безпечні в поводженні, в них дуже важко збудити реакцію розкладання. Часто ці речовини належать до категорії невибухових. Проте повне нехтування їх вибухових властивостей може призвести до трагічних наслідків. Під час змішування третинних ВР із горючими речовинами або після додавання сенсibilізаторів їх вибухонебезпека підвищується.

Також відомі вибухи нітрату амонію, навіть у суміші з сульфатом амонію. Таку сумі, як добриво, виробляла під час Першої світової війни компанія BASF у м. Оппау в Німеччині. За період війни та післявоєнної кризи на складах накопичилось декілька тисяч тон цієї суміші, яка злежалася і потребувала подрібнення. Для подрібнення стали використовувати вибухи. Такі вибухи проводилися багато разів раніше і вважалися безпечними. Протягом тижня усе йшло, як раніше, але зранку 21 вересня 1921 р., під час вибуху суміш у кількості 400 тон несподівано здетонувала. За офіційними даними, внаслідок вибухів загинули або зникли безвісти 559 осіб і ще 1977 дістали поранення. Вибухи пошкодили будівлі за 75 км від місця аварії, їх було чути навіть у Мюнхені та Цюріху, за 200 км від Оппау. Загалом в Оппау було пошкоджено або зруйновано 3750 житлових і господарських будівель. Майже всі жителі Оппау стали бездомними. За кількістю жертв і зрушень це була найстрашніша аварія в історії німецької хімічної промисловості та найбільший цивільний вибух у Німеччині. З цього слід зробити висновок, що немає на 100% безпечних вибухових речовин, й при поводженні з ними слід суворо виконувати міри безпеки.

1.5. Основні характеристики ВР.

До сучасних ВР пред'являються певні вимоги, що визначають їх показники використання. До їх числа відносяться:

- ефективність використання;
- певна чутливість до зовнішніх механічних і теплових впливів;

- ☑ висока фізична і хімічна стійкість;
- ☑ задовільні технологічні властивості, що дозволяють виробляти з ВР певні вироби;
- ☑ техніко-економічні вимоги.

Розглянемо кожну з цих особливостей.

Ефективність використання. Під цим терміном мається на увазі виконання ними на високому рівні своє функціональне призначення. Для ініціювальних ВР це означає високу ініціювальну здатність і мінімальну частку відмов. Мірою функціонального призначення бризантних ВР є дві характеристики: *бризантність* і *фугасність*. Українська Вікіпедія дає такі визначення цих понять:

Бризантність — це здатність ВР (точніше, газоподібних продуктів вибуху) до *місцевої* руйнівної дії, що є наслідком різкого удару продуктів детонації ВР на довкілля.

Бризантність може бути *тільки на близькій відстані* від місця вибуху, де тиск і щільність енергії є великими. Зовнішнім проявом бризантності є дроблення предметів навколо місця вибуху.

Бризантна дія являє собою тільки частку роботи вибуху і обумовлена головною частиною імпульсу вибуху — роботою продуктів детонації при падінні їх тиску у відносно вузькому інтервалі. Бризантна дія і бризантність зростають з підвищенням густини ВР і швидкості детонації

Фугасність — здатність вибухових речовин при вибуху розламувати й дробити об'єкт, на який направлено силу вибуху, наприклад, гірську породу на певній відстані від контакту заряду з об'єктом та відкидати роздроблену масу.

Фугасна дія виявляється в об'ємі, який у сотні і тисячі разів перевищує об'єм заряду і складає більшу частину роботи вибуху. Фугасна (загальна) дія пов'язана з повним імпульсом вибуху і, на відміну від бризантної дії, не залежить від швидкості детонації. Фугасну дію оцінюють за потенційною енергією або за працездатністю вибухової речовини.

Різницю між поняттями «бризантність» і «фугасність» можна ілюструвати таким жартівливим висловлюванням з Інтернету: «Бризантність — це здатність бомби перетворювати бетон у пил, а фугасність — здатність відривати руки і ноги на деякій відстані від місця вибуху»

Для випробування на бризантність найчастіше використовують *пробу Гесса* на обтискання свинцевих стовпчиків. Для випробування застосовується свинцевий стовпчик діаметром 40 мм і висотою 60 мм, який встановлюють на масивній сталевій плиті у вертикальному положенні. На стовпчик поміщають сталеву пластинку завтовшки 10 мм і діаметром 41 мм, на якій встановлюють заряд випробовуваного ВР масою 50 г у паперовій оболонці діаметром 40 мм. Під час вибуху заряду ВВ свинцевий стовпчик деформується. Мірою бризантності ВВ є величина обтиснення, тобто різниця висот стовпчика до і після обтиснення.

Для визначення фугасності (відносної працездатності ВВ) найбільш широко застосовується метод свинцевої *бомби Трауцля*. Стандартна бомба Трауцля (ДСТУ ГОСТ 4546--81) являє собою масивний свинцевий циліндр з ненаскрізним осьовим каналом. Бомби відливають із рафінованого свинцю при температурі 390-400 °С. На дно каналу бомби поміщають заряд досліджуваної Вр масою 10 г у паперовій гільзі. Вільну частину каналу бомби засипають сухим кварцовим піском. Заряд ВР підривають. Після вибуху в бомбі утворюється характерне здуття (рис. 1.2). Розширення свинцевої бомби в кубічних сантиметрах за вирахуванням початкового об'єму каналу і розширення, виробленого електродетонатором (30 см^3), і є мірою відносної працездатності ВВ.

1.6. Чутливість ВР

З моменту появи ВР встановлена їх висока небезпека під час механічних і теплових дій (удар, тертя, вібрація, нагрівання). Здатність ВР вибухати під час механічних дій визначали як чутливість до механічних дій, а здатність ВР вибухати під час теплової дії визначали як чутливість до теплових дій (теплового імпульсу). Інтенсивність дії, або, як кажуть, величина мінімального початкового

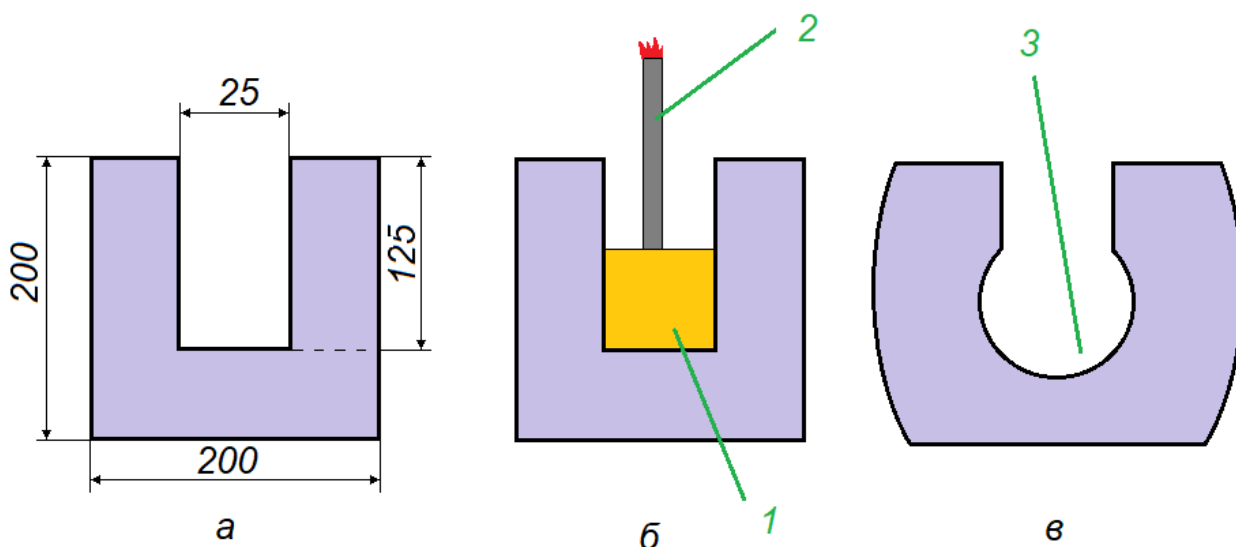


Рисунок 1.2 — Бомба Трауця:

а) розріз, б) у процесі випробування: 1 — заряд ВР, 2-електродетонатор; в) після випробування. 3 — порожнина від вибуху

імпульсу, необхідної для збудження реакції вибухового розкладання, для різних ВР може бути різною і залежить від їх чутливості до того або іншого виду імпульсу.

Для оцінювання безпеки виробництва, транспортування та зберігання ВР великого значення набуває їх чутливість до зовнішніх дій.

1.6.1. Чутливість ВР до теплової дії (імпульсу)

Одна з небезпек ВР — це можливість виникнення мимовільного вибуху при нагріванні. Тому важлива вимога до ВР — їх певна стійкість до нагріву і дії полум'я. Для цього використовують такі характеристики: температуру спалаху і Будь-яка органічна речовина при нагріванні до певній температурі починає розкладатися з утворенням парів, які можуть спалахнути. Для цього використовують такі характеристики: температура спалаху і чутливість до відкритого вогню (займистість)

Температура спалаху. В «звичайної» хімії температура спалаху — найнижча температура матеріалу (речовини), за якої за встановленими

умовами випробувань над його поверхнею утворюється пара, здатна спричинити спалах у повітрі під впливом джерела запалювання, але швидкість утворення пари недостатня для підтримання стійкого горіння.

В технології вибухових речовин механізм спалаху - інший, він пов'язаний з настанням моменту вибуху. Тому для цих речовин температура спалаху — це мінімальна температура, за якої впродовж умовно заданого відрізка часу теплоприхід за рахунок нагріву та реакцій розкладання стає більше тепловідводу й хімічна реакція внаслідок самоприскорення набуває характеру вибухового перетворення. Тобто, це — мінімальна температура, при якій зразок ВР *спонтанно вибухає протягом заданого інтервалу часу* (як правило, 5 хвилин)

Температура спалаху залежить від умов випробування ВР:

- величини наважки,
- конструкції приладу,
- швидкості нагрівання,

тому умови випробування повинні бути строго регламентовані.

Проміжок часу від початку нагрівання за заданої температури до моменту виникнення спалаху називають *періодом затримання спалаху*.

Період затримання спалаху зменшується із зростанням температури нагріву ВР.

Для визначення температури спалаху, що характеризує чутливість ВР до нагрівання наважку ВР – 0,05 г, поміщають у металічну гільзу. Гільзу закріплюють в штативі, поміщають у баню зі сплавом Вуда³, нагрітим до потрібної температури й починають відлік часу. Фіксують момент часу настання вибуху у вигляді різкого хлопку. Проводять декілька вимірів періоду затримання спалаху при різних температурах, так, щоб частина значень була менше 5 хв, а частина

3 Сплав Вуда — легкоплавкий сплав, винайдений у 19 ст. американським дантистом Б. Вудом. Температура плавлення - 60-68,5 °С, щільність - 9720 кг/м³ Склад: % мас: Sn - 12,5 %; Pb - 25 %; Bi - 50 %; Cd— 12,5%. Широко використовується у лабораторній практиці для високотемпературних бань (робоча температура — до 350°С)

— більше 5 хв. Будують графік залежності періоду от температури бані, по ньому находять величину температури для періоду у 5 хв. (рис. 1.3)

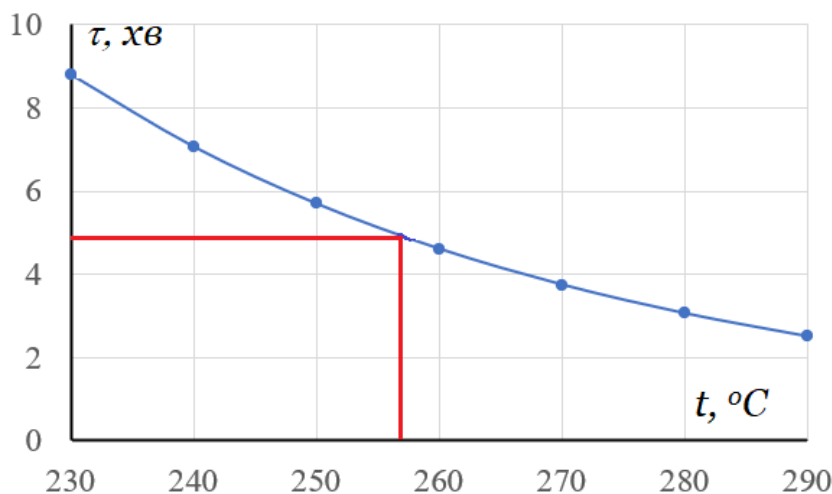


Рисунок 1.3 – Визначення температури спалаху вибухової речовини для періоду затримки 5 хв.

Проводять декілька вимірів періоду затримання спалаху при різних температурах, так, щоб частина значень була менше 5 хв, а частина — більше 5 хв. Будують графік залежності періоду от температури бані, по ньому находять величину температури для періоду у 5 хв. (рис. 1.3)

Чутливість до вогню (займистість). ВР випробовують на сприйнятливність від променю вогню вогнепровідного шнура. Для цього 1 г ВР поміщають у пробірку, закріплену на штативі. У пробірку вводять кінець вогнепровідного шнура, щоб він розміщувався на відстані 1 см від поверхні ВР (рис. 1.4). Під час згорання шнура промінь полум'я, впливаючи на ВР, може викликати його займання. На вибухових роботах застосовуються лише ті ВР, які в 6 паралельних визначеннях не дають жодного спалаху або вибуху. ВР, що не витримують таке випробування, наприклад порох, використовують на вибухових роботах лише у виняткових випадках. В іншому варіанті випробування визначають максимальну відстань, за якої запалюється ВР.

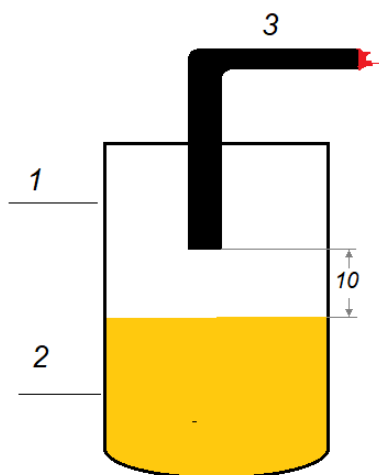
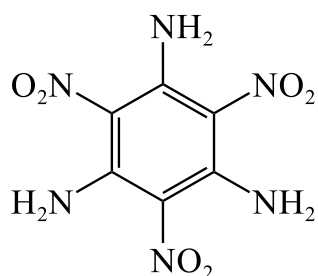


Рисунок 1.4 — Принципова схема установки для дослідження спалахованості ВР: 1 — пробирка, 2-наважка ВР, 3-вогнепровідний шнур

1.6.2. Чутливість до механічних впливів

Важливе місце у вивченні ВР займають дослідження впливу механічних дій. Чутливість речовин, що мають вибухові властивості, змінюються в дуже великих межах. Так, йоднітроген NI_3 , що отримують реакцією розчину аміаку з розчином йоду, після висихання вибухає від легкого подиху вітерцю або під дією альфа-частинок (це — єдина речовина, що вибухає під дією радіоактивного випромінювання). З іншого боку, 1,3,5-триаміно-2,4,6-триамінобензен (І.І):



(І.І)

- вельми малочутливий не тільки до механічних, але й до теплових впливів. Завдяки цьому, ця сполука використовується для створення ініціувального заряду ядерних бомб, який практично виключає випадкове спрацювання під впливом аварійної ситуації у період зберігання (у відсутності запалу-ініціатора).

Вплив механічних дій: удару, тертя, наколювання і т. д. для ВР є у певній мірі суперечливим. Наприклад, для ініціувальних ВР слід підбирати оптимальні

за дією речовини, які здатні вибухати при достатній, але не малій величині механічної дії. Для бризантних речовин, навпаки, чутливість до механічної дії повинна бути невеликою, але речовина повинна спрацьовувати під впливом детонаторів.

Фізичні теорії. В ученні про чутливість ВР отримали поширення дві концепції про причини виникнення вибуху під час механічних дій – *теплова та нетеплова*.

Згідно *нетеплової теорії* до збудження вибуху призводить деформація молекул і руйнування внутрішньо молекулярних зв'язків унаслідок прикладання до речовини деяких критичних тисків усебічного стискування або зсувних напруг.

Згідно *теплової теорії* виникнення вибуху при механічній дії спостерігається дисипація (розсіюється) енергії у вигляді тепла. Це призводить до розігрівання та займання ВР.

Сучасні дослідження в галузі механохімії і трибохімії вказують, що під впливом механічної дії кристали твердих речовин локально створюють активні центри («гарячі точки») на яких виникають дефекти кристалів і утворюються тріщини. При цьому у «гарячих точках» температура може досягати дуже високих значень (до 600-800°C). Ці точки можуть слугувати ініціаторами розкладання і стимулювати подальші перетворення ВР. Концентрація «гарячих точок» зростає пропорційно величині механічної дії. Швидкість термічного розкладання ВР за механізмом теплового вибуху підпорядковується закону Ареніуса:

$$k = A \cdot \exp \left[-\frac{E}{R \cdot T} \right], \quad (1.5)$$

k – константа швидкості розкладання,

A — передекспоненціальний множник,

E — енергія активації, Дж/моль,

$R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ — універсальна газова стала,

T – температура, К.

В середньому, при підвищенні температури на 10°C константа швидкості зростає у 1,5-2 рази. Якщо концентрація «гарячих» точок мала — локальній енергії не вистачить для розігріву достатній кількості ВР навколо них, щоб «запустити» процес розкладання ВР. Якщо їх концентрація перевищує певне критичне значення — процес розкладання починає розвиватися з подальшим виділенням тепла, що закінчується вибухом.

1.6.3. Чинники, що впливають на чутливість ВР

До чинників, що впливають на чутливість ВР, відносяться:

- ☑ природа і фізичний стан ВР;
- ☑ температуру і густину ВР,
- ☑ наявність домішок у вибуховій речовині.

З підвищенням температури ВР її чутливість до удару і тертя, як правило, *зростає*. Але вплив температури як такої часто нівелюється іншими чинниками, пов'язаними з температурою.

Збільшення густини ВР зазвичай *знижує* чутливість до удару (тертя).

Чутливість ВР можна цілеспрямовано регулювати введенням добавок. Для зниження чутливості ВР вводять *флегматизатори*, для збільшення — *сенсibilізатори*.

Як сенсibilізатори, на практиці частіше за все використовують пісок, дрібні частки породи, металеву стружку, частки скла. Це приводить до значного ефекту. Це можна проілюструвати даними по тротилу. З табл. 1.3, додання 5% піску збільшує чутливість з невисокої(4-12 %) до високої(100%)

Сенсibilізуючий вплив домішок пояснюється тим, що наявність твердих речовин у ВР сприяє під час удару концентрації енергії на твердих частках та їх гострих гранях і полегшує умови створення локальних «гарячих точок» і збільшує їх концентрацію..

Речовини з твердістю, що менше твердості часток ВР, здатні пом'якшувати удар й створюють можливість зниження концентрації «гарячих

Таблиця 1.3 — Вплив домішок піску на чутливість тротилу до удару. Міра чутливості: частка вибухів від кількості випробувань 100

Кількість піску, % мас.	0	0,25	5
Чутливість, %	4-12	29	100

точок» ВР за рахунок зниження імовірності концентрації енергії в окремих «точках». Як флегматизатори ВР зазвичай використовують легкоплавкі речовини, маслянисті рідини, що добре обволікають кристали ВР й мають високу теплоємність: парафін, церезин, вазелін, мінеральні олії. Флегматизатором ВР є також вода.

1.6.4. Визначення чутливості ВР до механічних дій

Чутливість ВР до удару та тертя визначають за допомогою копрів. Принципова схема копра наведена на рис. 1.5. Копер складається з двох, іноді з трьох напрямних, строго паралельних, вертикальних, за якими вільно рухається вантаж, що спричиняє удар ВР. Вантаж у верхній частині має механічний захват, що фіксує його на певній висоті. На міцному фундаменті поміщається масивне сталеве ковадло, на якому розміщується штемпельний прилад (№ 1 або № 2) із наважкою ВР.

Прилад № 1 складається з металевого піддону, напрямної обойми та двох роликів, між торцями яких поміщається наважка (зазвичай 0,02–0,05 г) досліджуваної ВР. Ролики в приладі № 1 точно підігнані до каналу обойми і не мають фасок на торцях (під час визначення за ГОСТом 4545-88 ці фаски на торцях є), так що під час удару ВР стискається, не маючи можливості до вільної течії.

Прилад № 2 відрізняється від приладу № 1 наявністю кільцевої канавки в обоймі на рівні розміщення наважки ВР, що дозволяє оцінити чутливість ВР в умовах її течії.

Під час випробування рідких ВР наважку поміщають у чашку з м'якого металу, щоб унеможливити випліскування ВР із приладу під час удару.

Для визначення чутливості ВР до удару в основному застосовують три види випробувань:

- 1) частість вибухів (прилад № 1, маса 10 кг, висота 250 мм);
- 2) нижня межа в приладі № 2;
- 3) верхня межа в приладі № 2.

В останніх двох випадках наважку (0,12 г) заздалегідь підпресовують під тиском 3 000 кг/см².

Чутливість ВР (X , %), що характеризується частістю вибухів, виражається у відсотках та обчислюється за формулою:

$$X = \frac{N \cdot 100\%}{M}, \quad (1.6)$$

N – кількість дослідів, у яких відбувся вибух,

M – загальна кількість паралельних випробувань.

Чутливість ВР, що характеризується нижньою або верхньою межею, виражається висотою (мм) падіння вантажу, масою 10 кг.

Нижня межа – це максимальна висота падіння вантажу, за якої спостерігаються усі відмови.

Верхня межа – це мінімальна висота падіння вантажу, за якої спостерігаються усі вибухи.

1.6.5. Чутливість ВР до ударної хвилі

Оцінювання чутливості до ударної хвилі, що поширюється в середовищі, проводять за мінімальним або критичним тиском ($P_{кр}$) в ударній хвилі, що ініціює детонацію в заряді.

Збудження стійкої детонації в заряді ВР визначається її чутливістю до ініціувального імпульсу. Для кожної ВР існує деякий мінімальний ініціувальний імпульс, необхідний для збудження стійкої детонації заряду. Якщо прикладений

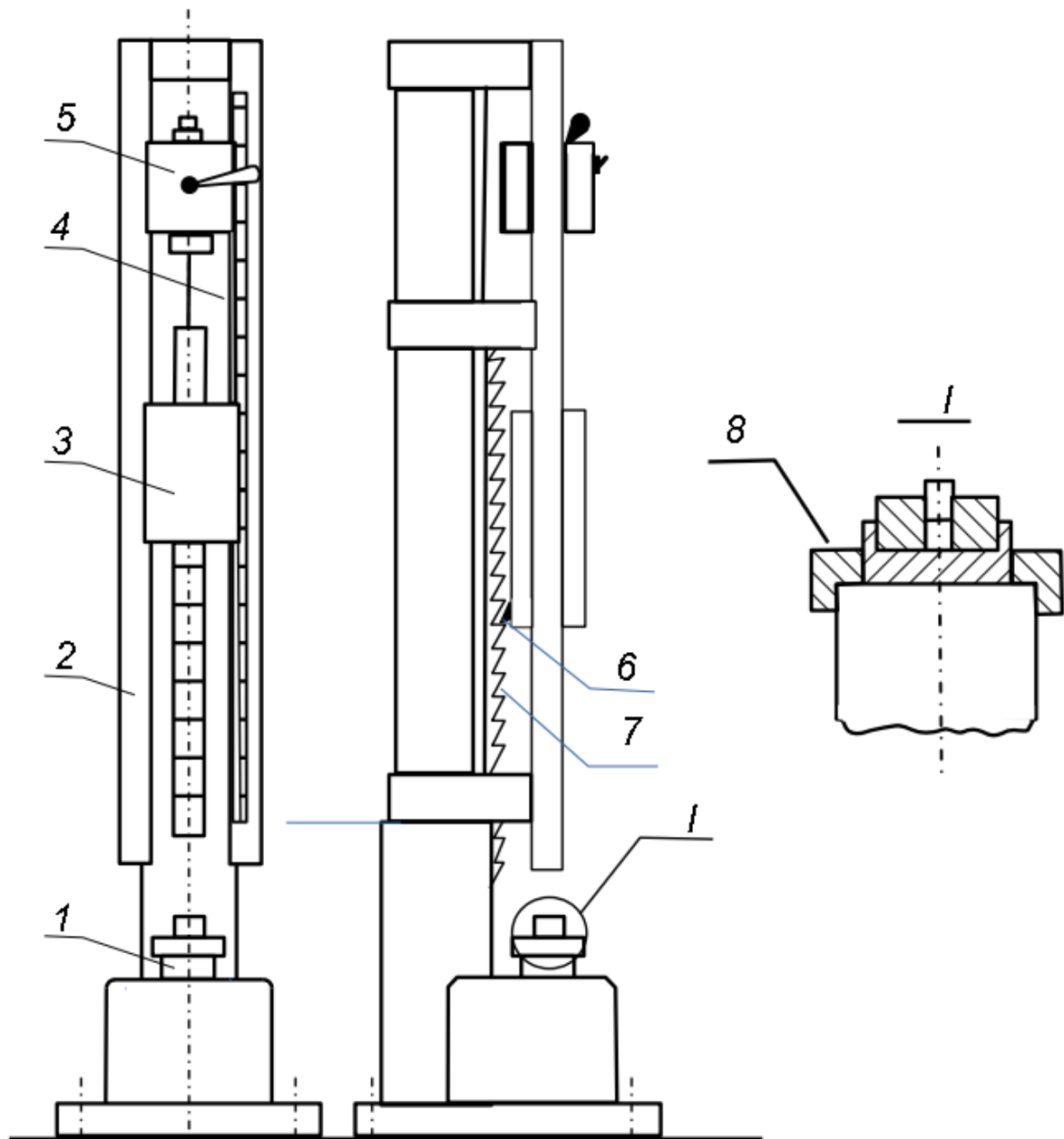


Рисунок 1.5 — Схема копра. 1 - ковадло, 2-колона, 3-вантаж, 4-лінійка, 5- пристрій для зачеплення і скидання вантажу, 6 - обмежувач руху, 7 - рейка зубчаста, 8 - роликівий прилад

імпульс *слабший за мінімальний*, то детонації не буде за будь-якого діаметра заряду. Очевидно, що в цьому разі відсутність детонації буде пов'язана з недостатністю ініціувального імпульсу. Знання мінімального ініціувального імпульсу для ВР дозволить більш правильно використовувати їх на практиці.

Мінімальний ініціувальний імпульс визначають так: наважка ініціувальної ВР (зазвичай гримучої ртуті), зважена з точністю $\pm 0,01$ г, запресовується в латунну чашку діаметром 6 мм під тиском 180 кгс/см^2 . Чашку з запресованою наважкою ВР поміщають у мідну гільзу від капсуля-детонатора № 8 і зверху вставляють відрізок вогнепровідного шнура до зіткнення з наважкою ВР. Ініціатор вставляють у заряд досліджуваної ВР діаметром 40 мм, масою 50 г, який встановлюється на свинцевий циліндр, як під час визначення бризантності. За величину мінімального ініціувального імпульсу беруть ту найменшу наважку ініціувальної ВР, за ініціації якої заряд досліджуваної ВР дає обтискання свинцевого стовпчика, близьке до обтискання, отриманого за стандартною пробєю Гесса.

Величини мінімального ініціувального імпульсу в г для низки ВР такі:

- гексоген ($1,0 \text{ г/см}^3$) 0,14
- побідит ВП-7 ($1,0 \text{ г/см}^3$) 0,14
- амоніт № 6 ($1,0 \text{ г/см}^3$) 0,17.

Визначення мінімального ініціувального імпульсу виражається масою ініціувальної ВР, здатною збудити стійку детонацію досліджуваної ВР, можливо лише для ВР, чутливих до первинних засобів ініціації. На практиці широко застосовуються ВР, що вимагають потужнішого ініціувального імпульсу, наприклад, вибуху патрона-бойовика.

Критичний діаметр детонації (критичний діаметр вибухової речовини – найменший діаметр циліндричного заряду вибухової речовини (ВР), за якого можливе поширення детонації за зарядом. За діаметром заряду меншим, ніж критичний, стійка детонація неможлива; навіть за умови використання потужного заряду для ініціювання вона неминуче затухає.

Критичний діаметр на практиці визначають методом телескопічних зарядів. За цим методом збирають заряд, що складається з набору циліндричних зарядів різного діаметра та завдовжки не менше ніж 10 діаметрів так, щоб вісь одного заряду служила продовженням осі іншого заряду. Такий складений заряд

ініціюють із боку великого заряду та визначають, на якій ступені затухла детонація.

Величини критичних діаметрів (мм) для деяких ВР такі:

- нітрогліцерин ($d = 1,59 \text{ г/см}^3$) 2,0
- гексоген ($d = 1,2 \text{ г/см}^3$) 1,0–1,5
- тротил порошкоподібний ($1,0 \text{ г/см}^3$) 8–10
- тротил литий ($1,46 \text{ г/см}^3$) 31
- грамоніт 79/21 ($0,9 \text{ г/см}^3$) 100
- грануліт АС-8 ($0,85 \text{ г/см}^3$) 120
- акватол ($1,35 \text{ г/см}^3$) 80

1.6.6 Стійкість ВР

Стійкістю ВР називають здатність ВР зберігати постійними свої первинні хімічні та фізичні властивості. Відповідно до цього розрізняють хімічну та фізичну стійкості ВР.

Хімічною стійкістю ВР називають здатність їх зберігати практично незмінними хімічний склад і хімічні властивості впродовж досить тривалого терміну. Вона залежить від хімічної природи та чистоти ВР.

Показником хімічної стійкості ВР є *гарантійний термін зберігання* – граничний термін, упродовж якого у ВР зберігаються первинний хімічний склад і властивості. Для збільшення гарантійних термінів до складу ВР вводять стабілізатори хімічної стійкості (крейда, сода)

На практиці визначення хімічної стійкості проводиться за манометричним методом на спеціалізованому приладі «Вулкан». Параметри проведення випробування: температура 110°C , тривалість витримки: 14 - 24 годин, збільшення тиску за рахунок газовиділення – не більше ніж 20 мм рт. ст.

Фізичною стійкістю ВР називають здатність ВР зберігати незмінними свої первинні фізичні властивості та структуру в умовах нормального зберігання та застосування.

Схильність ВР до тих або інших фізичних змін фіксується різними спеціальними пробами. Істотний вплив на здатність ВР до вибуху або зробити незручними в поводженні чинять такі фактори:

Гігроскопічність – це характерна для багатьох речовин здатність за певних зовнішніх умов поглинати вологу з довкілля. Гігроскопічність мають аміачно-селітряні ВР, що містять у своєму складі сильно гігроскопічну речовину – аміачну селітру.

Злежуваність — це здатність деяких порошкоподібних речовин втрачати під час зберігання сипучість і перетворюватися на міцну суцільну масу.

Водостійкість. Водостійкими називають такі ВР, заряди яких здатні під час безпосереднього контакту з водою зберігати впродовж деякого часу незмінними свої основні властивості або змінювати їх в незначному інтервалі.

Зміна вибухових властивостей ВР під час контакту з водою може відбуватися або внаслідок флегматизувальної дії води, або внаслідок часткового або повного розчинення у воді окремих компонентів.

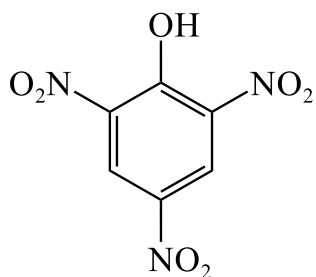
Досить водостійкі ВР – ВР на основі нітрогліцерину (зі значним його вмістом), тротилу (акватоли), емульсійні ВР.

Для надання водостійкості гідрофільним ВР у них необхідно вводити гідрофобні добавки. Особливо високу гідрофобність має парафін. На жаль, більшість гідрофобних добавок флегматизують ВР, тобто знижують їх чутливість до первинного імпульсу. Крім того, введення гідрофобних добавок призводить до зниження енергетики ВР і може відбитися на їх детонаційній здатності.

1.7. Технологічні та техніко-економічні вимоги до ВР

ВР, що використовуються на практиці, повинні задовільняти вимогам технологічності, тобто, задовільної здатності переробки у виробі. Виробами є предмети військового призначення (міни, артилерійські снаряди, авіабомби і т.д.) і громадського призначення (шашки і склади для гірничих та будівельних робіт і т.д.). Для їх спорядження ВР повинні бути такими, що або плавляться при порівняно невисокій температурі без загрози вибуху, або припускають їх

пресування у виробі необхідної форми або грануляцію. Крім того, оскільки у виробках ВР контактують з металічними поверхнями, вони не повинні викликати їх корозію. Наприклад, пікринова кислота (2,4,6-тринітрофенол, 1.ІІ) з успіхом використовувалась, як дешеве і технологічне бризантне ВР в часи російсько-японської (1904-1905 гг) війни під назвою «Шимоза» і «Мелініт».



(1.ІІ)

Але було з'ясовано, що ця речовина сильно кородує метал. При цьому утворюється залізна сіль пікринової кислоти, яка має підвищену чутливість до механічних дій, що створює небезпеку для довготривалого збереження снарядів і викликало декілька значних катастроф. Тому від використання цієї речовини, як ВР, відмовились вже в роки I світової війни.

Важливим у виробництва ВР є *економічні та екологічні показники* виробництва. При цьому можна виділити 2 групи продуктів:

- ☑ масові ВР широкого призначення,
- ☑ ВР спеціального призначення.

Перші виробляються великим тоннажем, на основі доступної сировини, технологічний процес синтезу містить невелику кількість хімічних стадій. Тому важливим є зниження собівартості за рахунок вдосконалення виробництва, раціональної переробки відходів виробництва, з тим, щоб ціна трималася на порівняно невисокому рівні для забезпечення конкурентоспроможності. Прикладом таких речовин є бризантні ВР (табл. 1.2).

Друга група, продукти спецпризначення, виробляються у невеликому обсязі, технологія їх виробництва містить багато хімічних стадій, внаслідок чого вихід кінцевого продукту невеликий. Внаслідок цього її вартість вельми велика. Але їх унікальні властивості для особливо відповідального використання роблять

принятною й вельми високу ціну. Наприклад 1,3,5-тріаміно-2,4,6-тринітробензен (1.1) отримують 10-стадійним синтезом, його ціна — порядку 1000 USD за 1 кг, але ця сполука на сьогодні є єдиною придатною для використання, як ініціатор вибуху ядерної зброї, яка виключає випадковий вибух навіть при падінні з великої висоти. Є також інші продукти для спецпризначення, які з відомих причини не афішуються, виробляються у вельми невеликій кількості і є вельми дорогими. Тут вже працює інша економіка, пов'язана з унікальністю властивостей таких продуктів.

Висновки лекції

1. Високоенергетичні речовини представляють собою велику групу продуктів (індивідуальних й сумішевих), що володіють значним запасом енергії, що може бути вивільнена у різних формах, зокрема у формі вибуху
2. Вибухові речовини розділяють на такі, що ініціюють, бризантні, металеві, а також – на первинні, вторинні та третинні.
3. Вибухова дія бризантних ВР характеризується бризантністю й фугасністю, що відрізняються між собою.
4. Явище вибуху обумовлено явищем детонації, що проявляється у розповсюдженні у середовищі ВР ударної хвилі, що утворюється під впливом ініціювання різними способами.
5. Вибухова речовини характеризуються, крім хімічних властивостей, специфічними показниками, які визначають їх властивості за галузями використання.

Перелік нових термінів і понять, розкритих в лекції

Високоенергетичні матеріали	Проба Гесса
Вибух	Проба і бомба Трауцля
Реакція вибухового перетворення	Чутливість вибухових речовин
Детонація	Температура спалаху

Критичні параметри детонації
Класифікація вибухових речовин
Ініціювальні вибухові речовини
Бризантні вибухові речовини
Метальні вибухові речовини
Первинні, вторинні, третинні ВР
Бризантність
Фугасність

Займістість
Чутливість до механічних впливів
Флегматизація
Сенсibilізація
Мінімальний імпульс ініціювання
Критичний діаметр детонації
Стійкість вибухових речовин
Гарантійний термін зберігання

Контрольні питання

1. Які продукти вважають високоенергетичними матеріалами?
2. За рахунок чого відбувається вивільнення енергії у високоенергетичних матеріалів?
3. Наведіть характеристики вибуху, як явища.
4. Що є «робочим тілом» при хімічному вибуху?
5. Як можна класифікувати вибухи?
6. Як можна розглядати вибуховий процес з точки зору хімічної термодинаміки?
7. Чи можуть сильно екзотермічні швидкі процеси бути невибуховими? Навести приклади.
8. Який фактор визначає дію вибуху?
9. У чому полягає сутність явища ініціації вибуху?
10. У чому полягають особливості процесу горіння твердих тіл?
11. У чому зміст поняття детонації? Чим вона відрізняється від горіння?
12. Який порядок величини має швидкість детонації?
13. За яких умов виникає детонація вибухових речовин?
14. Які є критерії класифікації вибухових речовин?
15. Наведіть приклади рідких вибухових речовин.
16. Що з хімічної точки зору являють собою речовини, що ініціюють?
17. Що таке вторинні та третинні вибухові речовини?
18. Що таке бризантність і фугасність? У чому між ними різниця?

19. Як можна визначити експериментально бризантність?
20. Що представляють собою індивідуальні бризантні вибухові речовини з точки зору хімії?
21. Яка величина характеризує фугасність? Як її можна визначити?
22. Як можна кількісно характеризувати чутливість вибухової речовини до удару?
23. Що характеризує температура спалаху? Як її можна визначити експериментально?
24. Що характеризує займістість вибухової речовини? Як її можна виміряти?
25. У чому сутність флегматизації вибухових речовин? Які речовини використовують як флегматизатори?
26. У чому сутність сенсibilізації вибухових речовин? Які речовини використовують як сенсibilізатори?
27. У чому сутність поняття «гарантійний термін зберігання» для вибухових речовин?
28. Які фактори характеризують фізичну стійкість вибухових речовин?
29. Яким вимогам повинні задовільняти вибухові речовини для спорядження боєприпасів

ЛЕКЦІЯ 2. ЕНЕРГЕТИКА ВИБУХУ

Мета лекції:

- ☑ Ознайомитися з базовими поняттями і теоретичними основами розрахунків енергетики і тиску вибуху методами хімічної термодинаміки.
- ☑ Ознайомитися з принципами комп'ютерних розрахунків енергетики вибуху в середовищі Excel.
- ☑ Отримати поняття о масштабі енергії вибуху, тиску, складу газів при вибуху.

Матеріал лекції

2.1 Фізичні основи і припущення у теорії вибуху

Дія вибухових процесів пов'язана з енергією, що вивільняється у вигляді теплоти продуктів вибуху. За рахунок цієї теплоти і обумовленою нею тиску відбувається руйнівна дія вибуху. Тому для прогнозування і оптимізації складу вибухових речовин та їх сумішей важно вміти розраховувати енергетичні показники вибуху. Для цього використовують методи хімічної термодинаміки.

Для розрахунків вводяться наступні припущення:

- ☑ Вибуховий процес, як такий, перебігає дуже швидко (за час $\sim 10^{-6} - 10^{-5}$ с). З цієї час енергія, що виділяється, не встигає розсіюватись у навколишнє середовище, тому процес вибуху можна *вважати адіабатичним*.
- ☑ За період часу вибуху об'єм, що займав ВР перед вибухом, починають займати продукти вибуху (газоподібні + тверді). При цьому, *об'єм судини (снаряду, шпуру і т.д.) в період вибуху залишається постійним* (руйнування з розширенням відбувається пізніше у часі).
- ☑ В процесі вибуху встановлюється *термодинамічна рівновага* між продуктами реакції вибухового розкладання. При цьому ВР розкладається *повністю і незворотно*.

Останнє припущення сильно ідеалізоване, оскільки хімічне перетворення ВР в умовах практичного застосування майже ніколи не буває повним, і навіть

частина ВР, в силу різних причин, завжди залишається й після вибуху (на цьому заснована судово-хімічна експертиза вибухів). Але ідеалізований розгляд є корисним, бо він дає картину, що є достатньо реалістичною і вірно відображає тенденцію процесу і порядок величин, що спостерігаються.

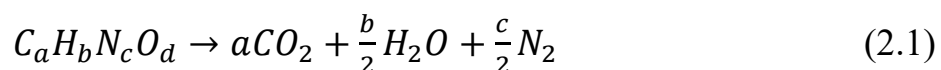
Виходячи з цих припущень, загальною енергією хімічного перетворення ВР (потенційною енергією) вважають *теплоту*, що виділяється під час вибуху ВР при $V = const$, без здійснення зовнішньої роботи. Наявність газів у продуктах вибуху робить можливою в процесі їх розширення перетворення тепла на механічну роботу.

2.2. Склад продуктів вибуху. Оксигеновий баланс.

В основі вибухових процесів лежать окислювально-відновлювальні реакції, су такі, що володіють максимальною енергетикою. Будь-яке ВР, індивідуальне або сумішеве, містить у своєму складі окислювальний та відновлювальний компоненти. Першим етапом розрахунків енергетики вибуху є укладання рівняння розкладу. Для індивідуальних ВР розклад пов'язаний з внутрішньо молекулярними перетвореннями, для сумішевих – також з міжмолекулярними перетвореннями.

Найбільш відомим методом укладання рівняння перетворення є метод оксигенового балансу.

Усі індивідуальні бризантні ВР містять у своєму складі атоми карбону, гідрогену, оксигену і нітрогену, загальну формулу можна уявити, як $C_a H_b N_c O_d$, де a , b , c , d – кількість атомів С, Н, N та О. Розглянемо рівняння повного окиснення ВР, вважаючи, що карбон окиснюється до CO_2 , гідроген — до H_2O , нітроген — до N_2 :



Необхідна кількість молів атомарного оксигену для отримання продуктів, згідно правої частини (2.1):

$$N_O = 2 \cdot a + \frac{b}{2}. \quad (2.2)$$

Різниця між наявною і потрібною кількістю молів атомарного кисню дорівнює:

$$\Delta N_O = d - 2 \cdot a - \frac{b}{2} = - \left(2 \cdot a + \frac{b}{2} - d \right). \quad (2.3)$$

Ця величина характеризує, чи вистачає кисню у складі молекули ВР для повного окиснення у відповідності до рівняння (2.1) і називається *кисневим балансом ВР*.

Якщо $\Delta N_O \geq 0$ – кисневий баланс доданий або нульовий. Це свідчить що кисню вистачає до повного окиснення ВР у процесі вибухової реакції за рівнянням (2.1). Зайва кількість кисню (від нульового значення) виділяється у вигляді молекулярного кисню.

Якщо $\Delta N_O < 0$ - кисневий баланс від’ємний, кисню *не вистачає* до повного окиснення за рівнянням (2.1). У цьому випадку відбувається утворення сполук карбону у вигляді суміші CO_2 , сажі (графіту) і CO .

Кисневий баланс (ОБ) на практиці виражають у відсотках відношення маси зайвої (надлишкової) кількості кисню до маси ВР за рівнянням:

$$\text{ОБ} = \frac{\left[d - 2 \cdot a - \frac{b}{2} \right] \cdot 16}{12 \cdot a + b + 14 \cdot c + 16 \cdot d} \cdot 100\% \quad (2.4)$$

де 12, 1, 14 та 16 — відповідно, атомні маси карбону, гідрогену, нітрогену та кисню.

Відношення

$$\alpha_{ox} = \frac{d}{2 \cdot a + \frac{b}{2}} \quad (2.5)$$

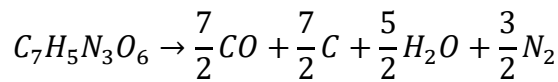
називається *кисневим коефіцієнтом (кисневим індексом) ВР*.

Приклад 2.1. Розрахувати кисневий баланс тротилу та нітрогліцерину і скласти рівняння їх вибухового розкладання.

Емпірична формула тротилу: $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$, $a=7$; $b=3$; $c=3$; $d=6$. Згідно з (2.3):

$$\Delta N_O = -2 \cdot 7 - \frac{3}{2} + 6 = -10,5.$$
$$\text{ОБ} = \frac{-10,5 \cdot 16}{12 \cdot 7 + 3 + 14 \cdot 3 + 16 \cdot 6} \cdot 100\% = -74,0\%$$

Кисневий баланс — від’ємний, кисню не вистачає до повного окиснення, серед продуктів: C і CO :

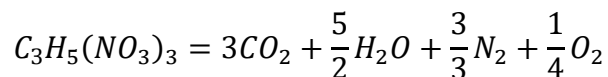


Нітрогліцерин: емпірична формула $C_3H_5N_3O_9$, $a=3$, $b=5$, $c=3$, $d=9$. Згідно (2.3)

$$\Delta N_o = -2 \cdot 3 - 5/2 + 9 = +0,5.$$

$$OB = \frac{0,5 \cdot 16}{12 \cdot 3 + 5 + 14 \cdot 3 + 16 \cdot 9} \cdot 100\% = 3,52\%$$

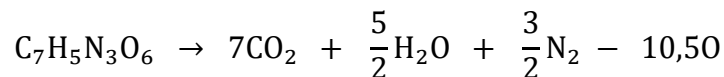
Оксигеновий баланс — доданий, кисню — надлишок, утворюються CO_2 і O_2 :



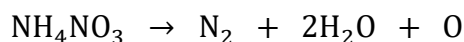
Оксигеновий баланс можна використовувати для розрахунків вибухових сумішей.

Приклад 2.2. Розрахувати склад суміші тротилу і нітрату амонію, яка має нульовий оксигеновий баланс. Перевірити, де буде більше газовиділення після вибуху: для тротилу гранульованого або для його суміші з нітратом амонію, якщо об'єм обох складів зарядів однаковий. Насипна маса тротилу гранульованого: 1200 кг/м^3 , нітрату амонію: 750 кг/м^3 .

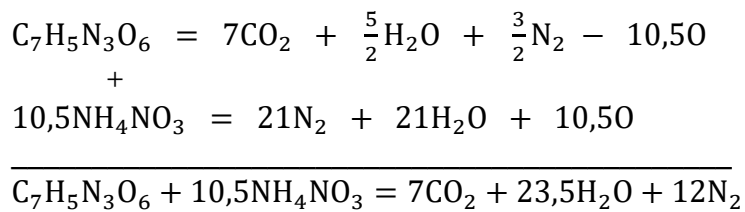
Запишемо рівняння вибухового розкладання тротилу з повним окисненням до CO_2 і додамо до нього оксигеновий баланс



Оксигеновий баланс: $\Delta N_o = -10,5$ свідчить, що до повного окиснення 1 моля тротилу не вистачає 10,5 моль атомів кисню, джерелом яких може бути нітрат амонію. При розкладанні 1 моля нітрату амонію виділяється формально 1 г-атом кисню:



Для того, щоб отримати суміш тротилу з нітратом амонію, що має нульовий оксигеновий баланс, слід помножити рівняння розкладання нітрату амонію на 10,5 і додати до рівняння розкладання тротилу:



На підсумок отримали рівняння, у якому виконується баланс з усіх елементів, у тому числі, з кисню.

З цього рівняння випливає, що у суміші на 1 моль тротилу приходиться 10,5 моль нітрату амонію.

Підрахуємо масовий склад суміші. Маса 1 моль тротилу складе $1 \cdot 227 = 227$ г. Маса 10,5 моль NH_4NO_3 : $10,5 \cdot 80 = 840$ г:

Маса суміші: $227+840=1067$ г. Масові частки компонентів у %:

$$\text{тротил: } \frac{227}{1067} \cdot 100\% = 21,27\%; \quad NH_4NO_3: \frac{840}{1067} \cdot 100\% = 78,73\%$$

Розрахуємо насипну масу суміші:

$$d_{\text{сум}} = \frac{1200 \cdot 21,27 + 750 \cdot 78,73}{100} = 846 \text{ кг/м}^3 \text{ (г/дм}^3\text{)}$$

Розрахуємо кількість молів тротилу у 1 дм³ заряду гранульованого ТНТ:

$$N_1 = \frac{1200 \cdot 1}{227} = 5,286 \text{ моль}$$

Розрахуємо масу тротилу в 1 дм³ суміші: $M_2 = \frac{1 \cdot 846 \cdot 21,27}{100} = 179,9$ г

Кількість молів тротилу в 1 дм³ суміші: $N_2 = \frac{179,9}{227} = 0,792$ моль

Розрахуємо кількість молів газів для кожного варіанту. Воду будемо вважати також газоподібною. При вибуху тротилу, згідно з рівнянням вибуху, з 1 моля тротилу виділяється 7,5 моль газів (3,5 моль CO + 2,5 моль H_2O + 1,5 моль N_2). На 5,286 моль тротилу виділиться $7,5 \cdot 5,286 = 39,64$ моль

При вибуху 1 моль тротилу з суміші виділяється 42,5 моль газів (7 моль CO , 23,5 моль H_2O , 12 моль N_2). На 0,792 моль тротилу суміші виділиться $42,5 \cdot 0,792 = 33,66$ моль газів. Тобто, у даному випадку для чистого тротилу, незважаючи на нестачу кисню на повне згоряння, газоподібних продуктів виділяється більше, ніж у суміші з нульовим оксигеновим індексом.

Деякі промислові ВР, зокрема амонали, містять алюміній, що додається для підвищення теплового ефекту. Алюміній виступає, як відновник і поглинає кисень, тобто має від'ємний оксигеновий баланс.

2.3. Тепловий ефект вибуху

Тепловий ефект вибуху розраховують методами хімічної термодинаміки.

2.3.1. Короткі відомості з хімічної термодинаміки

Внутрішня енергія системи U - це загальний її запас, що включає енергію поступального й обертального руху молекул, енергію внутрішньо молекулярних коливань атомів і атомних груп, енергію руху електронів, внутрішньоядерну енергію тощо. Внутрішня енергія - повна енергія системи без потенційної енергії, зумовленої положенням системи в просторі, і без кінетичної енергії системи як цілого.

Перший закон термодинаміки - закон збереження енергії. Теплота Q , поглинута системою, йде на зміну її внутрішньої енергії ΔU і на здійснення роботи A :

$$Q = \Delta U + A \quad (2.6)$$

Тепловий ефект термодинамічного процесу, зокрема у хімічної реакції називається кількість теплоти, що виділяється або поглинається системою за наступних умов:

- ☑ у процесі *відсутня корисна робота* (тобто, відсутнє розширення або стиснення);
- ☑ температура *вхідних і кінцевих речовин однакова*.

Якщо існує корисна робота, то тепловий ефект відрізняється від кількості теплоти на величину цієї роботи.

У термодинаміці тепловий ефект вважається

- *доданим*, якщо енергія *поглинається* системою,
- *від'ємним*, якщо енергія *виділяється* системою.

Теплота є величиною, що залежить прямопропорційно від кількості речовини. Коефіцієнт пропорційності позначається літерою q і, в залежності від шкали виміру кількості, носить такі назви:

- ☑ питома теплота [Дж/кг] — коли кількість вимірюється в шкалі мас (в кг);
- ☑ молярна теплота [Дж/моль] – коли кількість вимірюється у молях.

Аналогічно, питома або молярна внутрішня енергія позначається малою літерою u і має такі ж самі одиниці виміру.

Ізохорний процес ($V = \text{const}$). В хімічних реакціях A - це робота проти зовнішнього тиску:

$$A = p \cdot \Delta V, \quad (2.7)$$

де $\Delta V = V_2 - V_1$ - зміна об'єму системи. В ізохорному процесі $V = \text{const}$ і $\Delta V = 0$.

Тоді $A=0$; теплота при постійному об'ємі:

$$Q_V = \Delta U \quad (2.8)$$

Питома (молярна) ізохорна теплота позначається як q_V .

Ізобарний процес ($p = \text{const}$). Теплота:

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1). \quad (2.9)$$

Позначимо: $H = U + pV$. Тоді:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (2.10)$$

Питома (молярна) ізобарна теплота позначається як q_p .

Ентальпія. Величину H називають ентальпією. Ентальпія, як і внутрішня енергія, є функцією стану; її зміна (ΔH) визначається *тільки початковими та кінцевими станами системи і не залежить від шляху переходу*. Ентальпія, подібно внутрішній енергії, залежить прямопропорційно від кількості речовини, коефіцієнт пропорційності носить назви питомої (Дж/кг) або молярної (Дж/моль) ентальпії і позначається літерою h .

Теплоємність (С)— кількість теплоти, що поглинається (виділяється) тілом у процесі нагрівання (охолодження) на 1 кельвін. Одиниця виміру: Дж/К. В залежності від процесу, розрізняють:

- ☑ теплоємність при постійному об'ємі (C_V) для ізохорного процесу;
- ☑ теплоємність постійному тиску (C_p) для ізобарного процесу.

Теплоємність змінюється прямо пропорційне кількості речовини. Коефіцієнт пропорційності між теплоємністю і кількістю речовини позначається малою літерою c і, в залежності від того, у якій шкалі вимірюється остання, носить такі назви:

- ☑ *питома теплоємність* [Дж/(кг·К)] — коли кількість вимірюється в одиницях маси (кг);
- ☑ *молярна теплоємність* [Дж/(моль·К)]— коли кількість вимірюється у молях.

Далі, якщо це не оговорено, будемо мати на увазі молярні теплоємність, ентальпію і внутрішню енергію

Істинна ізохорна теплоємність визначається, як похідна від внутрішньої енергії по температурі:

$$C_V = \frac{dU}{dT}; \quad c_V = \left[\frac{du}{dT} \right] \quad (2.11)$$

Істинна ізобарна теплоємність визначається, як похідна від ентальпії по температурі:

$$C_p = \frac{dH}{dT}; \quad c_p = \left[\frac{dh}{dT} \right]_p \quad (2.12)$$

Відповідно, знаючи залежність мольної теплоємності від температури, можна розрахувати значення Δu і Δh в заданому інтервалі температур шляхом інтегрування:

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT; \quad \Delta u = \int_{T_1}^{T_2} c_V(T) dT \quad (2.13)$$

Крім істинної теплоємності, в розрахунках використовують *середню теплоємність*:

$$\bar{c}_p = \frac{\int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dt}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta h(T_1, T_2)}{(T_2 - T_1)}; \quad \bar{c}_V = \frac{\int_{T_1}^{T_2} c_V(T) dt}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta u(T_1, T_2)}{(T_2 - T_1)} \quad (2.14)$$

Для ідеальних газів мольні теплоємності c_p і c_V пов'язані рівнянням Майєра:

$$c_p - c_V = R, \quad (2.15)$$

де R – універсальна газова стала. Тому у довідниковій літературі приводяться дані, як правило, тільки для ізобарного процесу.

Теплоємність речовин залежить від температури. Для неорганічних газів залежність c_p от T описується емпіричним рівнянням:

$$c_p(T) = a + b \cdot T + \frac{c}{T^2}. \quad (2.16)$$

Для органічних речовин теплоємність в газовому стані описується поліномом 3-го ступеня:

$$c_p(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 \quad (2.17)$$

Значення коефіцієнтів рівнянь наведені у довідниковій літературі.

Для рідких і твердих речовин зміни об'єму з тиском незначні, ними нехтують і вважають, що $c_p = c_V$. Залежність теплоємності цих речовин від температури є достатньо слабкою, для технічних розрахунків достатньо використовувати табличне значення теплоємності при 25°C.

Стандартні стани. Буди яке тіло або речовина завжди володіють значенням внутрішньої енергії або ентальпії. Абсолютне значення цих величин невідомі й не можуть бути вимірені. Але можна виміряти зміни цих величин порівняно з певним станом. У фізичній хімії стандартним станом є: температура 25°C (298,15 К), тиск 1 атм (760 мм рт. ст., 101325 Па). У техніці за стандартний стан прийнята температура 0°C і тиск 1 атм. У деяких довідниках наводяться дані для гіпотетичного стандартного стану 0 К і тиск 1 атм.

Принципово вибір стандартного стану не має значення, але при його виборі всі розрахунки слід проводити у однієї системі.

Закон Гесса: тепловий ефект хімічної реакції визначається різницею енергій продуктів і вхідних речовин і не залежить від енергій проміжних продуктів, що утворюються на проміжних стадіях процесу. У ізобарному процесі тепло реакції дорівнює різниці ентальпій ΔH , у ізохорному — різниці внутрішніх енергій ΔU . Ці величини пов'язані співвідношенням:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(P \cdot V), \quad (2.18)$$

де член $\Delta(P \cdot V)$ виражає приріст роботи розширення.

Для ідеального газу виконується рівняння Клапейрона:- Менделєєва:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T, \quad (2.19)$$

де P – тиск газу, Па;

V – об'єм газу, м³;

n – кількість молів газу,

$R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ – універсальна газова стала,

T — абсолютна температура, К,

Тоді при постійній температурі T для хімічної реакції, що супроводжується зміною кількості молів Δn :

$$\Delta U = \Delta H - R \cdot T \cdot \Delta n \quad (2.20)$$

Теплота утворення. Фундаментальною величиною для хімічної термодинаміки є теплота утворення. Це — теплота, що утворюється або поглинається при утворенні речовини з елементів у стандартному стані (25°C, 101325 Па). Значення стандартної ентальпії утворення H_f^0 багатьох неорганічних та органічних сполук наведені у довідниках.

«Будівельним матеріалом» для ентальпії утворення органічних сполук є карбон (графіт, $C_{\text{гр}}$), водень (H_2), кисень (O_2), азот (N_2), сульфур (S ромбічний), галогени (Cl_2 , Br_2 , I_2). Для цих сполук ентальпія утворення *дорівнює нулю*. Для інших форм цих елементів ентальпія утворення відрізняється від нуля.

Розрахунок стандартних ентальпії й теплоти реакції за допомогою ентальпії утворення. Алгоритм розрахунків:

Записати і зрівняти рівняння реакції, наприклад, $n_1A + n_2B = n_3C + n_4D$.

☑ Знайти у довідникової літературі (включаючи Інтернет) значення h_f^o для кожного учасника реакції.

☑ Розрахувати сумарну ентальпію продуктів реакції з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Sigma H_{f,\text{прод}}^o = n_3 \cdot h_{f,C}^o + n_4 \cdot h_{f,D}^o. \quad (2.21)$$

☑ Розрахувати сумарну ентальпію вхідних речовин реакції з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

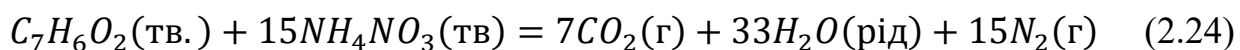
$$\Sigma H_{f,\text{вхід.}}^o = n_1 \cdot h_{f,A}^o + n_2 \cdot h_{f,B}^o. \quad (2.22)$$

☑ Розрахувати стандартну ентальпію реакції як різницю між сумарними ентальпіями продуктів та вхідних речовин:

$$\Delta H_{\text{реакції}}^o = \Sigma H_{f,\text{прод}}^o - \Sigma H_{f,\text{вхід.}}^o. \quad (2.23)$$

Індекс «^o» означає, що тиск і температура відповідають стандартним умовам (P = 101325 Па, T = 298,15 К. Нижче зустрінеться позначення ΔH_T^o , воно означає величину зміни ентальпії при P=101325 Па і температурі, що відрізняється від стандартної.

Приклад 2.3. Розрахувати стандартну ентальпію реакції окиснення бензойної кислоти $C_7H_6O_2$ нітратом амонію, що перебігає за рівнянням:



Примітки. 1. Значення ентальпії реакції залежать від ентальпії кожної речовини, що, у свою чергу, залежить від агрегатного стану речовини. Тому в термохімічних рівняннях обов'язково слід вказувати агрегатний стан — твердий, рідкий або газоподібний для кожного реагенту і продукту.

2. Як правило, термохімічні розрахунки відносять до 1 моля обраної речовини. Тому усі коефіцієнти після зрівнювання ділять на коефіцієнт при цієї речовині. В даному випадку такою речовиною є бензойна кислота, для якої коефіцієнт дорівнює 1.

Для розв'язання знаходимо у електронному довіднику значення стандартної ентальпії утворення речовин в Кдж:

Вхідні речовини		Продукти		
$C_7H_6O_2$ (тв.)	NH_4NO_3 (тв.)	CO_2 (г)	H_2O (рід)	N_2 (г)
-385,14	-365,43	-393,51	-393,51	0

Розраховуємо сумарну стандартну ентальпію вхідних речовин:

$$\Sigma H_{\text{вхід}} = -385,14 + 15 \cdot (-365,43) = -5866,6 \text{ КДж}$$

Розраховуємо сумарну стандартну ентальпію продуктів:

$$\Sigma_{\text{прод}} = 7 \cdot (-393,51) + 33 \cdot (-393,51) + 15 \cdot 0 = -15740 \text{ КДж}$$

Стандартна ентальпія реакції:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -15740 - (-5866,6) = -9873,81 \text{ КДж}$$

Від'ємне значення ΔH_{298}° свідчить, що в ізобарному процесі в стандартних умовах *тепло виділяється*: $Q = -\Delta H_{298}^{\circ} = 9873,81 \text{ КДж}$

Перехід до ΔU_{298}° . До моменту руйнування процес вибуху перебігає, як ізохорний процес (при постійному об'ємі). Тому при розрахунках вибухових процесів слід розраховувати не ΔH_{298}° , а ΔU_{298}° . Стандартне значення зміни внутрішньої енергії хімічної реакції пов'язано з зміною ентальпії рівнянням:

$$\Delta U_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - \Delta n \cdot R \cdot T^{\circ}, \quad (2.25)$$

де Δn – різниця кількості молів газоподібних продуктів і газоподібних вхідних речовин,

$T^{\circ} = 298,15 \text{ К}$ – температура в стандартному стані (25°C),

R – універсальна газова стала.

Примітка: у рівнянні (2.25) величини ΔU_{298}° і ΔH_{298}° слід брати у Дж. Оскільки табличні значення цих величин надаються в Кдж, їх в розрахунках слід помножити на 10^3 .

Приклад 2.4. Розрахувати величину ΔU_{298}° для прикладу 2.3.

З рівняння (2.24) знаходимо кількість газоподібних речовин:

- серед продуктів: CO_2 (7 моль) + N_2 (15 моль) = 22 моль;

- серед вхідних речовин: газоподібних продуктів немає

$$\text{Тоді: } \Delta n = 22 - 0 = 22;$$

$$\begin{aligned} \Delta U_{298}^{\circ} &= -9873,81 \cdot 10^3 - 22 \cdot 8,314 \cdot 298,15 = -9928344,0202 \text{ Дж} \\ &= -9928,34 \text{ КДж} \end{aligned}$$

Розрахунок ΔH_T^o і ΔU_T^o . Для розрахунків вибухів необхідно розраховувати значення змін ентальпії та внутрішньої енергії при температурах, що відрізняються від стандартної (298K⁴) Для розрахунків цих величин використовують залежність ентальпії й внутрішньої енергії від температури:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p(T) dT, \quad (2.26)$$

$$\Delta U_T^o = \Delta U_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_v(T) dT, \quad (2.27)$$

де $\Delta C_p, \Delta C_v$ – відповідно, зміни теплоємностей (ізобарної та ізохорної) в реакції. Оскільки в довідковій літературі наводяться дані переважно для C_p , будемо проводити розрахунки ентальпії з подальшим розрахунком на її основі внутрішньої енергії.

Для реакції $n_1A + n_2B = n_3C + n_4D$ величину ΔC_p розраховують, як різницю між сумарною теплоємністю продуктів і вхідних речовин:

$$\Delta C_p = (n_3 \cdot C_{p,C} + n_4 \cdot C_{p,D}) - (n_1 \cdot C_{p,A} + n_2 \cdot C_{p,B}). \quad (2.28)$$

У реакціях, що наявні при вибуху ВР, можуть утворюватися газоподібні та тверди продукти. Для газоподібних продуктів: CO₂, CO, H₂O, N₂ та інших, використовують залежності істинної теплоємності від температури (2.16). Для твердих продуктів, що можуть утворюватися або містяться, як наповнювачі: карбон (графіт), оксид алюмінію, карбонат калію, діоксид силіцію та ін., як правило, в літературі не завжди є дані про температурну залежність. У такому випадку використовують або середнє значення теплоємності у достатньо широкому інтервалі температур, або стандартне значення теплоємності при 298 К. Для твердих і речовин теплоємності c_p і c_v вважають однаковими. Що стосується води, то у розрахунках завжди використовують термодинамічні дані для *газоподібного стану*.

Для речовин, у яких теплоємність описується рівнянням (2.16), рівняння (2.26) можна проінтегрувати:

4 В подальших розрахунках ми будемо округляти стандартну температуру 298,15 К до 298 К. Це достатньо для забезпечення технічних розрахунків з прийнятною точністю

$$\begin{aligned} \Delta H_T^o &= \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p(T) dT = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T (a + b \cdot T + c/T) dT = \\ &= \Delta H_{298}^o + a \cdot (T - 298) + b \cdot (T^2 - 298^2) + c \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \end{aligned} \quad (2.28)$$

До таких речовин відносяться усі неорганічні гази, що утворюються під час вибуху, а також, карбон (графіт), що утворюється під час вибуху речовин н від'ємним оксигеновим балансом. Для рідких і твердих речовин, де використовується середня теплоємність \bar{C} , ентальпія речовини при температурі T буде описуватись рівнянням:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \bar{C} \cdot (T - 298) \quad (2.29)$$

Аналогічні формули існують для зміни внутрішньої енергії. Для хімічних реакцій зміни ентальпії й внутрішньої енергії в хімічній реакції розраховують, як різницю між цими величинами для продуктів і вхідних речовин, як описано вище.

2.3.2 Розрахунок температури вибуху

При розрахунку розглядається наступні термодинамічні процеси:

1. Початковий стан: ВР при $T=298$ К і $P=101325$ Па, внутрішня енергія U_{298}^o ;
2. Далее при $T=298$ К і $P=101325$ Па відбувається незворотна вибухова реакція як ізохорний процес з виділенням кількості тепла $Q = -\Delta U_{p-ції}^o$.
3. За рахунок цього тепла в адіабатичному процесі (без обміну теплом з навколишнім середовищем) відбувається нагрів продуктів реакції до певної температури T .

При цьому уводиться припущення, що газоподібні продукти вибуху, незважаючи на високий тиск, поведуться, як ідеальні гази. Експериментальні дослідження показують, що гази при температурі більше 1000 К і високих тисках (більше 10 МПа) дійсно, поведуться, як реальні гази, для них починає виконуватися рівняння стану Клапейрона - Менделєєва (2.19).

Для розрахунку температури можна використовувати закон збереження енергії. Розглянемо тепловий баланс:

☑ прихід тепла — тепло від хімічної реакції вибуху, що дорівнює для ізохорного процесу зміні внутрішньої енергії (зі зворотним знаком):

$$Q_{p-ції} = -\Delta U_{p-ції}^o ;$$

☑ витрата тепла — йде на зміну фізичного тепла — нагрів продуктів від 298 К до кінцевій температурі Т.

Рівняння балансу має вид:

$$\bar{Q}_{физ} = \bar{C}_V(T) \cdot (T - 298) = -\Delta U_{p-ції}^o, \quad (2.30)$$

$\bar{C}_V(T)$ - середня ізохорна теплоємність продуктів вибуху, в інтервалі температур від 298 до Т, К:

$$\bar{C}_V(T) = \sum_{газ} n_{i,газ} \cdot \bar{c}_{V,i}(T) + \sum_{ТВ} n_{j,ТВ} \cdot \bar{c}_{ТВ,j}(T), \quad (2.31)$$

де $n_{i,газ}, n_{j,ТВ}$ - кількість молів газоподібних і твердих продуктів у розрахунку на 1 моль ВР,

$\bar{c}_{V,i}(T), \bar{c}_{ТВ,i}(T)$ середні молярні теплоємності для газів і твердих продуктів, що залежать від температури Т.

З врахуванням рівняння Майера (2.15) і залежності ізобарної теплоємності від температури для газоподібних продуктів середнє значення мольної ізохорної теплоємності в діапазоні температур [298;Т} складає:

$$\begin{aligned} \bar{c}_V(T) &= \frac{\int_{298}^T [c_P(T) - R] dT}{T - 298} = \frac{\int_{298}^T (a + b \cdot T + \frac{c}{T^2} - R) dt}{T - 298} = \\ &= \frac{(a - R) \cdot (T - 298) + 0,5 \cdot b \cdot (T^2 - 298^2) + c \cdot (\frac{1}{298} - \frac{1}{T})}{T - 298} \end{aligned} \quad (2.32)$$

У (2.31) результат представлений у Дж. Для зручності його слід перевести у КДж шляхом ділення на 1000.

Підставляючи (2.32) у (2.31) й (2.30), отримаємо нелінійне рівняння:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N_{газ}} n_i \cdot \left[(a_i - R) \cdot (T - 298) + 0,5 \cdot b_i \cdot (T^2 - 298^2) + c_i \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right] + \\ + \sum_{j=1}^{N_{ТВ}} n_j \cdot \bar{c}_{ТВ,j} \cdot (T - 298) = Q_{p-ції} \end{aligned} \quad (2.33)$$

В рівнянні (2.33):

- ☑ індекс « i » відноситься для газоподібних продуктів і графіту(карбону), для яких теплоємність описується рівнянням (2.16),
- ☑ індекс « j » відноситься до твердих продуктів вибуху, включаючи домішки твердих речовин (пісок, скло), що додають у вибухові суміші,
- ☑ n – кількість молів продуктів на 1 моль вхідного ВР: з індексом i – для газоподібних продуктів і графіту, з індексом j – для твердих продуктів,
- ☑ $\bar{c}_{\text{ТВ},j}$ - середня мольна теплоємність j -тої твердої речовини (крім графіту (сажі))

Структура (2.33) становиться наочною при запису у вигляді таблиці Excel.

У цьому програмному продукті також є засоби розв'язання нелінійних рівнянь методом послідовних наближень. Сутність полягає у наступному. Спочатку задається деяке початкове наближення до шуканого значення невідомого. Далі, за спеціальним алгоритмом, рішення уточнюється поки рівняння не перетворюється у тотожність з необхідною точністю, зокрема $\sim 10^{-6}$.

Приклад 2.5. Розрахувати максимальну температуру вибуху тротилу (ТНТ).

Для розрахунків створений проект Excel (рис. 2.1). У верхньому лівому куті наведено рівняння реакції вибуху. Під рівнянням розташована таблиця з довідниковими термодинамічними даними для вхідних речовин: стандартної ентальпії утворення, коефіцієнтів теплоємності продуктів за рівнянням (2.16).

Праворуч від неї розташована таблиця розрахунків стандартної ентальпії реакції вибуху ТНТ:

- ☑ у рядку 6 містяться назви продуктів,
- ☑ у рядку 7 містяться коефіцієнти рівняння вибуху. У ТНТ, як вхідної речовини, коефіцієнт дорівнює (-1).
- ☑ у рядку 8 наведені скопійовані дані зі стандартної ентальпії утворення,
- ☑ У рядку 9 наведені добутки стандартної ентальпії на кількість молів речовини. Формула комірки J9: =J7*J8,

У комірці O9 наведений результат розрахунку стандартної ентальпії реакції.

Формула комірки: =СУММ(J9:N9),

Нижче наведено таблицю розрахунків стандартної внутрішньої енергії і стандартної теплоти реакції:

у комірці H13 скопійовано значення стандартної ентальпії реакції з комірки O9,

у комірках I13, J13 наведені значення стандартної температури і кількості газоподібних продуктів вибуху на й моль ТНТ,

Розрахунок максимальної температури вибуху ТНТ

Реакція: $C_7H_5N_3O_6 \rightarrow \frac{7}{2}CO + \frac{7}{2}C + \frac{5}{2}H_2O + \frac{3}{2}N_2$

Розрахунок ΔH_{298}° на 1 моль ТНТ

Речовина	CO(г.)	H ₂ O(г.)	N ₂	C (графіт)	ТНТ(мг)
Коеф	3,5	2,5	1,5	3,5	-1
$\Delta H_{f,i}^\circ$, КДж	-110,53	-241,81	0,00	0,00	59,4
ΔH , КДж	-386,855	-604,525	0	0	-59,4
					ΔH_{298}°
					-1050,78 КДж

Розрахунок ΔU_{298}°

ΔH_{298}°	T	Δp	$\Delta nRT/1000$	ΔU_{298}°
-1050,78	298	7,5	18,58179	-1069,362 КДж
			Q=	1069,362 КДж

Розв'язок

T0, K	Q	Q1	Delta
1000	1069,3618	171,4974774	897,864

Речовина

Речовина	Коеф. c _v (Дж)			коэф.	a(T-298)			b(T ² -298 ²)	c(1/298-1/T)	Qi
	a	b 10 ³	c 10 ⁻⁵		1000	2000	1000			
CO(г.)	20,096	4,1	-0,46	3,5	14,11	1,8679518	-0,10836	55,534		
H ₂ O(г.)	21,686	10,71	0,33	2,5	15,22	4,8794546	0,07774	50,452		
N ₂	19,566	4,27	0,00	1,5	13,74	1,9454035	0	23,521		
C (графіт)	16,86	4,77	-8,54	3,5	11,84	2,1732025	-2,01177	41,99		
							Q1=	171,5		

Рисунок 2.1 — Проект Excel «Розрахунок максимальної температури вибуху ТНТ»

у комірці K13 проводиться розрахунок роботи розширення. Формула комірки: =J13*8,314*I13/1000. Ділення на 1000 дає величину у Кдж,

у комірці L13 проводиться розрахунок стандартної внутрішньої енергії, формула комірки: =H13-K13,

у комірці L14 проводиться стандартна теплота ізохорного процесу — права частина рівняння (2.33). Формула комірки: =-L13.

У лівій частині, під надписом «Розв'язок» – таблиця для розв'язання. В комірку A15 поміщаємо початкове наближення температури вибуху, у даному випадку: $T_0=1000$ К.

Далі будується таблиця розрахунків лівої частини рівняння (2.33):

- у комірках B18 — B20 містяться коефіцієнти а рівняння для ізохорної теплоємності, що на величину менше, ніж для ізобарної теплоємності. Формула комірки B18: $=C8-8,314$. Для графіту, як твердої речовини, ці коефіцієнти для ізобарної та ізохорної теплоємності є однаковими. Інші коефіцієнти копіювали з таблиці термодинамічних властивостей,
- у комірках F18:H21 розраховуємо компоненти лівої частини рівняння (2.33), що містяться у квадратних дужках. Формули комірок:

$$F18: =B18*(\$A\$15-298)/1000;$$

$$G18: =C18*(\$A\$15^2-298^2)/2000/1000;$$

$$H18: =D18*100*(1/298-1/\$A\$15);$$

$$I18: =СУММ(F18:H18)*E18,$$

в комірці I19 розраховуємо значення лівої частини рівняння (2.33). Формула комірки: $=СУММ(I18:I21)$,

у комірку B15 копіюємо значення правої частини рівняння (2.33). Формула комірки: $=L14$,

у комірку C15 копіюємо значення лівої частини рівняння (2.33). Формула комірки: $=I22$,

у комірці D15 розраховуємо різницю вмісту цих комірок. Формула комірки: $=B15-C15$.

Як впливає з рис. 2.1, різниця між теплотами у правій та лівій частинах (Δ) при $T = 1000$ К сильно різняться.

Для пошуку рішення виконуємо наступні дії:

на смужці Excel натискуємо кнопку «Данные».

у меню цій кнопці натискуємо кнопку «Анализ что, если»

у меню, що випало, натискуємо «Подбор параметра»

у вікні, що випало (рис. 2.2) встановлюємо параметри. Необхідно, щоб $\Delta = 0$ у комірці D15 за рахунок зміни значення температури у комірці A15 (рис. 2.2).

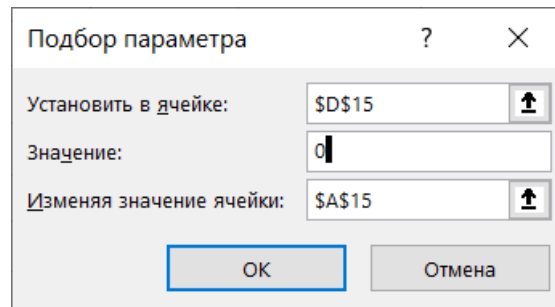


Рисунок 2.2 — Вікно «Подбор параметра»

Натискаємо ОК і через декілька секунд отримуємо результат:

T_0, K	Q	Q_1	Δ
3514,8766	1069,3618	1069,361859	-7E-05

Тобто, шукане рішення: $T = 3514,8 \text{ K} = 3242^\circ\text{C}$

З наведеного прикладу випливає, що у процесі вибуху досягається вельми висока температура.

Цікаво порівняти отримані результати з експериментальними даними. Легше всього це зробити на прикладі теплоти вибуху. За літературними даними теплота вибуху тротилу коливається від 4,103 МДж/кг до 4,605 МДж/кг (конвенційно приймається 4,184 МДж/кг, або рівно 1 термохімічна мегакалорія/кг). За результатами розрахунку мольна теплота складає 1069 КДж/моль. Мольна маса ТНТ складає 0,227 кг/моль. Звідси, теплота у перерахунку на 1 кг:

$$Q = \frac{1069}{0,227} = 4709 \text{ КДж/кг} = 4,71 \text{ МДж/кг}$$

Ця величина є вельми близькою до експериментальних значень, хоча й декілька перевищує їх. Це може бути наслідком того, що процес вибуху відрізняється від ідеального, але ця різниця не є великою.

2.3.3. Розрахунок максимального тиску вибуху

Для оцінки максимального тиску під час вибуху можна використовувати рівняння Клапейрона-Менделєєва (2.19). Враховуємо що ВР може використовуватися у різних формах: монолітного плаву, пресованого кристалічного порошку та інших, і ВР повинно заповнювати увесь об'єм заряду. З цього зрозуміло, що тиск буде залежати від щільності або насипної маси ВР.

Приклад 2.6. Розрахувати тиск при вибуху заряду пресованого тротилу ($d=1500 \text{ кг/м}^3$)

Будемо виконувати розрахунок для заряду масою 0,227 кг (1 моль) ТНТ. Нехтуємо об'ємом запалу. Об'єм заряду:

$$V = \frac{0,227}{1500} = 1,51 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$$

З рис. 2.1, з 1 моль тротилу утворюється 7,5 моль газів і 3,5 моль карбону (графіту, $d=2200 \text{ кг/м}^3$). Об'єм графіту складає:

$$V_{\text{гр}} = \frac{3,5 \cdot 0,012}{2200} = 1,95 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$$

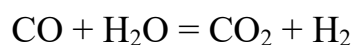
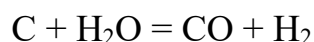
Це складає 12,6 % від об'єму заряду. Вільний об'єм, що заповнений газовою фазою, складає: $1,51 \cdot 10^{-4} - 1,95 \cdot 10^{-5} = 1,32 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$. З рівняння Клапейрона-Менделєєва:

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{7,5 \cdot 8,314 \cdot 3515}{1,32 \cdot 10^{-4}} = 1,66 \cdot 10^9 \text{ Па} = 1,66 \cdot 10^3 \text{ МПа}$$

Це — дуже великий тиск, який обумовлює руйнівну дію заряду.

2.4. Прикінцеві зауваження

Наприкінці відмітимо, що в разі нульового або доданого оксигенового балансу склад продуктів добре відповідає рівнянню вибуху. В разі від'ємного балансу, коли в системі є сполуки карбону у низьких ступенях окиснення, ситуація може ускладнюватися перебігом ряду реакцій з водою:



Ці реакції можуть мати значення при наявності в системі значної кількості води, наприклад, у випадку водонаповнених промислових ВВ. Розрахунок складу

газової фази з врахуванням цих реакції можливий на основі обчислень констант рівноваги цих реакцій і комп'ютерного розрахунку рівноважних концентрацій компонент, але такі розрахунки виходять за рамки нашого курсу.

Висновки з лекції

1. У основі вибухових процесів лежать окислювально-відновлювальні реакції. Для укладання реакції вибуху використовують метод оксигенового балансу.
2. Для оцінки енергії, температури і тиску вибуху використовують методи хімічної термодинаміки. Оскільки вибух перебігає швидко, процес розглядають, як адіабатичний.
3. При вибуху розвиваються висока температура (до 3000°C) і тиск (до десятків тисяч МПа), що обумовлює його руйнівну дію.

Перелік нових термінів і понять, розкритих в лекції

Продукти вибуху	Теплоємність
Оксигеновий баланс	Стандартна температура
Оксигеновий індекс	Закон Гесса
Робота вибуху	Рівняння Майєра
Теплота вибуху	Ентальпія утворення речовини
Внутрішня енергія і ентальпія	Температура вибуху
Ізохорний процес	Максимальний тиск вибуху

Контрольні питання

1. Які припущення використовуються при теплових розрахунках вибуху?
2. Що виражає оксигеновий баланс?
3. Який зміст поняття оксигенового індексу?
4. Як розраховується оксигеновий баланс?
5. Яка тривалість вибуху?
6. Чому для опису теплоти вибуху використовують модель ізохорного процесу?
7. Що таке стандартна ентальпія утворення? Як її можна розрахувати?

8. Як можна розрахувати ентальпію хімічної реакції?
9. Як з ентальпії хімічної реакції розрахувати зміну внутрішньої енергії та теплоту реакції?
10. Зміст поняття теплоємності. Що таке c_p й c_v ?
11. Для чого необхідна стандартна температура? Які значення стандартної температури використовуються на практиці?
12. Які рівняння описують теплоємність ідеальних газів?
13. Як можна розрахувати температуру вибуху?
14. У чому полягає зміст закону Гесса? Для чого його можна використовувати?
15. Яка надбудова Excel використовується для розрахунку температури вибуху?
16. Які побічні реакції можуть супроводжувати вибух у разі від'ємного оксигенового балансу?
17. Яке рівняння використовують при розрахунку тиску вибуху?
18. Яка температура може розвиватися при вибуху за порядком величини?
19. Яку температурну шкалу слід використовувати при розрахунках теплоємності газів?
20. У гірській справі для заповнення шурфів часто використовують емульсійні ВЗ, що складаються з 40-50 % розчинів нітрату амонію й дизельного пального, стабілізованого ПАР. На Вашу думку, де теоретично буде більше тиск вибуху: у емульсійного ВР або у сухого нітрату амонію, просоченого дизельним паливом?

ЛЕКЦІЯ 3. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ВИРОБНИЦТВА БРИЗАНТНИХ ВР

Мета лекції:

- ☑ Ознайомитись з основними рисами технології виробництва бризантних ВР, базовими продуктами і сировиною.
- ☑ Ознайомитись з організацією кислотного господарства і розрахунками кислотних сумішей.

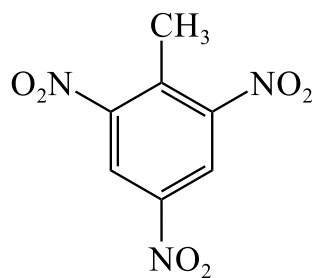
Матеріал лекції

3.1 Базові бризантні ВВ

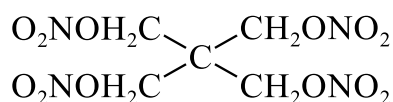
Щорічно у світі виготовляється декілька мільйонів тон вибухових речовин. Серед них значну кількість складають бризантні ВР. Вони використовуються для спорядження зброї у військовій справі і як основа для промислових ВР у гірничій справі й будівництві.

На теперішній час відомо багато речовин, що мають властивості бризантних ВР, але тільки невелика кількість з них випускається у широкому промисловому масштабі. Серед таких речовини, що наведені у табл. 1.2, найбільше значення мають наступні:

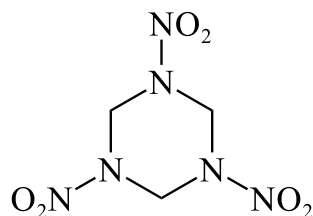
2,4,6-тринітротолуен (тол, тротил, ТНТ)



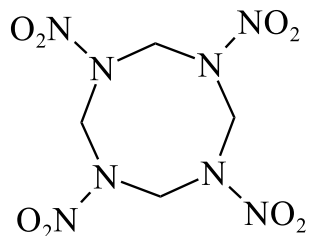
Тетранітрат пентаеритролу (Пентаеритролтетранітрат, тетранітропентаеритрит, ТЕН, пентрит, ніперит)



1,3,5-тринітро-1,3,5-
триазациклогексан (Гексоген,
циклотриметилентринітр-амін, RDX,
Т4)



1,3,5,7-тетранітро-1,3,5,7-
тетраазаціклоокта́н (Октоген,
циклотетраметилентетранітрамін,
HMX)



Технологія наведених ВР, а також, більшості інших бризантних ВР, не зважаючи на різні хімічні формули, мають багато спільного:

- наявність в молекулах нітрогруп, як внутрішньо молекулярних окисників;
- використання для уведення нітрогруп реакції нітрування в кислому середовищі;
- близьке апаратурне оформлення і вимоги безпеки.

Тому розуміння особливостей технології цього кола продуктів дає уявлення про характерні риси виробництва широкого кола бризантних ВР.

3.2 Сировина для виробництва

Основна сировина для виробництва базових ВР наведена на рис. 3.1.

Сульфатна кислота грає особливу роль у виробництві ВР, як середовище для багатьох процесів нітрування. У процесі виробництва сульфатна кислота регенерується і укріплюється. Для різних процесів використовують кислоту різної концентрації, у тому числі олеум – розчин SO_3 в H_2SO_4 . Для підвищення рентабельності на підприємствах з випуску ВР призводять також інші нітропродукти, зокрема нітробензен, мононітротолуєни та інші багатотоннажні продукти органічного синтезу. Тому ці підприємства випускають також сульфатну кислоту, не тільки для внутрішнього споживання і організації

замкненого циклу використання сульфатної кислоти, але як товарний продукт на продаж.

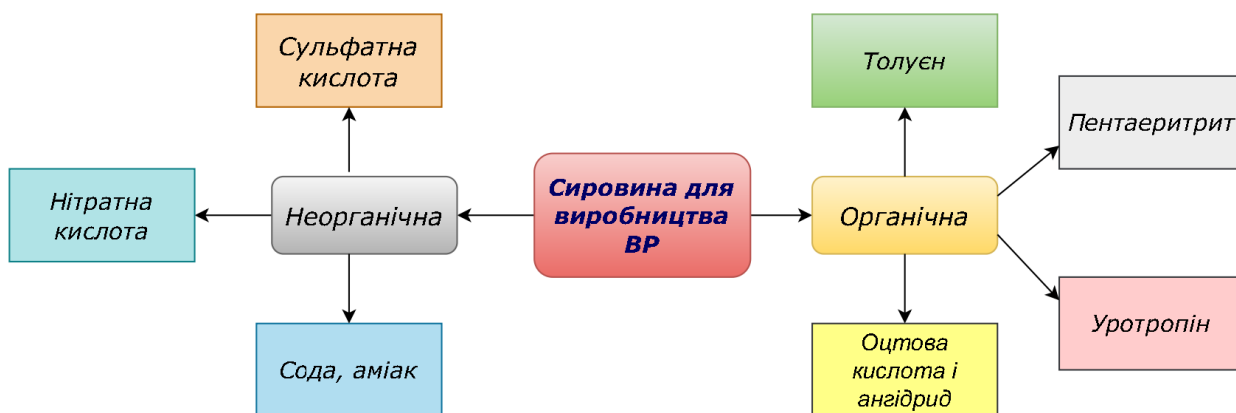
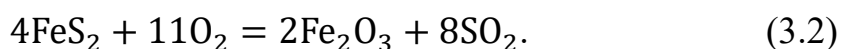


Рисунок 3.1 — Сировина для виробництва базових бризантних ВР

Сульфатну кислоту приносять у 2 стадії. На першій стадії елементну сірку або залізний колчедан FeS_2 окиснюють до SO_2 окисном повітря:



Обидві реакції є сильно екзотермічними і використовуються для паралельної виробки водяної пари для заводських потреб і виробки електроенергії.

На другій стадії відбувається контактено-каталітичне окиснення SO_2 до SO_3 :



Каталізатором процесу є промотований пентаоксид ванадію V_2O_5 .

Вихідний газ далі поступає на скруббер, що зрошується 60-70 %-ною сульфатною кислотою. В скруббері кислота укріпляється до необхідної концентрації (від 94 до 108 %). У останньому випадку утворюється олеум. Також в цеху (майстерні⁵) виробництва сульфатної кислоти відбувається регенерація відпрацьованої кислоти.

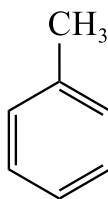
⁵ У виробництві ВР традиційно прийнято називати цехи з виробництва або їх відділення майстернями.

Нітратна кислота — реагент для уведення нітрогруп в молекули ВР. Для нітрування використовують міцну нітратну кислоту з концентрацією 65-100 %, або розчин нітратної кислоти (80-85 %), стабілізований доданням 5-8 % сульфатної кислоти (т.з. меланж). Відмітимо, що основна маса нітратної кислоти, що виробляється каталітичним окисненням аміаку — це слабка нітратна кислота з концентрацією 46-58 %. Концентрована кислота або меланж виробляються в набагато меншому обсязі, або на окремих схемах на підприємствах нітратної промисловості (шляхом поглинання водою суміші оксидів нітрогену і O_2 і повітря під високим тиском), або на підприємствах, що виробляють сульфатну кислоту, шляхом перегонки потрійної суміші $HNO_3 - H_2SO_4 - H_2O$. Безпосереднє укріпити нітратну кислоту з водного розчину шляхом ректифікації не вдається, оскільки вона утворює з водою азеотроп з концентрацією кислоти 68 % і т. кип. $120^\circ C$. Додання сульфатної кислоти приводить до руйнування азеотропу і відгону концентрованої кислоти з т. кип. $82-83^\circ C$. Кубова рідина подається на регенерацію і укріплення.

Сода і аміак у вигляді водних розчинів використовуються для нейтралізації кислот у ВР після синтезу. Вони надходять з підприємств неорганічного синтезу.

Базова органічна сировина:

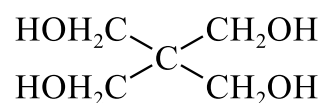
Толуен (метилбензен):



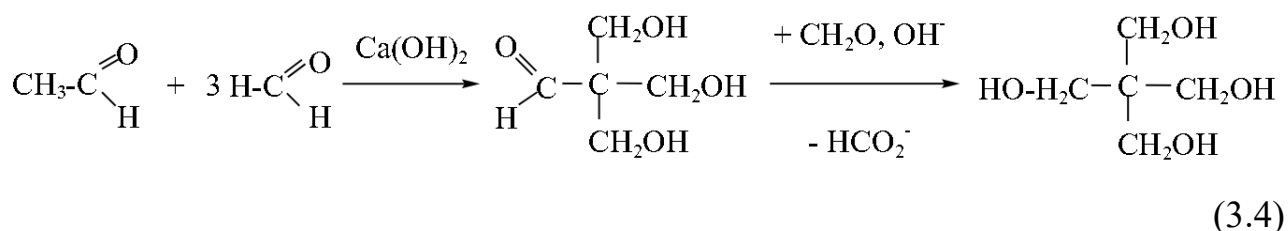
Використовується, як сировина для виготовлення тротилу. Виготовляється на підприємствах нафтохімічного синтезу в процесах каталітичного риформінгу бензинових фракцій нафти. Виділяється селективною екстракцією і подальшою ректифікацією. Інше джерело — бензено-толуено-ксиленова фракція, що отримують з кам'яновугільної смоли при виробництві коксу. З цієї фракції толуен

виділяють ректифікацією з подальшим видаленням сульфурвмісних сполук обробкою сульфатною кислотою або шляхом гідросульфуризації.

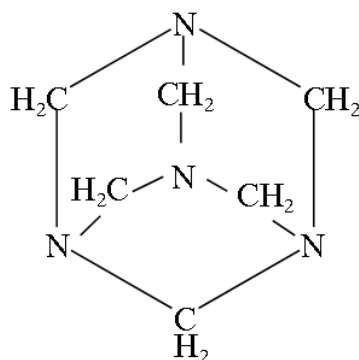
Пентаеритрол:



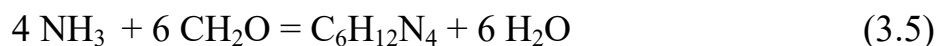
Використовується в синтезі ВР тетраїтрату пентаеритролу (ТЕН), а також — алкідних смол. Пентаеритрол отримують конденсацією формальдегіду з ацетальдегідом під час каталізу лугами в надлишку формальдегіду. При цьому на першій стадії відбувається альдольна конденсація з утворенням триметилолацетальдегіду (3.І), який далі в перехресній реакції Канніццаро відновлюється формальдегідом до пентаеритролу:



Уротропін (1,3,5,7-Тетраазатрицикло/3.3.1.1/декан, гексамін, гексаметилентетрамін,):

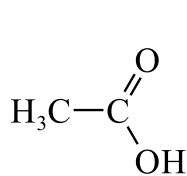


Використовується для отримання ВР Гексоген і Октоген, в органічному синтезі і синтезі полімерів, як сухе пальне («сухий спирт»), як харчова добавка з номером E239 і як сечогінний засіб. Уротропін отримують конденсацією формальдегіду з аміаком:

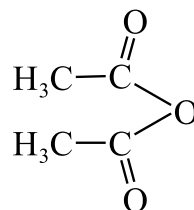


Уротропін виробляють на підприємствах органічного синтезу, у тому числі, на підприємствах ВР.

Оцтова кислота (3.II) і оцтовий ангідрид (3.III):



(3.II)

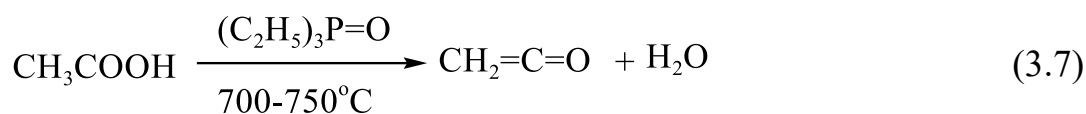


(3.III)

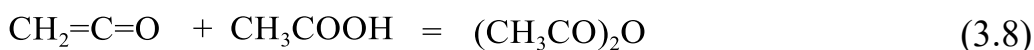
Ці речовини використовують, як середовище для проведення реакцій нітрування нітрогенвмісних сполук. Це — багатотоннажні продукти, що знаходять дуже широке використання у хімічній промисловості. Найбільш розповсюджений і дешевий метод отримання оцтової кислоти — це гомогенно-каталітичне карбонілювання метанолу у присутності йодиду родію (технологія Monsanto):



Оцтовий ангідрид отримують піролізом оцтової кислоти в газовій фазі за температури 700-750 °С у присутності слідів триетилфосфату. На цій стадії утворюється кетен за реакцією:



Кетен вловлюють крижаною оцтовою кислотою, при цьому перебігає утворення сирого оцтового ангідриду:



Сирий продукт очищають ректифікацією, отримують продукт, що містить до 99 % оцтового ангідриду

3.3. Хімія процесів нітрування

3.3.1. Класифікація процесів нітрування

Базовою хімічною реакцією для отримання бризантних ВР є нітрування⁶ - реакція введення нітрогрупи $-\text{NO}_2$ у молекули органічних сполук.

Нітрування може здійснюватися як прямим, так і непрямим шляхом. До процесів *прямого нітрування* відносять:

- реакції заміщення атома гідрогену на нітрогрупу;
- приєднання нітрувальних агентів за кратним зв'язком.

До *непрямого нітрування* відносять:

- ipso-нітрування - заміну інших атомів або груп атомів на нітрогрупу (наприклад, алкільних груп, атомів галогенів, сульфогрупи).
- реакції окиснення нітрогеновмісних речовин до нітросполук,
- реакції конденсації, що призводять до нітросполук

Для виробництва ВР найбільше значення мають процеси прямого нітрування (зокрема нітрування толуену), а також ipso-нітрування (зокрема нітрування уротропіну з відщепленням молекул формальдегіду). В загальному випадку процес полягає в заміщенні атома водню біля атомів С, N, O або приєднанні нітрогрупи за кратним зв'язком за декількома механізмами:

- за електрофільним механізмом, у якому активною часткою є катіон нітронію NO_2^+ ,
- за нуклеофільним механізмом, у якому активною часткою є нітріт-іон NO_2^- ,
- за радикальним механізмом, у якому активною часткою є радикал $\cdot \text{NO}_2$.

З цієї сукупності для виробництва ВР значення мають процеси електрофільного заміщення під дією катіонів нітронію. Відповідно, мають місце такі процеси:

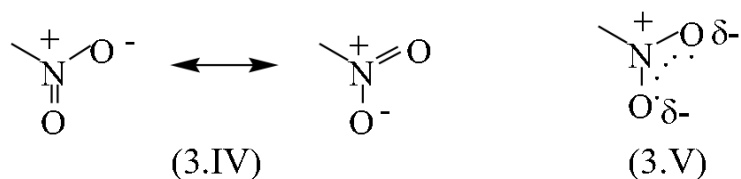
- С-нітрування за атомом карбону ароматичного типу з утворенням зв'язку C-NO_2 ;

⁶ У виробничій практиці нітрування часто називають «нитрацією»

- N-нітрування за атомом нітрогену з утворенням зв'язку $N-NO_2$;
- O-нітрування за атомом кисню з утворенням зв'язку $O-NO_2$ (естерів нітратної кислоти)

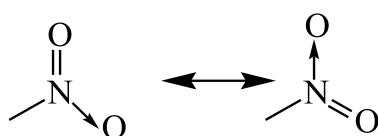
3.3.2. Будова нітрогрупи

Нітрогрупа має будову, проміжну між двома граничними мезомерними резонансними структурами:



У кожній із граничних структур (3.IV) присутній семиполярний зв'язок - ковалентний і донорно-акцепторний зв'язок між нітрогеном і киснем, який виникає завдяки передачі електронної пари тільки на один з атомів кисню. Як наслідок, обидва атоми набувають електричного заряду: атом кисню, який є акцептором електронної пари, отримує негативний заряд, тоді як атом нітрогену який є донором електронної пари, набуває позитивного заряду. В результаті група NO_2 планарна: атоми N і O мають sp^2 -гібридизацію, зв'язки $N - O$ рівноцінні і практично полуторні (3.V).

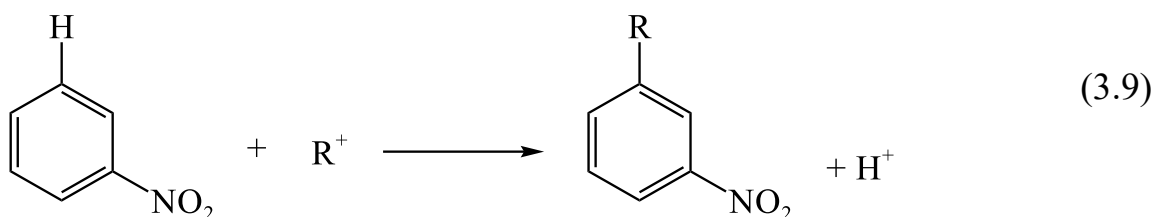
Іноді зв'язок між протилежно зарядженими атомами нітрогену та кисню зображують стрілкою, що символізує наявність семиполярного зв'язку між ними:



Згідно квантово-хімічних розрахунків і даних рентгеноструктурного аналізу, довжини зв'язків, наприклад для CH_3NO_2 , 0,122 нм ($N - O$), 0,147 нм ($C - N$), кут ONO 127° . Система $C - NO_2$ плоска з низьким бар'єром обертання навколо зв'язку $C - N$.

За рахунок позитивно зарядженого атому нітрогену, нітрогрупа є сильним акцептором електронів, що найбільш ярко проявляється в реакціях ароматичного електрофільного заміщення. В цих реакціях нітрогрупа є замісником другого

роду: її введення у молекулу бензену значно знижує реакційну здатність в реакціях електрофільного заміщення і спрямовує молекули реагенту в мета-положення до нітрогрупи:

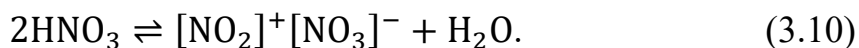


3.3.3. Реагенти для електрофільного нітрування і механізм нітрування

Вважаючи важливість реакції нітрування для органічного синтезу, розроблено багато синтетичних і препаративних методів введення нітрогруп з використанням широкого кола реагентів. В хімії та технології ВР використовують лише обмежене коло реагентів нітрування: нітратна кислота, її суміші з сульфатною кислотою (нітросуміші), розчини нітратної кислоти в оцтової кислоті й оцтовому ангідриді.

Будемо далі називати *субстратом* сполуку, яка піддається нітруванню (ароматичні вуглеводні, сполуки зі зв'язками -О-Н або -N-Н), а *реагентом* – сполуку, що безпосереднє викликає нітрування шляхом реакції заміщення у субстраті.

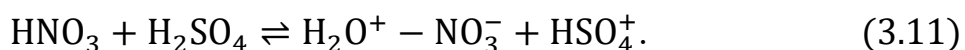
На теперішній час доведено, що при нітруванні молекула HNO_3 не є безпосереднім реагентом. Починаючи з 20 років 20 сторіччя за допомогою фізичних, фізико-хімічних, спектральних методів було доведено, що справжнім реагентом нітрування є катіон *нітронію* NO_2^+ , який утворюється з нітратної кислоти за рівнянням оборотної реакції:



Залежно від температури концентрації іонів NO_2^+ , NO_3^- і води у 100 %вій HNO_3 варіюють у межах 0.4- 0.7 мол/л, що відповідає ступеню іонізації 1,7-3%.

Ще більш показові результати для нітросумішей — сумішей сульфатної і нітратної кислот.

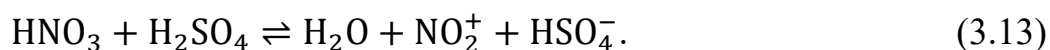
У концентрованих розчинах нітратна кислота на 3 порядки слабкіша за сульфатну кислоту. У таких розчинах нітратна кислота по відношенню до сульфатної кислоти виступає, як основа і протонується нею з утворенням нітроацидній-катіону:



Останній відщеплює молекулу води з утворенням катіону нітронію:



Підсумкове рівняння:



При доданні в систему води рівновага (3.13) зсувається праворуч. Нижче наведені дані залежності ступеня дисоціації за рівнянням (3.13) (α) від масової концентрації води в системі $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$ (C).

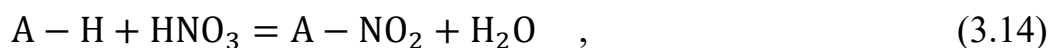
C, %	15	10	7,5	5
α , %	10	60	70	100

Ці дані корелюють зі швидкістю реакцій C-нітрування: зі зменшенням концентрації води швидкість нітрування різко збільшується. При концентрації сульфатної кислоти менш за 50 % нітруванні не перебігає.

В деяких випадках вдається отримати солі нітронію, зокрема його борфторид $[\text{NO}_2]^+[\text{BF}_4]^-$. Ці солі є найбільш потужними реагентами для нітрування.

З точки зору «зеленої хімії»⁷ найбільш цікавим було б використання для нітрування тільки нітратної кислоти. Але, на жаль, при нітруванні у чистій нітратній кислоті, за рахунок води, що утворюється під час нітрування:

⁷ Зелена хімія (англ. green chemistry) — сучасна концепція і науковий напрям у хімії, до якого можна зарахувати будь-яке вдосконалення хімічних процесів, що позитивно впливає на довкілля, у першу чергу — безвідходний синтез

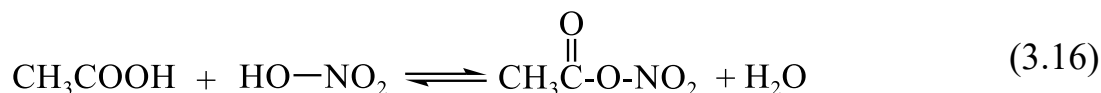
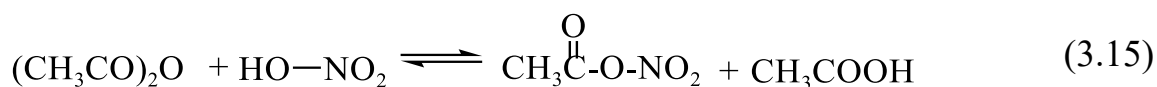


відбувається розведення кислоти водою, що супроводжується швидким падінням до нуля швидкості реакції при досягненні 50 %-ної концентрації HNO_3 .

Суміші нітратної кислоти з оцтовою кислотою або з оцтовим ангідридом. Нітрування в сумішах нітратної та сульфатної кислот використовують для С-і О-нітрування. Для N-нітрування їх використовувати не можна: для цього процесу вони виявляються неселективними і занадто жорсткими. Для N-нітрування використовують суміші, де діючою основою є ацетилнітрат $\text{CH}_3\text{COONO}_2$. У більш широкому плані, в органічному синтезі ці суміші використовують для нітрування реакційноздатних ароматичних або гетероциклічних сполук. Їх часто застосовують у тих випадках, коли дія нітрувальної суміші виявляється занадто жорсткою і призводить до руйнування нітрованої сполуки або утворення полінітросполук.

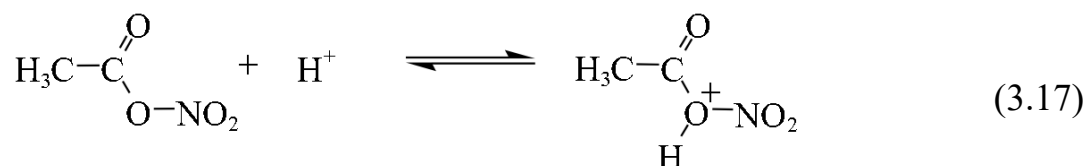
Оцтова кислота та оцтовий ангідрид у суміші з HNO_3 виконують декілька функцій:

- вони є розчинниками і дозволяють проводити нітрування у гомогенних умовах;
- вони зв'язують воду, що виділяється в процесі нітрування;
- вони створюють реагент нітрування: ацетилнітрат у результаті рівноважних реакцій:

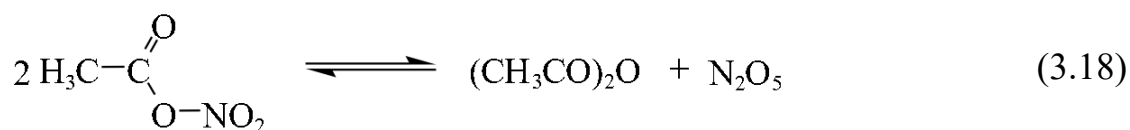


У розчині HNO_3 в оцтовому ангідриді, крім самого ацетилнітрату, присутні:

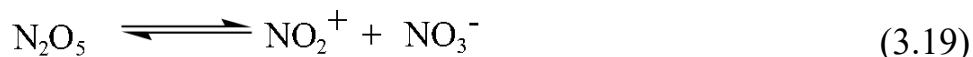
- протонувана форма ацетилнітрату



☑ пентаоксид нітрогену:



☑ іони нітронію:



Співвідношення між цими продуктами визначається, головним чином, відсотковою концентрацією HNO_3 в $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$.

3.4. Особливості організації технології виробництва нітросполук і бризантних ВР

Виробництво нітросполук, включно з бризантними ВР, можна розділити на дві великі групи:

- ☑ *великотоннажні виробництва* ВР і нітропродуктів подвійного і цивільного призначення (нітробензен, мононітротолуени, динітробензен та ін.) Їхня одинична потужність: від 10 тис. до 100 тис. т/рік.
- ☑ *малотоннажні виробництва*, для яких одиничний обсяг продукції становить від кількох тонн до кількох сотень тонн. Асортимент таких продуктів може бути досить великим.

Це накладає свої вимоги для кожного виробництва. Технологічні схеми великотоннажних виробництв діють за принципом безперервних процесів, Малотоннажні виробництва, як правило, діють, як періодичні або безперервно-періодичні.

Виробництва нітропродуктів, особливо ВР, відносяться до особливо небезпечних. Окрім власної вибухонебезпечності, небезпека пов'язана з високим тепловим ефектом реакцій нітрування (120-140 КДж/моль на одну нітрогрупу), а також на те, що концентрована нітратна кислота може бути окиснювачем при порушеннях або збоях технологічного режиму навіть у сумішах з сульфатною кислотою. Це може бути причиною аварій на виробництві.

За останні 150 років, що минули після початку виробництва бризантних ВР та інших нітросполук, склалися деякі загальні принципи організації технологічних процесів, або комплексу цехів, які викладені нижче:

- ☑ Передбачається організація виробництва у вигляді цеху або комплексу цехів усередині спеціалізованого підприємства загальнохімічного або спеціалізованого призначення. Таке підприємство має володіти власними централізованими системами водо- і паропостачання, холодильними системами, виробництвом стисненого повітря і нітрогену.
- ☑ Підвищені вимоги до безпеки, що зумовлюють:
 - Спеціальні вимоги щодо будівництва окремих цехів або відділень (їх прийнято називати майстернями), що мають підвищену небезпеку. Їх будують всередині земляного валу (обваловки), з тим, щоб у випадку вибуху вибухова хвиля спрямовувалась уверх і не викликала руйнувань навколишніх об'єктів.
 - Використання для найнебезпечніших стадій реакторів невеликого об'єму в умовах безперервних процесів, з тим, щоб мінімізувати кількість небезпечних речовин у приміщенні. Максимальний рівень механізації, автоматизації та дистанційного керування процесами для того, щоб уникнути жертв під час аварійних ситуацій;
 - необхідність двох або більше незалежних систем подачі електроенергії до основних апаратів цих виробництв;
 - наявність для кожного реактору можливості автоматичного швидкого опорожнення вмісту на велику кількість води при ознаках настання аварійної ситуації, зокрема зупинення перемішування.

Принципова схема виробництва нітросполук наведена на рис. 3.1.

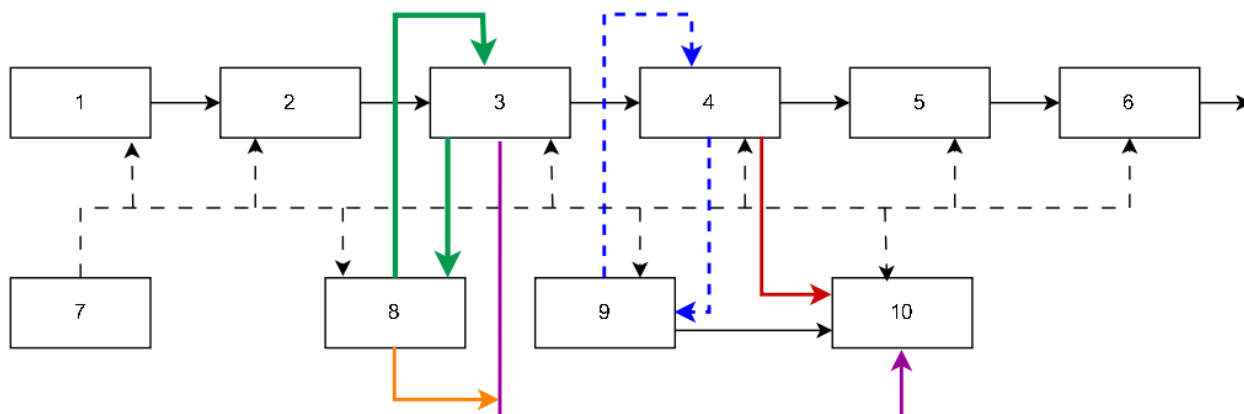


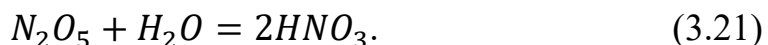
Рисунок 3.1 – Принципова схема виробництва нітросполук

1 - приймання та зберігання сировини; 2 - підготовка компонентів; 3 - нітрування; 4 - очищення продуктів; 5 - сушіння; 6 - одержання готових форм; 7 - системи забезпечення водою, електроенергією, паром, холодоагентом, стиснутими газами; 8 - регенерація кислот; регенерація розчинників; 10 - очищення газів, стічних вод та утилізація відходів.

3.5. Кислотне господарство і розрахунки кислотних сумішей

3.5.1. Кислотне господарство

У виробництві нітросполук використовують кислоти різної концентрації. Для визначеності обліку витрату кислот перераховують на 100 % сульфатну та нітратну кислоти, які в техніці називають *моногідратами*. Назва походить від кількості молей води, яка витрачається на утворення 100 %-вої кислоти з 1 моля відповідного вищого оксиду:



Технічна сульфатна кислота з вмістом 92-96 % H_2SO_4 носить назву *купоросної олії*.

У виробництві ВР витрата кислот для нітрування значно перевищує витрату сполуки, що нітрується. Так, на виробництво 1 т тротилу витрачаються, у перерахунку на моногідрат:

Сульфатна кислота:

олеум з 20 % SO_3 – 1500 кг,

купоросна олія з 92 % H_2SO_4 – 1300 кг.

Нітратна кислота:

меланж – 1250 кг

55-50 % HNO_3 : 700 кг.

У виробництві гексогену на 1 т готового продукту витрачається до 10000 кг 95-98 %-вої HNO_3 .

У виробництві ВР утворюється велика кількість відпрацьованих кислот, що містять переважно сульфатну кислоту. Ці кислоти переробляють і знову використовують у виробництві. Споживання та обіг кислот на підприємствах ВР у кілька разів перевищує кількість продукції, що випускається. Майстерні нітрування повинні мати великі запаси кислот для забезпечення безперебійної роботи. Усе це вимагає наявності системи забезпечення виробництв кислотами, що носить назву кислотного господарства. До його складу входять:

- власні виробництва кислот,
- системи приймання кислот від постачальників і постачання кислот споживачам,
- системи сховищ кислот по виробництвах,
- майстерня з переробки відпрацьованих кислот,
- абсорбційні установки з уловлювання парів і газів, що виділяються з нітраторів і систем очищення кислот.

3.5.2. Складання нітросуміші

У виробничій практиці часто виникає завдання приготування нітросуміші заданого складу з наявної на даний момент сировини. Для цього використовують *метод балансових рівнянь*. Базове поняття методу — кислотна суміш. Це — будь яка суміш, що містить хоча б один з компонентів: нітратну кислоту, сульфатну кислоту і воду. Під це визначення підпадає не тільки меланж, але також нітратна

кислота, що містить HNO_3 і H_2O , моногідрат сульфатної кислоти, що містить тільки H_2SO_4 , а також вода. Для неповних систем масова частка відсутніх компонентів дорівнює 0 %, а сума масових часток усіх трьох компонент дорівнює 100%.

Постановка задачі: На виробництві наявні 3 кислотні суміші I, II і III, які містять, відповідно, $N_i\%$ HNO_3 , $S_i\%$ H_2SO_4 і $W_i\%$ H_2O ($i=1,2,3$, $N_i + S_i + W_i = 100\%$). Потрібно приготувати G кг кислотної суміші, що містить $N_0\%$ HNO_3 , $S_0\%$ H_2SO_4 , і $W_0\%$ води ($N_0 + S_0 + W_0 = 100\%$).

Розв'язання: Позначимо через x_i ($i = 1,2,3$) кількість кожної з вихідних кислотних сумішей в кг. Тоді маємо такі балансові рівняння:

1. Баланс мас:

$$x_1 + x_2 + x_3 = G. \quad (3.22)$$

2. Баланс за нітратним компонентом (нітратною кислотою):

$$N_1 \cdot x_1 + N_2 \cdot x_2 + N_3 \cdot x_3 = G \cdot N_0. \quad (3.23)$$

3. Баланс за сульфатним компонентом (сульфатною кислотою):

$$S_1 \cdot x_1 + S_2 \cdot x_2 + S_3 \cdot x_3 = G \cdot S_0. \quad (3.24)$$

Баланс по воді укладати не слід, оскільки він автоматично випливає з того, що сума часток компонентів для кожної кислотної суміші дорівнює 100%.

На підсумок отримуємо систему рівнянь:

$$\begin{cases} x_1 + x_2 + x_3 = G \\ N_1 \cdot x_1 + N_2 \cdot x_2 + N_3 \cdot x_3 = G \cdot N_0 \\ S_1 \cdot x_1 + S_2 \cdot x_2 + S_3 \cdot x_3 = G \cdot S_0 \end{cases} \quad (3.25)$$

Розв'язувати такі систем зручно з використанням Excel.

Приклад 3.1. Для нітрування необхідно використовувати нітросуміш складу:

сульфатна кислота - 45 %

нітратна кислота - 50 %

вода - 5 %.

На виробництві наявні:

меланж складу: HNO_3 : 87 %, H_2SO_4 : 8 %, H_2O : 5 %;

нітратна кислота складу: HNO_3 : 52%, H_2O : 48 %;

купоросна олія складу: H_2SO_4 - 96 %, H_2O : 4 %.

Необхідно розрахувати кількість кожного компонента на виготовлення 1000 кг нітросуміші.

Розв'язання. Позначимо:

- x_1 -кількість кг меланжу для створення 1000 кг нітросуміші;
- x_2 -кількість кг нітратної кислоти,
- x_3 -кількість кг купоросної олії.

Система рівнянь (3.25) приймає вид:

$$\begin{cases} x_1 + x_2 + x_3 = 1000 \\ 87 \cdot x_1 + 50 \cdot x_2 = 50 \cdot 1000 \\ 8 \cdot x_1 + 96 \cdot x_3 = 45 \cdot 1000 \end{cases} \quad (3.26)$$

Розв'язання системи в Excel наведено на рис. 3.2.

Порядок розв'язання:

1. Будуємо таблицю складів і компонентів (комірки B3:E7).
2. Будуємо таблицю коефіцієнтів рівняння (3.26) (комірки G5:J7).
3. Для перевірки існування розв'язку системи в комірці M4 розраховуємо її головний визначник. Формула комірки: =МОПРЕД(G5:I7). Величина визначника (-0,3776) є відмінним від нуля, тобто система має розв'язок (укладена вірно).
4. У масиві комірок P4:P6 розраховуємо рішення. Формула масиву: =МУМНОЖ(МОБР(G5:I7);J5:J7). Виведення результату через <Ctrl-Shift-Enter>.

Розрахунок укладання нітросуміші

Назва	HNO3	H2SO4	H2O		x1	x2	x2	B	Гол. Визначник		вода
Меланж	87	8	5						D=	-3776	
Нітратна к-та	52	0	48	Маса	1	1	1	1000	x1	568,9	28,443
Купоросна олія	0	96	4	HNO3	87	52	0	50000	x2	9,799	4,7034
Нітросуміш	50	45	5	H2SO4	8	0	96	45000	x3	421,3	16,854
											50

Рисунок 3.2 — Розрахунок укладання нітросуміші (приклад 3.1)

5. У масиві Q4:Q6 розраховуємо кількість води в кожному компоненті. Формула комірки Q4: =E4*P4. В комірці Q7 розраховуємо сумарну кількість води в нітросуміші для перевірки (50 кг)

Результат після округлення: меланж: 568,9 кг; нітратна кислота: 9,8 кг; купоросна олія: 421,3 кг.

Примітки

- Якщо головний визначник дорівнює 0 (або, при комп'ютерних розрахунках, дуже малому числу за абсолютною величиною) — це свідчить, що система рівнянь балансу складена невірно: рівняння системи є лінійно-залежними.
- Може бути випадок, коли систему складено вірно, головний визначник не дорівнює 0, але серед рішень є від'ємні величини. Це свідчить, що з наявних компонентів не можна скласти нітросуміш заданого складу: не вистачає певних складових компонентів.

Розглянутий метод можна використовувати при розрахунку кислотних сумішей на основі оцтової кислоти або оцтового ангідриду.

Суміші з використанням олеуму. Для нітрування мало реакційноздатних сполук необхідно створення нітросумішей з низьким вмістом води

використовують олеум – розчин SO_3 у H_2SO_4 . Концентрацію сульфатного ангідриду прийнято виражати двома способами: через концентрацію SO_3 і через концентрацію H_2SO_4 . Останнє пов'язане з тим, що для визначення концентрації олеум розчиняють у воді. При цьому перебігає реакція:



Далі визначають сумарну концентрацію сульфатної кислоти, яка виявляється вищою за 100 %. Обидві концентрації пов'язані між собою.

Нехай у 100 г олеуму міститься x г SO_3 і $100-x$ г H_2SO_4 . Тоді при аналізі за рахунок реакції (3.27) з x г ангідриду утвориться $\frac{x \cdot 98}{80}$ г сульфатної кислоти (80 і 98 — молярні маси SO_3 і H_2SO_4).

Загальна кількість H_2SO_4 буде дорівнювати її масової концентрації у відсотках:

$$C = 100 - x + \frac{x \cdot 98}{80} \%. \quad (3.28)$$

Виражаючи з (3.28) C через x , отримуємо:

$$x = \frac{(100-x) \cdot 40}{9} \%. \quad (3.29)$$

Для складання нітросуміші за участю олеуму необхідно враховувати перетворення сульфатного ангідриду за реакцією (3.27). Якщо до складу m кг олеуму, що використовується для створення нітросуміші, містить p % SO_3 та $100 - p$ % H_2SO_4 , то кількість сульфатної кислоти (за умовою, що у системі вистачить води) складе:

$$m_{H_2SO_4} = \frac{m}{100} \cdot \left(100 - p + p \cdot \frac{98}{80} \right). \quad (3.30)$$

Кількість води у нітросуміші складе:

$$m_{H_2O} = \sum_{i_i} m_{H_2O,i}^0 - m \cdot p \cdot \frac{18}{80}, \quad (3.31)$$

де $\sum_{i_i} m_{H_2O,i}^0$ — сумарна кількість води у інших компонентах нітросуміші.

Ця величина повинна дорівнювати завданій для складу нітросуміші. Якщо балансу немає — це означає, що нітросуміш заданого складу не можна зробити.

Приклад 3.2. Необхідно скласти 1000 кг нітросуміш складу:

$HNO_3 - 49\%$, $H_2SO_4 - 49\%$, $H_2O - 2\%$,

виходячи з такої сировини:(склад. % мас.)

меланж: $HNO_3: 89\%$; $H_2SO_4: 7\%$, $H_2O: 4\%$;

Нітратна кислота: $HNO_3: 57\%$, $H_2O: 43\%$;

Олеум: $H_2SO_4: 75\%$; $H_2O: 25\%$.

Розв'язання. Позначимо кількості меланжу, нітратної кислоти і олеуму, відповідно, через x_1, x_2, x_3 . Система рівнянь:

- загальний баланс мас:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1000; \quad (3.33)$$

- баланс по нітратній кислоті

$$89 \cdot x_1 + 57 \cdot x_2 = 490 \cdot 100; \quad (3.34)$$

- баланс по сульфатній компоненті:

$$7 \cdot x_1 + x_3 \cdot \left(100 - p + p \cdot \frac{98}{80}\right) = 490 \cdot 100. \quad (3.35)$$

Розв'язання системи наведено на скриншоті Ехсел (рис. 3.3). На основі рішення розраховуємо матеріальний баланс по компонентам. Як можна побачити з рис. 3.3, баланс з усіх компонент збігається.

Розрахунок складу нітросуміші з використанням олеуму.

Речовини	ММ	%	Маса, кг	
			тех	100%
1. Меланж			515,5	
1.1 HNO_3	63	89	458,777	
1.2 H_2SO_4	98	7	36,0836	
1.3 H_2O	18	4	20,6192	
2. Нітратна к-та			54,78	
1.1 HNO_3	63	57	31,2225	
1.2 H_2O	18	43	23,5539	
3 Олеум			429,7	
3.1 H_2SO_4	98	75	322,307	
3.2 SO_3	80	25	107,436	
Підсумок			1000	1000
Отримано				
1. Нітросуміш			1000	
1.1 HNO_3	63	49	490	
1.2 H_2SO_4	98	49	490	
1.3 H_2O	18	2	20	
Підсумок			1000	1000

Система рівнянь					Рішення:	
	x_1	x_2	x_3	=		
Сум.	1	1	1	1000	x_1	515,5
Мел.	89	57	0	49000	x_2	54,78
Олеум	7	0	105,6	49000	x_3	429,7

Рисунок 3.3 — Розв'язання прикладу 3.2.

3.5.4. Характеристика нітрувальної активності кислотних сумішей.

Нітрування більшості ароматичних сполук проводять сульфатно-нітратними кислотними сумішами. Роль сульфатної кислоти полягає у перетворенні нітратної кислоти на катіон нітронію, який «веде» процес нітрування. Співвідношення між сульфатною та нітратною кислотами має бути таким, щоб нітратна кислота практично повністю витратилася на нітрування.

Нітрувальна активність сульфатно-нітратної кислотної суміші визначається співвідношенням між сульфатною кислотою і водою. У кислотній суміші це співвідношення змінюється в міру витрати нітратної кислоти на нітрування, оскільки на 1 моль витраченої нітратної кислоти виділяється 1 моль води. Звідси здатність кислотної суміші повністю віддати нітратну кислоту, що міститься в ній, на нітрування ароматичної сполуки визначається співвідношенням сульфатної кислоти і води у відпрацьованій кислоті.

Оскільки сульфатна кислота, що входить до складу кислотної суміші, є каталізатором, вона не втрачається у процесі нітрування. У міру витрачання нітратної кислоти і виділення води лише змінюється її концентрація. При цьому, мольна частка сульфатної кислоти в кислотній суміші залишається постійною, оскільки при нітрування не змінюється сумарна кількість молів вхідних речовин і продуктів.

Позначимо:

$C_{H_2SO_4}^0, C_{HNO_3}^0$ – масові концентрації H_2SO_4 і HNO_3 в % у початковій кислотній суміші,

$C_{H_2SO_4}^t, C_{HNO_3}^t$ - масові концентрації H_2SO_4 і HNO_3 в % у кислотній суміші у певний момент часу в середині або наприкінці процесу нітрування.

Нехай маса початкової кислотної суміші складає 100 кг. Маса відпрацьованої кислоти після повного витрачання нітратної кислоти на нітрування становитиме:

$$m_{BK} = 100 - C_{HNO_3}^0 + \frac{18}{63} \cdot C_{HNO_3}^0 = 100 - \frac{5}{7} \cdot C_{HNO_3}^0, \quad (3.36)$$

де $\frac{18}{63} \cdot C_{HNO_3}^0$ - маса води, що виділилась при повному вичерпанні нітратної кислоти.

Відношення маси і сульфатної кислоти до маси відпрацьованої кислоти у відсотках:

$$\Phi = \frac{100 \cdot C_{H_2SO_4}^0}{m_{BK}} = \frac{100 \cdot C_{H_2SO_4}^0}{100 - \frac{5}{7} \cdot C_{HNO_3}^0} = \frac{140 \cdot C_{H_2SO_4}^0}{140 - C_{H_2SO_4}^0} \quad (3.37)$$

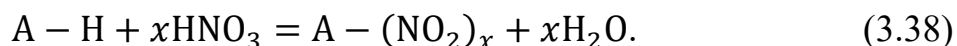
Величина Φ називається *фактором нітрувальної активності*. Зміст Φ : гранична концентрація сульфатної кислоти в нітросуміші, при якій ще можливе нітрування. Вона визначається експериментально для кожної сполуки, що нітрується.

У відношенні реакційної здатності кислотних сумішей є вірним наступне:

- з двох або декількох сумішей, що мають однакове значення Φ найбільш активною буде та, що має більшу концентрацію нітратної кислоти;
- з кислотних сумішей, що мають однакову концентрацію нітратної кислоти найбільш реакційноздатною буде та, що має найбільше значення Φ .

Характеристика кислотних сумішей за величиною Φ дуже корисна: вона дає можливість використання різних кислотних сумішей за умовою однакового значення цього фактору. Це дозволило використовувати відпрацьовані кислоти для нітрування, як засобу зняття тепла у цій екзотермічній реакції.

Витрата кислот на нітрування. Кількість нітратної кислоти в нітросуміші визначають за теоретичною кількістю за стехіометричним рівнянням:



До цієї кількості додають стільки HNO_3 , скільки її:

- витрачається на побічні процеси окиснення,
- випаровується у процесі нітрування;
- залишається у відпрацьованій кислоті.

Цій надлишок визначається у кожному конкретному випадку дослідним шляхом.

Для визначення кількості сульфатної кислоти можна використовувати *граничний фактор нітрувальної активності* (ФНА), який є необхідним для отримання певного ступеню нітрування сполук. 3 (3.37):

$$C_{H_2SO_4}^0 = \frac{\Phi \cdot (140 - C_{HNO_3}^0)}{140} \quad (3.39)$$

У табл. 3.2 наведені значення Φ , що використовуються на практиці і витрати нітратної кислоти при нітрування ароматичних сполук.

Відмітимо, що у реальності частина нітратної кислоти витрачається за реакцією:

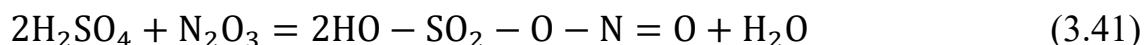


За наявності цього процесу до кількості сульфатної кислоти, що розрахований за рівнянням (3.39), необхідно додати ще кількість H_2SO_4 , що

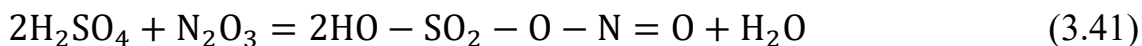
Таблиця 3.2 — Значення граничного значення ФНА і витрат нітратної кислоти (у % від теоретичного) у деяких процесах промислового нітрування

№	Процес	Φ	HNO_3 , %
1	Бензен → мононіробензен	70	103-105
2	Мононіробензен → дінитробензен	80	110-115
3	Толуен → мононіротолуен	70	103-105
4	Мононіротолуен → дінитротолуен	82	110-115
5	Дінитротолуен → триніротолуен		
	- у трьохстадійному способі	93	180-200
	- у багатостадійному способі	87	170-180

витратиться на взаємодію з оксидами нітрогену з утворенням нітрозілсульфатної кислоти за рівнянням :



За наявністю цього процесу до кількості сульфатної кислоти, що розрахований за рівнянням (3.39), необхідно додати ще кількість H_2SO_4 , що витратиться на взаємодію з оксидами нітрогену з утворенням нітрозісульфатної кислоти за рівнянням :



З цього рівняння при взаємодії 1 кг N_2O_3 буде пов'язано 2,58 кг сульфатної кислоти. При цьому виділиться 0,24 кг води и 3.34 кг нітрозісульфатної кислоти. За рівнянням розкладу: (3.40), з 1 кг нітратної кислоти утворюється 0,6 кг N_2O_3 . В наслідок цього, 1 % HNO_3 , що йде на розкладання і окиснювальні процеси, викличе втрату $2,58 \cdot 0,6 = 1,55\%$ H_2SO_4 . Тому до загальної витрати сульфатної кислоти необхідно додати ще $1,55 \cdot M_{HNO_3}$, де M_{HNO_3} – кількість нітратної кислоти, що витрачається за рівнянням (3.40). Цю кількість можна розрахувати з вмісту оксидів нітрогену у відпрацьованій кислоті.

З рівняння (3.39) навіть без поправки на оксиди нітрогену, впливає, що витрата сульфатної кислоти визначається величиною Φ . Ця величина велика, особливо при нітруванні дінітросполук. Внаслідок цього доводиться для створення нітросумішей використовувати сульфатну кислоту максимальної концентрації, у тому числі, такої, що містить олеум. При цьому витрата сульфатної кислоти на операцію нітрування в декілька разів більше, ніж нітратної кислоти.

3.5.5. Змішання кислот

Для отримання нітросуміші з вихідних складових необхідно змішати розраховані кількості компонентів і відвести тепло, що виділяється в результаті змішування. Необхідність відведення тепла диктується тим, що процес змішування протікає з виділенням значної кількості тепла. Висока температура при змішуванні призводить до:

- часткового розкладання нітратної кислоти,
- її випаровування;
- інтенсивної корозії апаратури.

Тому підвищення температури вище 35-40°C не допускається. Тому важливо контролювати температуру шляхом подачі холодоагенту на охолодження у відповідності з тепловим балансом.

Тепловий баланс змішання. Нехай необхідно приготувати M кг нітросуміші заданого складу і питомої теплоємності $c_{\text{сум}}$, $\text{КДж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ шляхом змішування n кислотних сумішей, що мають відомі склади у %, а також:

- маси M_i , кг;
- питомі теплоємності c_i , $\text{КДж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
- температури t_i , °C;

При цьому виконується матеріальний баланс з усіх компонентів суміші і сумарної маси:

$$\sum_{i=1}^n M_i = M; \quad (3.42)$$

Будемо вважати, що при змішанні кислот втрат тепла немає. У теплового балансу будуть наступні складові:

Прихід тепла:

- фізичне тепло компонентів до змішування, КДж:

$$Q_{\phi}^0 = \sum_{i=1}^n c_i \cdot m_i \cdot t_i, \quad (3.43)$$

- теплота, що утворюється при змішуванні: $Q_{\text{зм}}$, КДж.

Витрата тепла:

- фізична теплота суміші при заданій температурі ($t_{\text{зад}}$, °C), КДж, яку слід підтримувати у процесі змішування за рахунок підведення теплоносію:

$$Q_{\text{сум}} = c_{\text{сум}} \cdot M \cdot t_{\text{зад}}, \quad (3.44)$$

- теплоти Q_x , яку слід відвести теплоносієм, КДж.

Рівняння теплового балансу має вид:

$$Q_{\phi}^0 + Q_{\text{зм}} = Q_{\text{сум}} + Q_x. \quad (3.44)$$

За допомогою (3.44) можна вирішувати 2 задачі:

- а) розраховувати температуру нітросуміші, якщо тепло не знімати теплоносієм (коли $Q_x = 0$),

b) розрахувати кількість тепла Q_x , яку слід знімати, щоб забезпечити задану температуру суміші $t_{\text{зад}}$.

Розрахунок теплоти змішування. Цю теплоту можна розрахувати за допомогою питомої теплоти змішування індивідуальних кислот (сульфатної та нітратної). Питома теплота змішування — це теплота, що виділяється при розведенні водою 100 %-ої кислоти до заданої концентрації, в розрахунку на 1 кг моногідрату кислоти. Диференціальна питома теплота розведення водою кислоти від концентрації C_1 % до C_2 % дорівнює різниці:

$$q_{C_1, C_2} = q_{C_1} - q_{C_2}, \quad (3.45)$$

де q_{C_2}, q_{C_1} - питомі теплоти розведення від 100 % до концентрацій, відповідно, C_2 і C_1 %.

При виготовленні нітросумішей тепло, що при цьому виділяється, дорівнює сумі теплот розведення вхідних кислотних сумішей мінус теплота розведення нітросуміші, що виготовляється. Питома теплота розведення кислотних сумішей, що містять m % мас. H_2SO_4 , l % мас. HNO_3 , n % мас. H_2O (у КДж/кг суміші, що розводяться) описується рівнянням:

$$q_{\text{сум}} = \frac{q_1 \cdot q_2}{q_1 - (q_1 - q_2) \cdot x}, \quad (3.46)$$

- q_1 - питома теплота розведення сульфатної кислоти, що містить таку саму кількість води (n , %), скільки кислотна суміш, що готується, КДж/кг;
- q_2 - питома теплота розведення нітратної кислоти, що містить таку саму кількість води (n , %), скільки кислотна суміш, що готується, КДж/кг;
- $x = \frac{m}{m+l}$ - відношення масової частки (у %) сульфатної кислоти до суми масових часток (у %) сульфатної та нітратної кислот (x - у частках).

Величини q_1 і q_2 (у КДж/кг) визначаються за формулами О. Плановського:

$$q_1 = 766,2 - \frac{1356,6 \cdot n}{n+49}, \quad (3.47)$$

$$q_2 = 464,6 - \frac{1306,3 \cdot n}{n+98,5}. \quad (3.48)$$

Розрахунки за наявністю олеуму. За наявністю серед компонент олеуму розрахунки декілька модифікують. Для компонентів, що не містять олеуму, розрахунок проводять, як описано вище. Для олеуму:

- ☑ розрахувати $m_{H_2SO_4}^{(1)}$ - масу сульфатної кислоти, що утворюється за реакцією з водою (3.27):

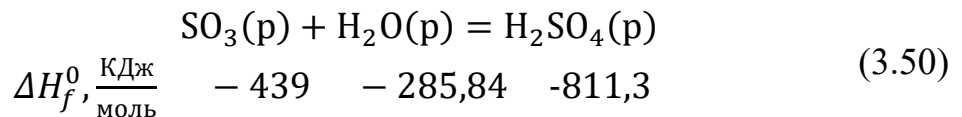
$$m_{H_2SO_4}^{(1)} = \frac{m_{SO_3} \cdot 98}{80}, \quad (3.49)$$

де m_{SO_3} – маса SO_3 у олеумі за матеріальним балансом;

98 та 80 — молекулярні маси H_2SO_4 та SO_3 .

- ☑ Розрахувати теплоту Q_{SO_3} , яка виділилася при перетворенні SO_3 у H_2SO_4 .

Стандартна мольна ентальпія реакції:



$$\Delta H^0 = -811,3 + 339 + 285,84 = -86,46 \text{ КДж}$$

Питома теплота на 1 кг SO_3 олеуму:

$$q_{SO_3}^{(1)} = \frac{-\Delta H^0 \cdot 1000}{80} = \frac{-(-86,46) \cdot 1000}{80} = 1081 \text{ КДж}; \quad (3.51)$$

- ☑ Шукане тепло:

$$Q_{SO_3}^{(1)} = q_{SO_3}^{(1)} \cdot m_{SO_3}^{(1)} \quad (3.52)$$

- ☑ Розрахувати масу 100 %-ної сульфатної кислоти, що утворилася з олеуму:

$$m_{100} = m_{H_2SO_4}^{(0)} + m_{H_2SO_4}^{(1)}, \quad (3.53)$$

де $M_{H_2SO_4}^{(0)}$ - маса сульфатної кислоти у складі олеуму за матбалансом

Теплота, що виділяється при при нескінченному розведенні олеуму буде:

$$Q_{ол} = m_{100} \cdot q_1 + q_{SO_3}^{(1)} \cdot m_{SO_3} \quad (3.54)$$

Її вводять у рівняння (3.44) як компонент $Q_{зм}$.

Теплоємності компонентів. Для розрахунків фізичного тепла необхідно знати теплоємності кислот різної концентрації і олеуму.

Розрахунок сумарної теплоємності ($c_{\text{сум}}$) розчинів кислот з достатньою точністю можна за формулою:

$$c_{\text{сум}} = \frac{p_{\text{HNO}_3} \cdot c_{\text{HNO}_3} + p_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4} + p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{100}, \quad (3.55)$$

де p – масові частки, відповідних компонентів сумішей кислот.

Питомі теплоємності, КДж/кг:

$$c_{\text{HNO}_3} = 1,74; \quad c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,42; \quad c_{\text{H}_2\text{O}} = 4,18$$

Для розрахунку теплоємності олеуму адитивні формули не спрацьовують.

У цьому випадку слід користуватися інтерполяцією експериментальних даних (табл. 3.3).

Приклад 3.3. На основі прикладу 3.3 скласти тепловий баланс виготовлення нітросуміші і розрахувати її максимальну температуру за умовою, що охолодження і тепловтрат немає. Початкові температури: меланж: 30°C, нітратна кислота: 20°C, олеум: 40°C.

Порядок виконання:

1. На основі таблиці проекту прикладу 3.2 побудувати таблиці нового проекту. Вставити у додані таблиці вхідні дані.

Таблиця 3.3 — Теплоємність олеуму (C , КДж/кг) в залежності від масової частки SO_3 , %.

№	%	C	№	%	C	№	%	C
1	2	1,415	9	25	1,426	17	65	1,863
2	4	1,415	10	30	1,436	18	70	1,995
3	6	1,416	11	35	1,453	19	75	2,15
4	8	1,416	12	40	1,479	20	80	2,31
5	10	1,417	13	45	1,52	21	85	2,46
6	12	1,417	14	50	1,575	22	90	2,59
7	15	1,418	15	55	1,65	23	95	2,68
8	20	1,421	16	60	1,746	24	100	2,69

2. У стовпчику J розрахувати фізичне тепло вхідних компонентів. Формули комірок: J5: =E5*P6; J9: =G9*E9*I9; G12: =G12*E12*I12; G15: =СУММ(J5:J14).

3. В таблиці «Меланж» розрахувати за формулами 3.46-3.48 величини q_1 , q_2 , x та значення для суміші q . Формули комірок:

$$M6: =766,2-1356,6*D8/(D8+49);$$

$$N6: =464,8-1306,2*D8/(D8+98,5);$$

$$O6: =D7/(D7+D6);$$

$$P6: =M6*N6/(M6-(M6-N6)*O6).$$

В комірці Q6 розрахувати теплоту розведення меланжу. Формула: $=E5*P6$

4. Аналогічно розрахувати для нітратної кислоти. При цьому $q_1=0$, $x=0$, $q = q_2$.

5. В таблиці «Олеум» розрахувати:

✓ у комірці M14 — масу сульфатної кислоти після гідролізу SO_3 . Формула: $=F13+F14*98/80$;

✓ у комірці N14 — q_1 для 100%-ної H_2SO_4 . Формула: $=766$; ($n=0$)

✓ у комірці O14 – тепло від розведення 100%-ної H_2SO_4 . Формула: $=N14*M14$;

Розрахунок теплового балансу виготовлення нітросуміші							Тепло розведення вхідних речовин						
Речовини	MM	%	Масса, кг		С_пит		t, °C	Q_физ	Меланж:				
			tex	100%	tex	100%			q1	q2	x	q	Qроз
1. Меланж			515,5		1,8152		30	28071	663,8	413,83	0,072917	425,5	219342,46
1.1 HNO3	63	89		458,777		1,74							
1.2 H2SO4	98	7		36,0836		1,42							
1.3 H2O	18	4		20,6192		4,18							
2. Нітратна к-та			54,78		2,7892		20	3056					
1.1 HNO3	63	57		31,2225		1,74							
1.2 H2O	18	43		23,5539		4,18							
3. Олеум			429,7		1,426		40	24513					
3.1 H2SO4	98	75		322,307									
3.2 SO3	80	25		107,436									
Підсумок			1000	1000				55639					
Отримано													
1. Нітросуміш			1000		1,632								
1.1 HNO3	63	49		490		1,74							
1.2 H2SO4	98	49		490		1,42							
1.3 H2O	18	2		20		4,18							
Підсумок			1000	1000									
									Нітратна кислота				
									q1	q2	x	q	Qроз
									0	67,833	0	67,83	3715,6204
									Олеум				
									H2SO4 q1	Q1	DN	Q2	
									453,9	766,2	347790,7	-1081	116111,27
									Сумарне тепло від компонентів				
									742599,28				
									Нітросуміш				
									q1	q2	x	q	Qроз
									712,8	438,4	0,5	542,9	542900,06
									Прихід тепла:				
									199699,22				
									Теплоємність, КДж/кг				
									1,632				
									Температура, °C				
									122,36472				

Рисунок 3.4 - Проект для прикладу 3.3.

- ✓ у комірці Q15 - сумарне тепло від розведення сульфатної кислоти, гідролізу SO_3 та фізичного тепла вхідних компонентів. Формула комірки: $=Q6+Q11+Q14+Q14+J15$
- 6. У таблиці Нітросуміш провести розрахунок теплоти розведення, як для меланжу.
- 7. У комірці Q19 розрахувати прихід тепла як різницю між теплотами на вході й на виході. Це є фізичне тепло нітросуміші. Формула: $=Q15-Q18$.
- 8. У комірці Q20 розрахувати теплоємність нітросуміші. Формула комірки: $Q20:= G17 (==СУММПРОИЗВ(D18:D20;H18:H20)/100)$.
- 9. У комірці Q21 розрахувати температуру діленням теплоти на теплоємність та масу нітросуміші. Формула комірки: $=Q19/E17/Q20$.

Як впливає з рис. 3.4, температура нітросуміші буде досить високою, $122^{\circ}C$. Це є занадто високою температурою, нітросуміш у процесі виготовлення необхідно охолоджувати.

Приготування кислотних сумішей на підприємствах здійснюється на спеціальних установках змішування, які містять апаратуру для відмірювання, змішування та зберігання сумішей, що приготовлені. При приготуванні нітросумішей *не можна* допускати підвищення температури вище $40^{\circ}C$, оскільки це призводить до часткового випаровування і розкладання нітратної кислоти. Висока температура особливо небезпечна в разі використання відпрацьованої кислоти, що містить нітропродукт.

Найкомпактнішою та найпродуктивнішою є установка змішування на основі апарата з мішалкою та сорочкою і змійовиком для охолодження. Вони можуть бути періодичної і безперервної дії. На рис. 3.5 зображена принципова схема періодичної дії. У схеми безперервної дії замість мірників встановлені дозатори кислот.

Швидкість змішування майже цілком визначається технологічними даними апарата, тому інтенсифікація процесу охолодження дає змогу керувати

продуктивністю установки. Оскільки над нітросумішшю є газова фаза, що містить оксиди нітрогену, змішувачі необхідно забезпечувати локальною вентиляційною установкою.

У зв'язку з агресивністю кислот при періодичному змішуванні має значення порядок подачі компонентів у апарат змішування.

Якщо змішувач виготовлений зі звичайної сталі, кислоти мають зливатися в такому порядку:

1. Концентрована сульфатна кислота (олеум або купоросна олія)
2. Нітратна кислота
3. Вода.

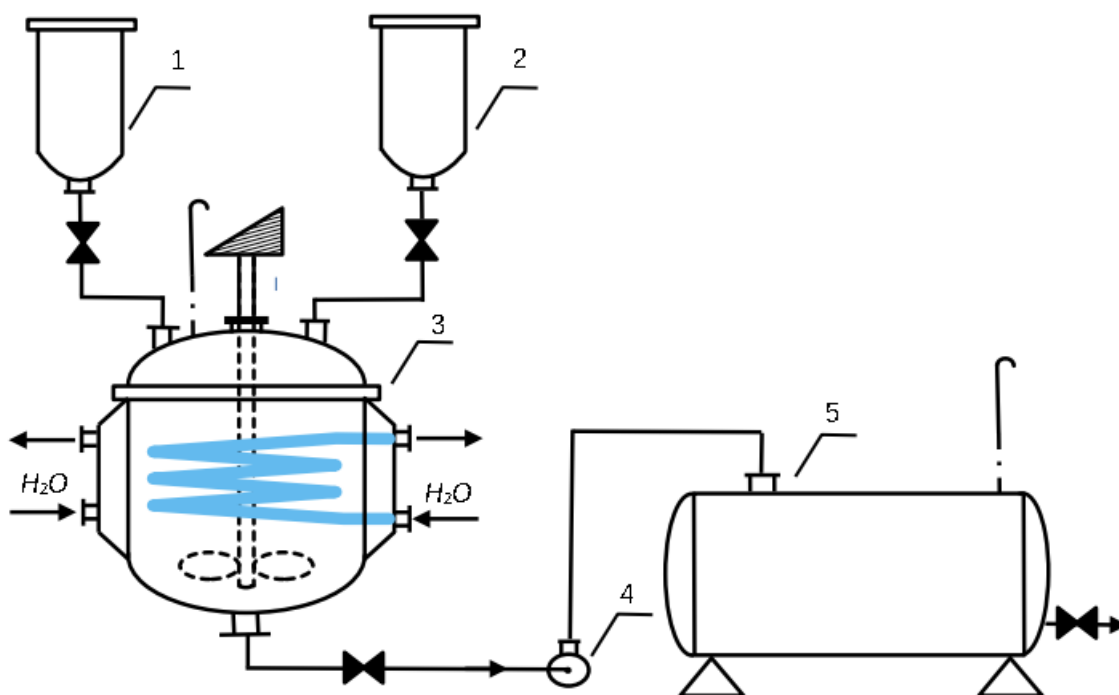


Рисунок 3.5 — Принципова схема змішування кислот. 1,2 - мірники кислот, 3 — апарат змішування, 4-насос, 5 — звірник (проміжна ємність).

Якщо змішувач виготовлений із хромонікелевої сталі, порядок зливу такий:

1. Нітратна кислота
2. Концентрована сульфатна кислота

3. Вода.

Змішування кислот в апаратах безперервної дії проводиться відповідно до схеми, зображеної на рис. 3.6. За цією схемою компоненти з напірних баків 1,2 через дозатори 3, 4 самопливом безперервно подають у змішувач 5. Готова суміш витікає в приймальну ємність 6 і безперервно відкачується в сховище відцентровим насосом 7. Продуктивність безперервних установок вельми велика і лімітується лише швидкістю відводу тепла, щоб температура нітросуміші була не вищою за 50°C. При цьому, подача компонентів на вхід і відведення суміші на виході відбуваються одночасно.

Пуск установки здійснюється за принципом періодичного процесу: відбувається заповнення реактора кислотами, вмикається розмішування і після цього запускається процес. Щоб уникнути сильної корозії, порядок початкового заповнення проводиться також, як у періодичному процесі

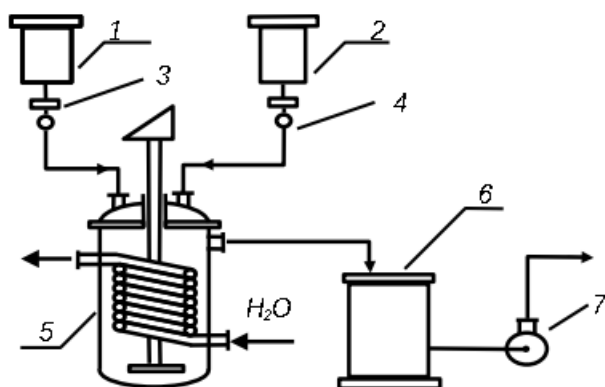


Рисунок 3.6 — Принципова схема вузлу виготовлення нітросуміші безперервним методом. 1,2 — напірні баки, 3,4 = дозатори, 5 — реактор (змішувач), 6 — приймальна ємність, 7 = відцентровий насос.

3.5.6 Переробка відпрацьованої кислоти

Переробка відпрацьованої кислоти (ВК) для вилучення з неї оксидів нітрогену та нітратної кислоти, які перетворюють на слабку нітратну кислоту носить назву *денітрація*. Денітровану сульфатну кислоту далі зміцнюють і

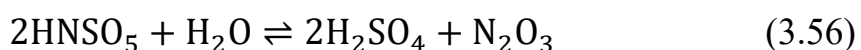
повторно використовують для нітрування. Денітрація та концентрування дають змогу створити замкнений цикл використання сульфатної кислоти, як середовища нітрування, та повернути у виробництво слабку нітратну кислоту, що міститься у відпрацьованій кислоті у вигляді HNO_3 та оксидів нітрогену.

Вимоги до ВК. Для успішного і безпечного проведення денітрації відпрацьована кислота повинна відповідати таким вимогам:

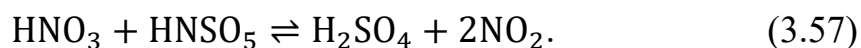
- Вміст нітропродуктів у кислоті, що денітрується, не повинен перевищувати 1%, причому нітропродукт допускається *тільки у вигляді мононітропохідного*.
- Концентрація сульфатної кислоти у ВК повинна бути не більше 70 %.

Наявність у відпрацьованій кислоті (ВК) полінітропохідних роблять процес вибухонебезпечним. Навіть наявність мононітропохідних у ВК за певних умов може призвести до утворення полінітропохідних. Тому необхідна попереднє очищення ВК від нітросполук (у виробництві їх називають нітротілами). У виробництві тротилу, як буде показано нижче, утворюється ВК тільки після мононітрування. Очищення у цьому випадку проводять шляхом розведення водою і довготривалого відстоювання ВК у відстійних колонах (рис. 3.7). Кислотний шар відбирають знизу колони. У виробництві ВР, що утворюють ВК на стадії полинітрування (тетріл, пікринова кислота та ін.), відпрацьовану кислоту перед денітрацією екстрагують органічними розчинниками.

Денітрація, як така — це процес вилучення з маси розведеної ВК залишків нітратної кислоти і оксидів нітрогену, які зв'язані у нітрозилсульфатну кислоту (гідросульфат нітрозилу $HNSO_5 = [O=N^+][HSO_4]^-$). Ця сполука не є міцною, але її розчини у сульфатній кислоті з концентрацією 75 % й вище, є дуже міцними. При зниженні концентрації сульфатної кислоти до 70 % розкладання відбувається досить швидко:



Зсуву рівноваги вліво сприяє підвищення температури і наявність нітратної кислоти, яка реагує з нітрозилсульфатною кислотою:



Але головним чинником є концентрація сульфатної кислоти. Її оптимальна концентрація у ВК є 68-70 %. При більш низькій концентрації утворюється занадто слабка денітрована кислота, а при концентрації більше 70 % суттєво знижує потужність установки денітрації.

Принцип роботи установки денітрації. Схема установки денітрації наведена на рис. 3.7.

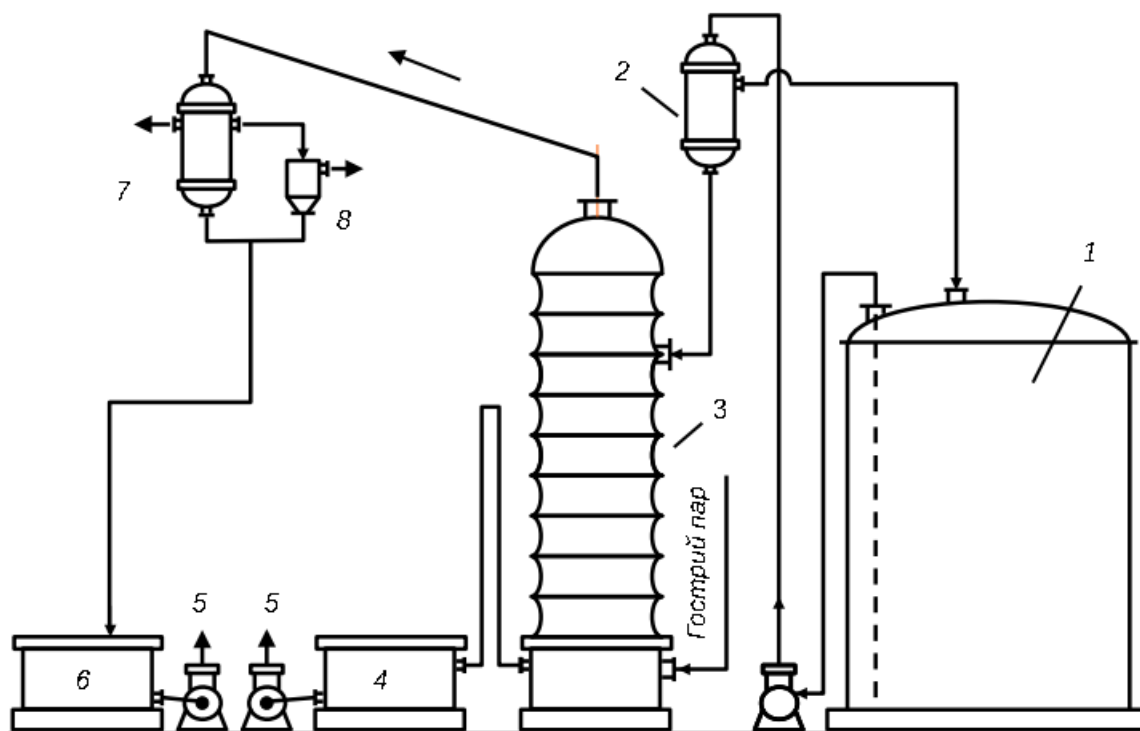


Рисунок 3.7 — Схема системи денітрації. 1 — відстійна колона, 2 — мірник, 3 — колона денітрації, 4 - приймач сульфатної кислоти, 5 — насоси, 6 - приймач нітратної кислоти, 7 — конденсатор, 8 — сепаратор.

ВК, що розведена до 68-69 %, після відстою й видалення нітротіл, відбирається знизу відстійної колони (поз.1) і подається середню частину колони денітрації (поз. 3) через мірник (поз.2) . У нижню частину колони (поз. 3) протитечією подається перегріта водяна пара з температурою 250°C. Маса у колоні

нагрівається до видалення летючих компонентів: води, оксидів нітрогену і нітратної кислоти. Пари далі конденсуються у конденсаторі (поз. 7) в розчин нітратної кислоти, що містить оксиди нітрогену. Цей розчин через сепаратор (поз. 8) поступає у збірник (поз. 3), звідки подається на абсорбційну установку.

Остаточне перетворення останніх у нітратну кислоту відбувається у абсорбційній установці — скрубєру, що зрошується, за участю кисню повітря і води, що входить до складу скрубєрної рідини.

Денітрована ВК, що містить 67-70 % H_2SO_4 , виходить з нижньої частини колони (поз. 3) через гідравлічний затвор у збірник (поз. 4), що містить охолодження. Далі продукти — слабкі сульфатна і нітратна кислота спрямовуються на концентрування.

Концентрування денірованої кислоти. Сульфатну кислоту після денітрації концентрують топковими газами, які продувають за допомогою барботажних труб через 2 або 3 камери з кислотою, при протитечійному чи прямотечійному русі потоків кислоти та топкових газів. Топкові гази з температурою 650-1000°C отримують у виносній топці шляхом спалення мазуту або природного газу.

Денітрована кислота, що подається на концентрування, повинна містити такі показники:

- масова частка H_2SO_4 - не менше 65 %;
- масова частка оксидів нітрогену у перерахунку на N_2O_3 : не більше 0,05 %;
- масова частка нітротіл — не більше 0,5 %

Агрегат для концентрування барабанного типу (рис. 3.8) складається з топки (1), концентратора (2), електрофільтра для уловлювання туману сульфатної кислоти, холодильника (3), збірників кислоти, що випаровується, і випареної кислоти (купоросної олії) (4). Топка та концентратор змонтовані на високих фундаментах. Це забезпечує самоплив кислоти з апарата в холодильник, а потім у збірник купоросної олії.

Топка зроблена з вогнетривкої цегли і укладена в сталевий кожух, який обкладений всередині листовим азбестом. Топка розділена на камери згоряння палива і змішання газів із вторинним повітрям. Необхідні для горіння повітря, а також вторинне повітря подають у топку під напором, який забезпечує барботування гарячого газу через шар кислоти в камерах концентратора.

Концентратор являє собою горизонтальний зварний циліндр з котельного заліза. Він містить два шари листового азбесту, шар листового свинцю і футерований андезитом⁸ по андезитовій замазці. Апарат розділений всередині

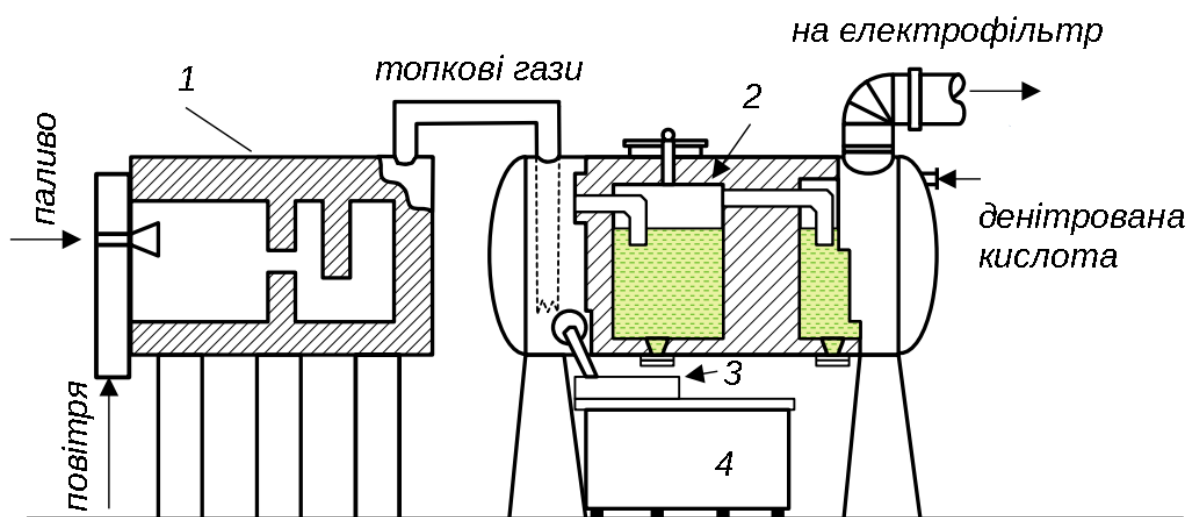


Рисунок 3.8 — Схема агрегату для концентрування сульфатної кислоти.

1 — топка, 2 — концентратор, 3 — холодильник, 4 - збірник

перегородкою на дві або три камери залежно від потрібної концентрації купоросної олії.

Двокамерний концентратор має дві барботажні труби і забезпечує концентрацію сульфатної кислоти 92-93 %. Трикамерний концентратор має три барботажні труби й збільшену топку. Він дозволяє отримувати концентрацію

⁸ Андезит — кислототривкий камінь природного походження. Використовується для футеровки хімічної апаратури, що працює у сильноокислих середовищі. Кріпиться за допомогою андезитової замазки, що містить молотий андезит, гексафторсилікат натрію і рідке скло.

H_2SO_4 у 95-96 %. Концентратор має електрофільтр⁹ для осадження туману сульфатної кислоти. Димові гази з температурою 650-1000°C поступають під напором послідовно у першу, другу і третю камери концентратору і далі у електрофільтр для очищення від туману сульфатної кислоти, а потім — у атмосферу.

Денітрована гаряча кислота по кислотопроводу з колони денітрації неперервно самотужки поступає у напірний бак. Звідти, разом з кислотою, що осаджена у електрофільтрі, спрямовується у концентратор, де, рухаючись назустріч гарячим газам проходить камери упарювання і, з температурою 220-250°C, поступає у холодильник. З холодильника купоросна олія з температурою 40-45°C спрямовується у збірник і далі — у сховище для подальшого використання.

Купоросна олія з денітрованої кислоти може бути використано;

- для створення нітросумішей,
- для отримання олеуму,
- для інших цілей (очистки нафтопродуктів від смол, виготовлення мінеральних добрив і т. д.).

3.5.7. Поглинання оксидів нітрогену.

Оксиди нітрогену утворюються на усіх стадіях виробництва нітропродуктів. Враховуючи їх екологічну небезпеку, вимоги охорони праці, а також, необхідність з економічних міркувань повертати їх у виробничий процес, рекуперація оксидів нітрогену (NO, NO_2, HNO_3) є важливою функцією кислотних господарств заводів ВР.

Поглинання оксидів нітрогену відбувається шляхом абсорбції водою в установках колонного типу. Суміш газів, що містить оксиди нітрогену за

⁹ Електрофільтр - це пристрій, у якому очищення газів від аерозольних, твердих або рідких частинок відбувається під дією електричних сил. Унаслідок дії електричного поля заряджені частинки виводяться з очищуваного газового потоку й осідають на електродах.

допомогою вентилятору нагнітаються у абсорбційну колону, що заповнена кільцями Рашіга. Колона зрошується водою, яка подається з напірного баку - дозатору або з водопроводу.

На рис. 3.9 наведено один з варіантів абсорбційної установці з трьох колон.

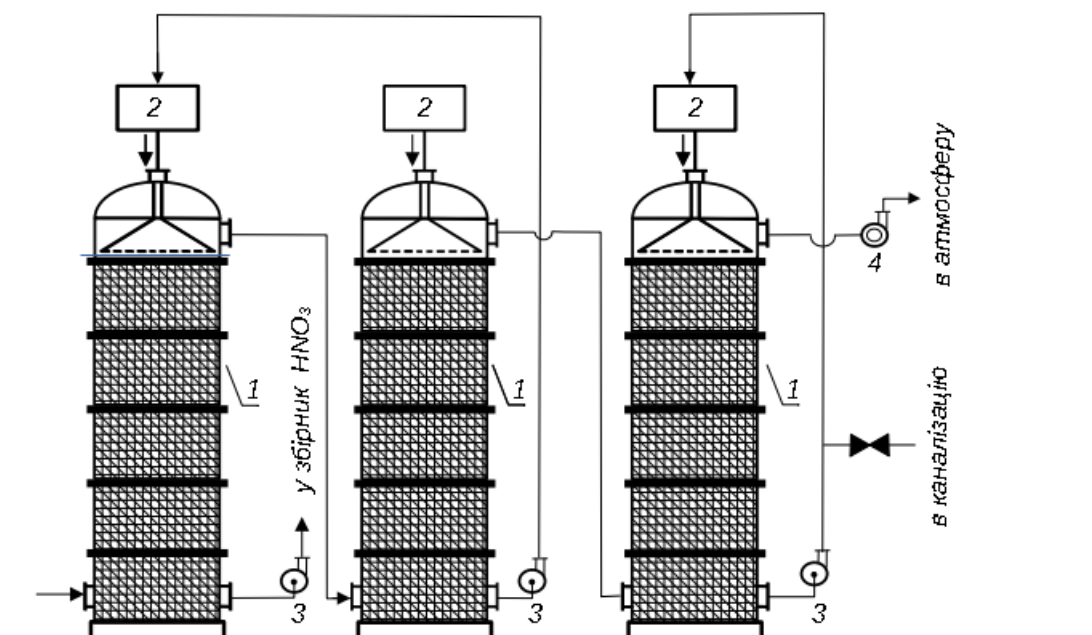
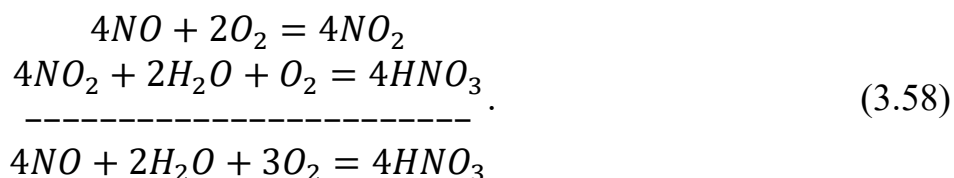


Рисунок 3.9 — Схема установки поглинання оксидів нітрогену.

1 — абсорбційні колони з кільцями Рашіга, 2 — напірні баки, 3 — насоси, 4-вентилятор.

Перша колона зрошується слабкою нітратною кислотою з другої колони, друга — водою, третя — вапняною водою. У першій та другій колонах відбувається окиснення NO до NO_2 киснем повітря і подальша реакція з водою:



У третій колоні відбувається остаточне поглинання оксидів з утворенням суміші нітрату і нітриту кальцію.

Рідина циркулює по колонам 1 і 2 до досягнення потрібної концентрації нітратної кислоти у першій колоні, після чого ця рідина спрямовується насосом у збірник і далі спрямовується на переробку. Вапняна вода циркулює по третій колоні до заданої ступені нейтралізації (по величині рН), після чого спрямовується через каналізаційну систему на очисні споруди.

Оскільки оксиди нітрогену завжди виділяються при нітруванні, для їх поглинання у кожному відділенні (вони називаються майстернями) нітрування наявні локальні очисні установки, що працюють за наведеними принципами.

Висновки з лекції

1. Базовою реакцією у виробництві ВР є реакція нітрування, що перебігає під дією нітратної кислоти на органічні речовини: ароматичні вуглеводні, багатоатомні спирти, уротропін.
2. Реакція нітрування є складним багатостадійним гомогенним або гетерогенним процесом, У випадку прямого нітрування процес перебігає у середовищі сульфатної кислоти. Нітрування нітрогенвмісних сполук (уротропіну) перебігає у середовищі оцтового ангідриду або оцтової кислоти.
3. Діючим реагентом нітрування є катіон нітронію, що утворюється за рахунок взаємодії нітратної кислоти з сульфатною кислотою або при розкладанні ацетілнітрату, що утворюється при взаємодії нітратної кислоти з оцтовим ангідридом або оцтовою кислотою.
4. Вода, що утворюється у процесі нітрування, гальмує процес.
5. Здатність нітросумішей проводити нітрування характеризується фактором нітрувальної активності.
6. Підприємства з виробництва нітросполук характеризуються замкненим кислотообігом, що складається з виробництва, регенерації та концентрування сульфатної кислоти, уловлювання оксидів нітрогену та їх переробку у слабку нітратну кислоту.

7. Тепловий баланс виготовлення нітросумішей розраховують на основі теплот розведення компонентів.

Перелік нових термінів і понять, розкритих в лекції

Базові бризантні ВР	Олеум, моногідрат, купоросна олія
Сировина для ВР	Меланж
Класифікація процесів нітрування	Відпрацьована кислота
Пряме та непряме нітрування	Нітросуміш
Механізм нітрування	Укладання нітросумішей
Катіон нітронію	Фактор нітрувальної активності
Принципи організації виробництва ВР	Тепловий баланс змішування кислот
Спеціальні міри безпеки	Питома теплота розведення
Кислотне господарство	Денітрація і концентрування
Замкнений кислотообіг	Уловлювання оксидів нітрогену

Контрольні питання

1. Які базові бризантні речовини Ви знаєте?
2. Що спільного є у різних бризантних ВР?
3. Яка сировина є найбільш масовою для виробництва ВР?
4. Що є джерелом для органічної сировини для виробництва базових ВР?
5. Як виробляють сульфатну кислоту на підприємствах з виробництва ВР?
6. Чим поглинають вихідний газ з окиснення SO_2 в SO_3 ? Чим, на Вашу думку, це обумовлено?
7. Чому міцну нітратну кислоту не можна отримати ректифікацією?
8. Як отримують пентаеритрол? Як називається реакція, за якою його синтезують?
9. Як синтезують уротропін?
10. Який з промислових способів отримання оцтової кислоти є найбільш економічним? Записати рівняння реакції.
11. Як у промисловості отримують оцтовий ангідрид?
12. Наведіть приклади процесів прямого та непрямого нітрування?

13. За яким механізмом перебігає нітрування у кислому середовищі? Що є активною проміжною частинкою нітрування?
14. У чому полягають особливості електронній будові нітрогрупи?
15. Як відбувається утворення катіону нітронію?
16. Чому не можна проводити нітрування ароматичних сполук у нітратній кислоті?
17. Які фактори небезпеки існують у виробництві нітросполук?
18. Які спеціальні міри безпеки використовують у виробництві ВР?
19. У чому полягає зміст поняття «замкнений кислотообіг»?
20. Що являють собою олеум, моногідрат, купоросна олія, меланж?
21. Принципи розрахунку матеріального балансу утворення нітросумішей заданого складу.
22. У чому полягають особливості розрахунків матеріального балансу створення нітросумішей заданого складу з використанням олеуму?
23. Як розраховують тепловий баланс змішування кислот при створенні нітросумішей?
24. Що таке теплота розведення? Як за її допомогою можна розрахувати тепловий ефект змішування?
25. Як проводиться денітрація і концентрування відпрацьованих кислот?
26. Яким чином відбувається уловлювання оксидів нітрогену та їх регенерація у слабку нітратну кислоту?

ЛЕКЦІЯ 4. НАУКОВІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ТРОТИЛУ

Мета лекції:

Ознайомити слухачів з:

- ☑ властивостями тринітротолуену,
- ☑ складом продуктів моно-, ді- й тринітрування толуену,
- ☑ умовами і організацією технології процесу,
- ☑ особливостями кінетики нітрування, теплових ефектів процесу,
- ☑ організацією водооберткових циклів підприємств ВР

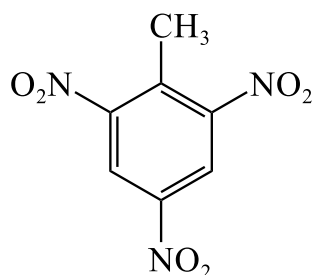
Матеріали лекції

Тротил (тринітротолуен) широко використовується самостійно і як компонент вибухових складів у військовій справі для спорядження боєприпасів, у мирних цілях як промислова вибухова речовина. Перевага тротилу перед іншими індивідуальними ВР обумовлена сприятливим поєднанням фізико-хімічних, вибухових і технологічних властивостей.

Він відноситься до порівняно безпечних ВР: його чутливість до удару є порівняно низкою, він не може бути підірваний без детонатору. Він не має корозійної дії на метал навіть при довгому зберіганні і не утворює при зберіганні речовин, чутливих до удару. Він є легкоплавкою речовиною, що полегшує як процес його отримання, так і процес заповнення снарядів та їх утилізації. Разом з тим, він є потужним ВР, прийнятим за стандарт («тротиловий еквівалент»). Порівняна безпечність дозволяє використовувати тротил не тільки у військовій справі, але й як компонент промислових ВР, серед яких найбільш відомі амоніали а грануліти. Разом з тим для його виробництва використовується доступна сировина, технологія добре опрацьована, а ринок постійно поширюється. Тому тротил залишається найбільш масовим бризантним ВР.

4.1. Властивості тротилу

Тротил (ТНТ, TNT) отримують нітрацією толуену. Відомі шість ізомерів тринітротолуену, що мають одну й ту саму загальну емпіричну формулу $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$, але відрізняються різним положенням нітрогруп у бензеновому ядрі. Вживаний у практиці тротил складається в основному з симетричного, або α -ізомеру (2,4,6-тринітротолуену):



Фізичні властивості: 2,4,6- або α -тринітротолуен є жовтою речовиною, що має дві поліморфні кристалічні форми. Важливіші властивості наведені у табл. 4.1.

Таблиця 4.1 — Властивості 2,4,6-тринітротолуену

Характеристика	од. виміру	величина
Температура кристалізації	°С	85
Густина	кг/м ³	
твердого		1663
розплав		1467
Гравіметрична густина кристалічного ТНТ	кг/м ³	900-1000
Прихована теплота плавлення	КДж/кг	89,71
Теплота кристалізації	КДж/моль	23,5
теплопровідність за температури 25 °С	Дж/(см·с·К)	0,0021
Гігроскопічність	%	0,05
Розчинність у воді	г/100г	
при 15 С		0,02

Продовження табл. 4.1

Характеристика	од. виміру	величина
при 100 с		0,15
Розчинність в органічних розчинниках		
добре		ацетон
		бензен
		толуен
		діхлоретан
погано		діетиловий естер
		сірквуглець
Вибухові властивості		
Чутливість до удару по вантажу (M=10 кг, H=250 мм)	%	4-8
Розширення у бомбі Трауця	мл	285
Швидкість детонації	м/с	7000

4.2 Основні та побічні процеси при нітруванні

Індивідуальні вибухові речовини повинні бути досить чистими. Це пов'язано з тим, що домішки, які утворюються в процесі нітрування, можуть негативно впливати на властивості: підвищувати чутливість впливів до механічних і теплових дій, аж до мимовільного вибуху за невеликого нагрівання або механічного впливу. Утворення побічних продуктів у хімічних реакціях пов'язане з їхньою селективністю. У процесах нітрування слід розрізняти два типи селективності;

- селективність за рахунок конкурентних реакцій, відмінних від нітрування;
- селективність за рахунок наявності у молекули, що нітрують, декількох реакційних центрів (позиційна селективність).

Першому випадку відповідають *реакції окиснення*. Нітратна кислота є сильним окисником. При цьому вона відновлюється до оксидів нітрогену, переважно N_2O_3 . Їх можна виявити у відпрацьованій кислоті після нітрування. У виробництві тротилу нітруванням толуену головними побічними продуктами є:

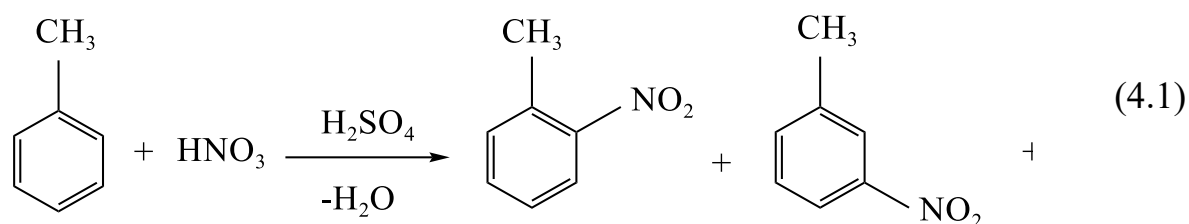
- ☑ продукти фенольного характеру: нітрокрезоли, похідні біфенілу і стильбену,
- ☑ продукти їх нітрування,
- ☑ продукти осмолення,
- ☑ тетранітрометан $C(NO_2)_4$ - продукт окиснення ароматичного кільця,
- ☑ газоподібні продукти: CO , CO_2 .

Оскільки нітрування толуену до ТНТ перебігає у 3 стадії, причому на кожній стадії температура і час перебування зростають, кількість побічних продуктів на останній фазі досягає 5 % від маси тротилу-сирцю.

При нітруванні інших сполук: амінів, гідроксисполук також перебігають побічні окиснювальні процеси.

Виходячи з негативного впливу побічних продуктів окиснення, їх необхідно видаляти. Тому у технології необхідно мати стадію, на якій ці домішки слід видаляти.

Позиційна селективність має значення для нітрування ароматичних сполук, зокрема толуену. Метильна група толуену, як замісник-орієтант 1-го роду, спрямовує входження першої нітрогрупи переважно в орто- і пара-положення і у меншому ступеню — в мета-положення. Тому при нітруванні толуену у сульфатній кислоті завжди утворюється суміш 1,2- (орто-), 1,3-(мета-) і 1,4-(пара-) ізомерів:

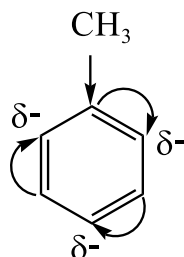


Співвідношення ізомерів в залежності від температури нітрування наведені (табл. 4.2) вказують, що позиційна селективність при нітруванні є низькою, причому, більшу долю складає 1,2-ізомер (о-нітротолуен).

Таблиця 4.1 — Ізомерний склад мононітротолуенів при нітруванні толуену в суміші сульфатної та нітратної кислот

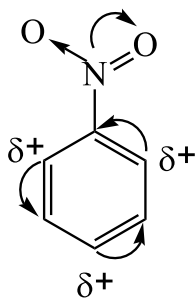
Температура, С	Ізомерний склад, %		
	1,2	1,3	1,4
-30	57,2	3,5	39,3
0	58	3,9	38,1
20	59,4	4,1	36,5
30-50	59,2	4,7	36,1
60	59,6	5,1	35,3

Такий ізомерний склад обумовлений тим, що метильна група є замісником I роду: вона є донором електронів у кільце і створює частково негативний заряд в 2, 4 і 6 положеннях (*орто*- і *пара*-положеннях):



Але у *мета*-положенні залишається достатня реакційна здатність, тому утворюється помітна кількість *мета*-ізомеру.

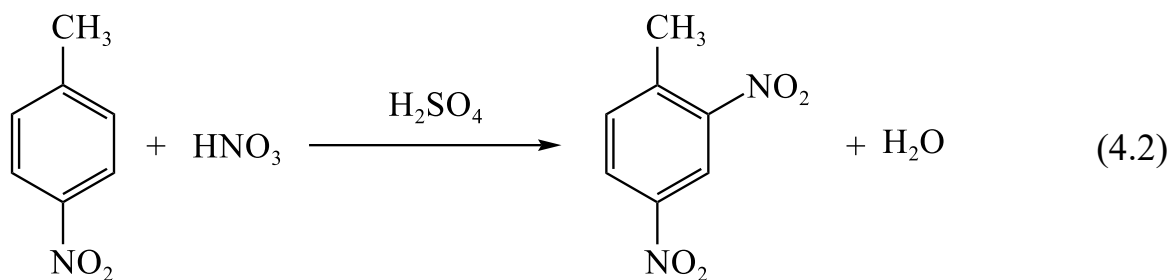
Уведення нітрогрупи змінює і ускладнює картину. Нітрогрупа є замісником II роду, вона є акцептором електронів і виявляє *-M* – ефект та утворює із бензеновим кільцем загальну сполучену систему, зсовує до себе спільну електронну хмару. Це знижує електронну густину в положеннях 2-,4-,6-бензенового кільця, створюючи там частинний позитивний заряд:



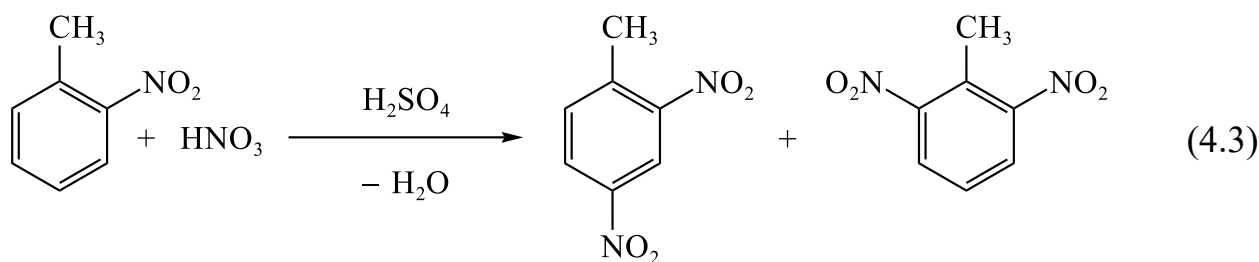
Це заважає електрофільній атаці у ці положення. При цьому дезактивація в *мета*-положення менше, ніж в *орто*- і *пара*-положеннях. Тому швидкість

нітрування нітробензену значно нижче, ніж бензену, й основним продуктом є 1,3-дінитробензен. У випадку мононітротолуенів, коли у кільці є одночасно +*M* і -*M* замісники, важко простими якісними методами прогнозувати ізомерний склад, але можна стверджувати, що реакційна здатність цих сполук у подальшому нітруванні буде суттєво нижче, ніж толуену

Встановлено, що подальше нітрування мононітротолуенів також перебігає селективно тільки для 1,4-ізомеру з утворенням 2,4-дінитротолуену:



При нітруванні 2-нітротолуену утворюються 2,4- і 2,6-дінитротолуени:



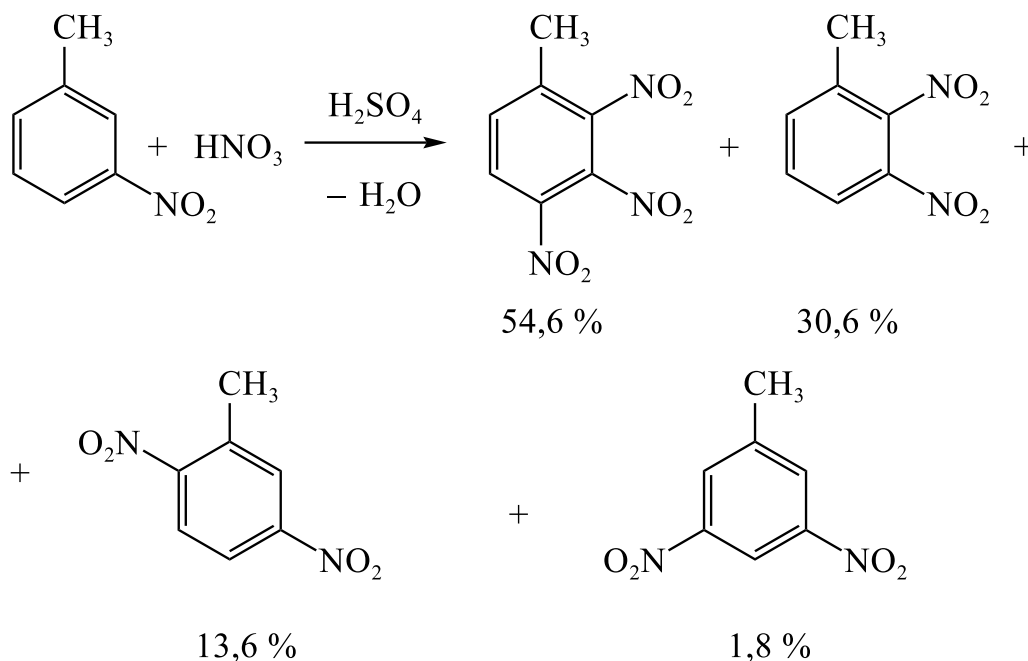
При нітруванні 1,3 ізомеру утворюються 4 ізомери (схема 4.1). Внаслідок цього при нітруванні технічного мононітротолуену, що містить 3 ізомери, утворюється технічний дінитротолуен, що містить суміш 6 ізомерних дінитротолуенів, серед яких домінують 2,4-ізомер (75,6 %) і 2,6 — ізомер (19,7 %).

Нітрування дінитротолуенів перебігає з набагато меншою швидкістю, ніж мононітротолуенів. При нітруванні технічного дінитротолуену утворюються 6 ізомерних тринитротолуенів (схема 4.2).

Одночасно в суміші залишається до 0,5 % суміші дінитротолуенів. Недостатня позиційна селективність вимагає необхідність очищення тротилу від домішок, що ускладнює технологію. Такі ж самі проблеми виникають на стадії виробництва моно- і дінитротолуенів, які є важливими речовинами у синтезі полімерів, зокрема поліуретанів, деяких масових ліків, барвників і оптичних

відбілювачів та ін. На жаль, на сьогодні відсутні методи, що дозволили б селективно отримувати потрібні ізомери і були б одночасно економічно конкурентоспроможними з технологіями, що існують.

Схема 4.1 – Продукти нітрування мононітротолуену-1,3



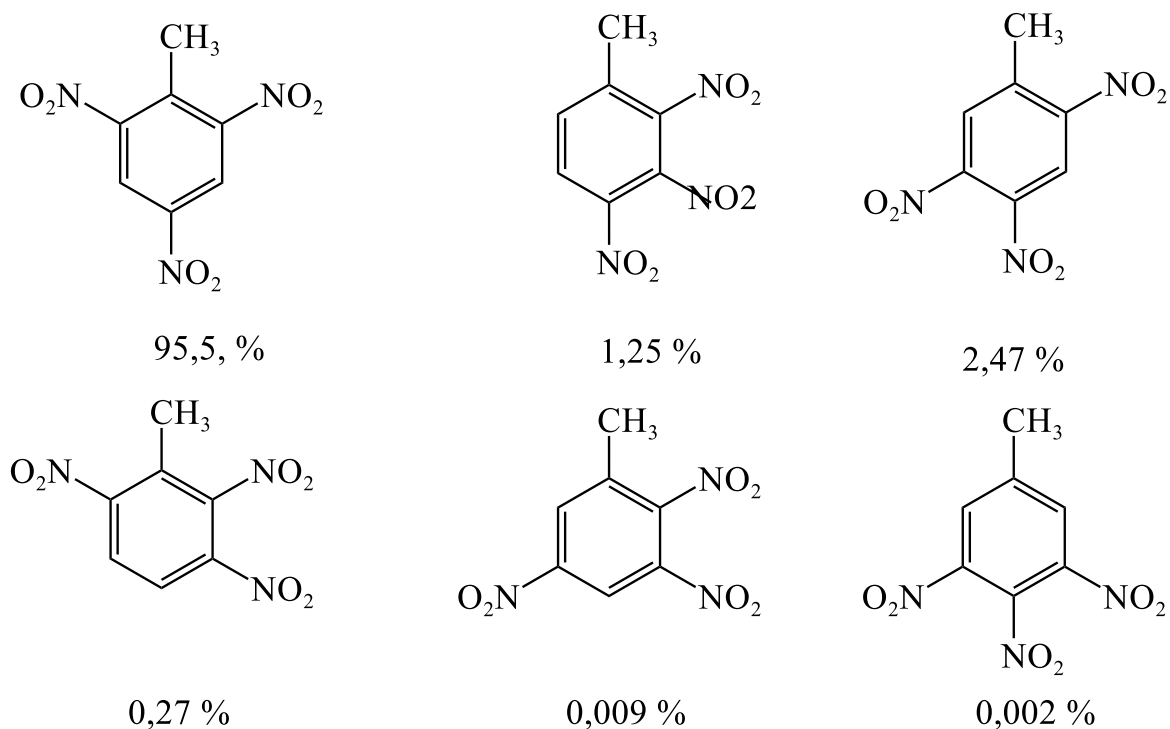
4.3. Кінетика нітрування

На теперішній час добре вивчені закономірності кінетики гомогенного нітрування ароматичних сполук у різних розчинниках, включаючи нітросуміші, і деякі риси гетерогенного нітрування, що характерно для промислового виробництва.

4.3.1. Гомогенне нітрування

Гомогенне нітрування досліджувати у різних середовищах. Особу увагу нині надається дослідженню «зеленого нітрування» - нітрування у нітратній кислоті без додання сульфатної кислоти. Тут можна виділити 2 способи організації процесу: у газовій та рідкій фазі.

Схема 4.2 – Ізомерний склад тринітрололуену після нітрування ДНТ



Газофазне мононітрування бензену і толуену можна проводити у лабораторних умовах на гетерогенних каталізаторах: цеолітах, або силікагелі, що просочені протонними кислотами або кислотами Льюїса. Отримані цікаві результати, але поки що каталізатор витримує не більше декількох циклів, а регенерація його як правило неможлива. Тому на теперішній час метод не має практичного значення.

Рідкофазне нітрування. Ароматичні сполуки $Ar(R)H$, $R = H, CH_3, C_2H_5$ добре розчиняються у концентрованій нітратній кислоті. Це дозволяє проводити нітрування в гомогенних умовах.

При проведенні нітрування бензену, толуену, етилбензену при великому надлишку нітратної кислоти (5 моль HNO_3 на 0,1 моль $Ar(R)H$) було знайдено, що швидкість нітрування має нульовий порядок за субстратом: швидкість реакції не залежить від концентрації $Ar(R)H$:

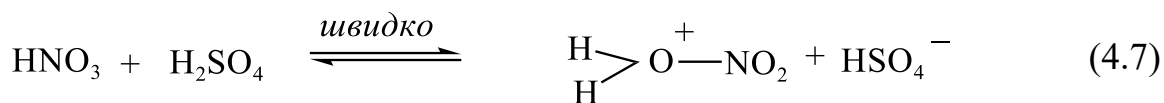
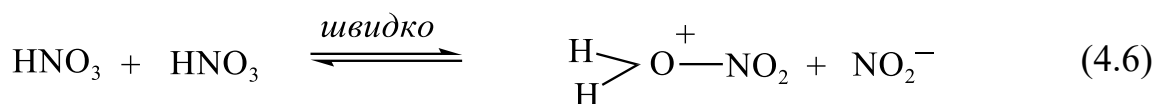
$$\frac{dC_{Ar(R)H}}{dt} = k_0 \cdot C_{Ar(R)H}^0 = k_0. \quad (4.4)$$

При нітруванні в інертному розчиннику (оцтової кислоти, нітрометані) порядок реакції визначається природою речовини, що нітрують. Бензен та його гомологи, що містять замісники 1 роду.(толуен, етилбензен) перебігає практично з однаковою швидкістю й по нульовому порядку. Для низько реакційноздатних сполук, зокрема нітробензену, реакція перебігає за рівнянням першого порядку:

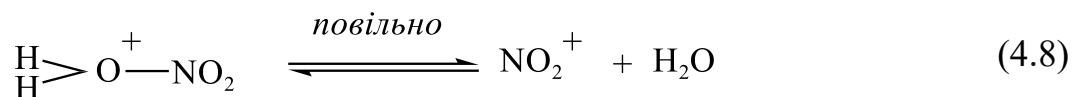
$$\frac{dC_{Ar(R)H}}{dt} = k_1 \cdot C_{Ar(R)H} \quad (4.5)$$

Нітрування прискорюється домішками сульфатної кислоти і уповільнюється водою. Тому нітрування у чистій нітратній кислоті можливо лише при великому надлишку останньої, оскільки розведення водою, що утворюється під час нітрування, різко знижує швидкість. При концентрації HNO_3 нижче за 50 % нітрування становиться неможливим.

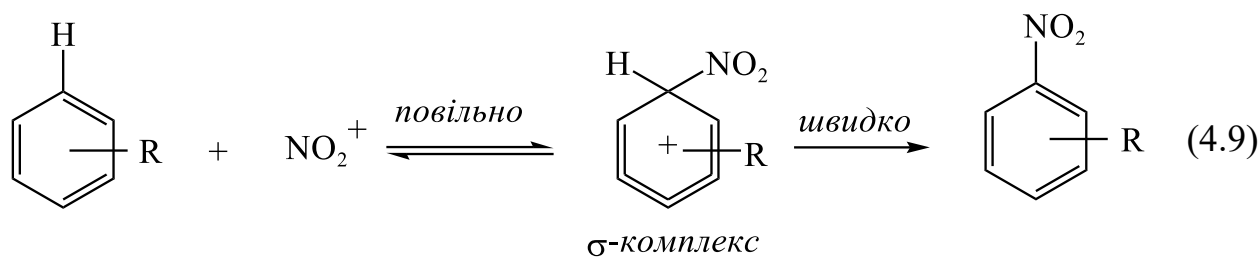
Для пояснення закономірностей, що спостерігаються, видатний англійський хімік, один із засновників фізичної органічної хімії К. Інгольд запропонував у 1930-40 рр такий механізм. Першою стадією є швидкий процес протонування нітратної кислоти або другою молекулою нітратної кислоти (4.6), або молекулою сульфатної кислоти, якщо вона додана (4.7), з утворенням катіону нітрацидію:



Другою, повільною стадією, є утворення катіону нітронію:



Далі катіон нітронію реагує з молекулою ароматичної сполуки з утворенням σ -комплексу і елімінування протону і утворення продукту заміщення:



Для нітрування високореакційних сполук: бензену, толуену, етилбензену стадія (4.11) перебігає порівняно швидко, реакцію лімітує утворення катіону нітронію, кінетика має нульовий порядок за субстратом. При нітруванні малоактивних сполук процес буде лімітувати утворення σ -комплексу за (4.9). Як наслідок — кінетика буде мати перший порядок за субстратом.

Значна кількість досліджень кінетики гомогенного нітрування виконана в середовищі сульфатної кислоти, точніше, системи сульфатна кислота - вода з різними концентраціями кислоти. Оскільки, на відміну від нітратної кислоти, ароматичні сполуки бензенового ряду погано розчиняються в сульфатній кислоті, для забезпечення гомогенності дослідження проводили при низьких концентраціях субстратів. У цих умовах кількість сульфатної кислоти набагато перевищує кількість сполуки, що нітрують. Тому кількість води, що виділяється при нітруванні, практично не змінить концентрацію води у сульфатній кислоті.

У дослідженнях гомогенного нітрування різних сполук в середовищі сульфатної кислоти були виявлені наступні закономірності:

- ☑ В реакції гомогенного нітрування в середовищі сульфатної кислоти спостерігається кінетика сумарного другого порядку (перший порядок по субстрату і реагенту):

$$\frac{dC_{Ar(R)H}}{dt} = k_2 \cdot C_{Ar(R)H} \cdot C_{HNO_3} \quad (4.10)$$

- ☑ Зі збільшенням концентрації сульфатної кислоти спочатку відбувається збільшення констант швидкості k_2 . При подальшому збільшенні концентрації H_2SO_4 значення k_2 проходять через максимум, після чого відбувається їх швидке і значне зменшення.
- ☑ Положення максимуму залежать від природи субстрату. Для нітрування нітробензену цей максимум спостерігається при концентрації сульфатної

кислоти 89 %, а динітробензену: при 93 %. При подальшому зростанні концентрації до 100 % константа швидкості знижується в 3-4 рази, а для нітрування бензойної кислоти і бензенсульфокислоти — в 18,5 і 11 разів.

Для пояснення наявності максимуму було запропоновано декілька гіпотез, але на сьогодні це питання залишається відкритим.

4.3.2. Гетерогенне нітрування

На практиці нітрування проводять у гетерогенних умовах, о двофазній системі нитросуміш — органічна речовина. Така ситуація виникає внаслідок того, що кислотні суміші мають обмежену здатність до розчинення ароматичних сполук, тому кількості кислотної суміші на нітрування, як правило, не вистачає для забезпечення переведення органічної сполуки у розчин.

Швидкість гомогенного нітрування залежить від природи сполуки, що нітрують, температури, складу кислотної суміші. Для гетерогенної реакції необхідно враховувати додатково об'єм кожній з фаз та їх поверхню розділу. Складність вивчення таких систем складається у наступному:

- компоненти, що реагують, можуть розподілятися між двома фазами, тому швидкість перебігу реакцій буде визначатися концентрацією компонентів у кожній з фаз;
- в гетерогенних умовах реакція починається на поверхні розділу фаз і частково перебігає на наступних фазах взаємодії.

У останньому випадку речовини, що реагують, повинні:

- підійти (продифундувати) до поверхні розділу,
- прореагувати,
- продукти повинні відійти (продифундувати) від поверхні вглиб фаз.

Тобто, разом з хімічними, значну роль можуть грати дифузійні процеси, й швидкість перетворення залежить від швидкості перенесення реагентів з різних фаз у зону реакції, швидкості реакції, як такої і швидкості видаленні продуктів з зони реакції. Загальна швидкість такого багатостадійного процесу лімітується швидкістю найбільш повільної стадії і визначається у тій чи іншій мірі

співвідношенням швидкостей кожного з цих складових процесів. Розглянемо два крайніх випадки: коли хімічна реакція повільна й коли вона є швидкою.

Для **повільних реакцій** процес не встигає перебігти на поверхні розподілу й зона реакції розповсюдиться на увесь об'єм фази, у який перебігає реакція.

Тому:

- процес перебігає у кінетичній області,
- поверхня розділу впливає у меншій мірі у порівняння з об'ємом фази, де перебігає реакція,
- роль перемішування полягає у насичення реагентами фази, де перебігає реакція

Для **швидких реакцій нітрування** процес перебігає на поверхні розділу фаз, його швидкість пропорційна величини цієї поверхні, що визначається інтенсивністю перемішування. Реакція перебігає у *дифузійної області*.

За рахунок підвищення швидкості часто вдається перевести процес з дифузійної в кінетичну область.

Речовини, що нітруються важко, реагують переважно у кислотному шарі. В органічному шарі швидкість набагато менше, ніж у кислотному. Це пов'язано з тим, що до органічного шару переходить, причому у низької концентрації, тільки нітратна кислота, що у відсутності сульфатної кислоти має низьку реакційну здатність.

Наявність багатьох факторів, що визначає швидкість гетерогенної реакції, на відміну від гомогенної, не дозволяє отримати просте кінетичне рівняння. До теперішнього часу запропоновано декілька моделей, кожна з яких містить, крім кінетичних, багато факторів, значення яких важко виміряти й тим більше підтримувати в умовах виробництва. Тому доводиться спиратися на отриманий раніше досвід і емпіричні закономірності, що отримані для кожного окремого процесу. Разом з тим, є деякі загальні закономірності, що характерні для гетерогенних реакцій:

- ☑ відсутність наявності максимуму швидкості в залежності від концентрації сульфатної кислоти, що характерно для гомогенних реакцій,
- ☑ об'єм кислотного шару у якому перебігає нітрування, визначається *модулем апарату (нітратору)*— співвідношенням об'ємів кислотного і органічного шарів, що йдуть на нітрування. Зі збільшенням модулю збільшується ступень перетворення,
- ☑ на швидкість гетерогенного нітрування, у відповідності до закону Ареніуса, позитивно впливає підвищення температури. Але це можливо тільки у певних межах, з врахуванням можливості побічних реакцій.

4.4 Теплові ефекти нітрування

Враховуючи, що реакція нітрування перебігає у середовищі суміші сульфатної та нітратної кислот, теплота процесу складається з суми теплоти реакції нітрування і теплоти, пов'язаної зі зміною концентрації кислоти водою, що виділяється за рахунок реакції.

Реакції нітрування ароматичних сполук відносяться до екзотермічних процесів. На основі даних табл. 4.2, можна розрахувати стандартні теплоти реакцій нітрування (на 1 моль кінцевої нітросполуки):

толуен- 1,4-мононітротолуен (МНТ): 177,3 КДж,

1,4-мононітротолуен-2,4-дінітротолуен (ДНТ): 129,9 КДж,

2,4-дінітротолуен - 2,4,6-тринітротолуен: 114,1 КДж.

Формально слід враховувати, що нітрування перебігає у рідкій системі, і зменшити теплоту реакції на скриту теплоту плавлення. Але остання невелика (5-6 КДж/моль), і знаходиться на рівні похибки визначень теплоти утворення. Тому в технічних розрахунках нею можна нехтувати.

Теплоту, що виділяється за рахунок розведення кислот, можна розрахувати аналогічно методу, що описаний у 3.5.5. теплота може бути розрахована за формулою:

$$Q_{ac}^{нітр} = q_{роз}^{(0)} \cdot M^{(0)} - q_{роз}^{(1)} \cdot M^{(1)}, \quad (4.11)$$

Таблиця 4.2 — Стандартні ентальпії утворення (ΔH_f^0 , КДЖ/моль) деяких речовин, що використовуються і утворюються при нітруванні толуену

Речовина	$HNO_3(p)$	$H_2O(p)$	$C_7H_8(p)$	1,4-МНТ(т)	2,4-ДНТ(т)	2,4,6-ТНТ(т)
ΔH_f^0	-174,1	-285,83	12	-48,2	-66,4	-63,2

- маси кислот на початку і наприкінці процесу,

$q_{роз}^{(0)}$, $q_{роз}^{(1)}$ - питомі теплоти нескінченного розведення кислотних сумішей на початку і наприкінці нітрування. Їх розрахунок описаний у розділі 3.5.5 (формули 3.46 — 3.48)

Приклад 4.1. Проводиться мононітрування 275 кг толуену 1000 кг з початковою температурою 20°C нітросуміші складу: HNO_3 : 19 %; H_2SO_4 : 58 %, H_2O : 23 % з початковою температурою 40°C.

Треба розрахувати:

1. Складові теплового ефекту (без врахування втрат) та їх внесок в загальну величину кількості тепла,
2. Теоретичну температуру, яка була б у масі, якщо не знімати тепло.
3. Яку частку тепла треба зняти, щоб забезпечити температуру нітрування 65°C.

Вважати, що нітрування перебігає на 100 %, створенням оксидів нітрогену і дінітросполук нехтувати. Прийняти, що продуктом нітрування є тільки 4-ізомер.

Прийняти:

- теплоту реакції мононітрування 177,3 КДж/моль,
- питомі теплоємності, Кдж/(кг·град):

Речовина	HNO_3	H_2SO_4	H_2O	толуен
с, КДж/(кг·град)	1,74	1,42	4,18	1,13

Розв'язання:

Проект Excel для розрахунків наведено на рис.4.1 (а, б). Етапи розв'язання:

1. Укладаємо таблицю матеріального балансу, як основу для теплового балансу (див. приклад 3.3). Розраховуємо кількість молів толуену і нітратної кислоти, находимо, що кількість молів нітратної кислоти більше, ніж толуену. Тому, за умовою задачі, вважаємо, що толуен витрачається повністю, кількість молів нітратної кислоти, що залишилась, дорівнює різниці кількості молів й толуену, що завантажені, а кількість молів води у відпрацьованій кислоті дорівнює сумі кількостей молів води, що завантажена з нітросумішшю і толуену.
2. Розраховуємо фізичні теплоти вхідних речовин і теплоти розведення, як у прикладі 3.3.
3. Розраховуємо тепло, що виділилось у реакції нітрування в КДж:

$$Q_{p-ції} = 1000 \cdot n \cdot q_{p-ції}, \quad (4.12)$$

$q_{p-ції}$ – теплота реакції на 1 моль толуену, що прореагував, КДж/моль

n – кількість кмоль толуену, що прореагував.

4. Розраховуємо масову теплоємність реакційної маси, як суму масових теплоємностей мононітротолуену і відпрацьованої кислоти:

$$C_{p.m.} = c_{\text{тол}} \cdot M + c_{HNO_3} \cdot M_{HNO_3} + c_{H_2SO_4} \cdot M_{H_2SO_4} + c_{H_2O} \cdot M_{H_2O}, \quad (4.13)$$

c , M — відповідно, питома теплоємність і маса кожного компоненту реакційної маси за матеріальним балансом.

5. На основі отриманих теплот будуємо таблицю складових теплового балансу і суму теплот — фізичну теплоту реакційної маси.
6. Множенням масової теплоємності реакційної маси на 65 градусів, знаходимо фізичну теплоту, що повинна містити маса після охолодження.
7. Різниця між фактичною і розрахованою (при 65°C) є шукана теплота, яку потрібно знайти.

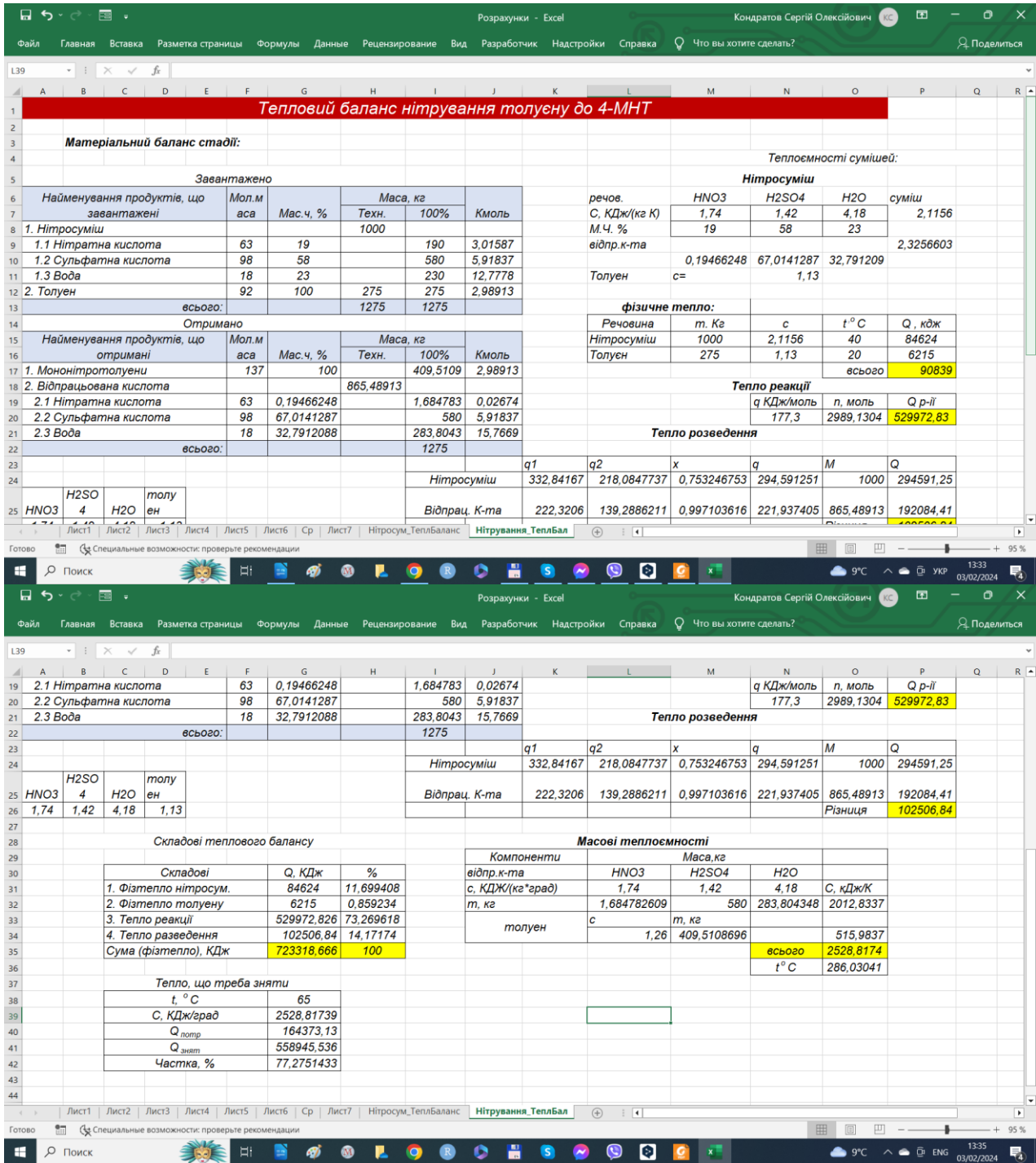


Рисунок 4.1 — Проект «Тепловий баланс нітрування» до прикладу 4.1.

Обговоримо результати, що отримані. Якщо теплоту не знімати зовнішнім теплоносієм, температура маси становиться критично великою (286°C). Якщо тепло не знімати — це може викликати вибух. Для скорочення температури до

регламентної, необхідно видалити 87 % тепла, що виділилося. З них 74 % - це тепло власно нітрування і 14 % - теплота за рахунок розведення.

Для зняття великої кількості тепла необхідно, з одного боку, витратити велику кількість води, а з іншого боку, створювати у апараті нітрування велику кількість теплообмінних елементів, що зменшує його корисний об'єм.

На практиці поводяться по-іншому: разом з нітросумішшю завантажують значну кількість відпрацьованої кислоти. Остання не змінює фактор нітрувальної активності і грає роль теплового баласту, що бере на себе тепло і скорочує витрату води на охолодження. За це доводиться сплачувати зниженням продуктивності установки, але збільшувати її безпеку і скоротити витрати води на охолодження.

4.4 Організація водооберткових циклів

Виробництво ВР, в силу екзотермічності процесів, вимагає витрати великої кількості води на охолодження. З метою скорочення цих витрат і виключення скидання нагрітої води у водоймища, на підприємствах організують замкнений водообертковий цикл.

Приклад 4.2. За прикладом 4.1 розрахувати, скільки води з температурою 15°C слід витратити на охолодження реакційної маси за допомогою змішувальної системи охолодження. Температура води на виході: 35°C.

Розв'язання. За даними рис. 4.1, для підтримки необхідного температурного режиму нітрування слід знімати $Q = 5,59 \cdot 10^5$ КДж тепла на 409 кг МНТ. Ця теплота уходить на нагрів води від $t_0 = 15$ до $t_1 = 35^\circ\text{C}$:

$$Q = c \cdot m \cdot (t_1 - t_0) = 4,18 \cdot m \cdot (35 - 15) = 5,59 \cdot 10^5. \quad (4.14)$$

m – маса води, що пішла на зняття тепла,

$c = 4,18$ КДж/(кг·град) — питома теплоємність води.

Звідси:

$$m = \frac{5,59 \cdot 10^5}{4,18 \cdot 20} = 6,69 \cdot 10^3 \text{ кг}$$

Після ділення на густину води (1000 кг/м^3) отримуємо об'ємну витрату $6,69 \text{ м}^3$ на $409,5 \text{ кг МНТ}$ або $16,3 \text{ м}^3/\text{т МНТ}$.

Це — дуже значні витрати води. В разі роботи системи охолодження «на проток» (вода забирається із зовнішнього джерела, очищається через систему водопідготовки, а потім, після нагріву, безпосереднє виливається у водоймище — це буде дуже дорого коштувати з точки зору плати за воду, її очищення. Крім того, скидання у водоймища теплої неочищеної води неприпустимо з екологічної точки зору. Тому на підприємствах хімічної промисловості, зокрема, у виробництві ВР, використовуються замкнені водообертові цикли. Їх сутність полягає у тому, що тепла вода з виробництв охолоджується за рахунок випаровування частини води і повертається у виробництво, тому лише незначна частина підживлюється ззовні. Принципова схема водообертового циклу (ВОЦ) наведена на рис. 4.2.

З рис. 4.2, від насосної станції на виробництво надходить рідина, далі вона прямує на дільницю охолодження, на якій відбувається її охолодження, далі рідина знову подається через насосну станцію на виробництво, і так відбувається постійно, поки працює технологічне обладнання. У процесі охолодження частина рідини випаровується, для її компенсації перед насосною станцією встановлюється система підживлення.

На виробництвах використовують декілька типів пристроїв для охолодження, частіше за все:

- відкриті охолоджувачі (ставки-охолоджувачі, водойми-охолоджувачі або бризкальні басейни);
- ВОЦ з розривом потоку

Наочним прикладом відкритого ВОЦ є охолодження води за допомогою її розбризкування за допомогою форсунок. Краплі падають у залізобетонний басейн і далі рідина в охолодженому стані подається на технологічне обладнання (рис. 4.3)

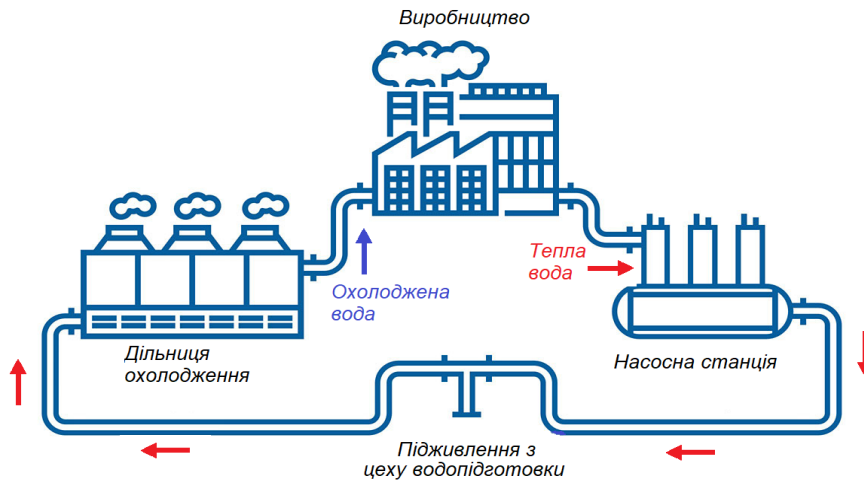


Рис. 4.2 — Принципова схема водообертового циклу підприємства



Рисунок 4.3 - Басейн-охолоджувач

Під розривом потоку в таких ВОЦ розуміється те, що охолоджувальна рідина надходить трубопроводами на вентиляторну градирню (рис. 4.3), усередині якої відбувається розбризкування води за допомогою форсунок, встановлених у водорозподільну систему. Далі вода рівномірно розподіляється по зрошувальному шару, під час проходження через який відбувається перерозподіл і перемішування (турболізація) потоків, унаслідок чого збільшується охолоджувальний ефект. Після цього охолоджена рідина надходить у водозбірний резервуар і далі трубопроводами на технологічне обладнання. Такі

градирні часто використовуються, як локальні установки охолодження у складі цехів (майстерень) нітрування.



Рисунок 4.4 — Схема вентиляторної градирні

Приклад 4.3. Розрахувати втрати води на випаровування для охолодження теплої води з $t = 35^{\circ}\text{C}$ до 15°C (приклад 4.2) у % від початкової кількості.

Розв'язання. Охолодження води відбувається за рахунок її випаровування під дією потоку повітря. Закон збереження енергії:

$$m_{\text{вип}} \cdot L_{\text{вип}} = c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_0 \cdot (t_1 - t_0), \quad (4.15)$$

$m_{\text{вип}}$ — маса води, що випарилась, кг;

$L_{\text{вип}} = 2260$ КДж/кг — питома теплота випаровування води,

Розрахунок проведемо для маси теплої води $m_0 = 1$ кг.

$$m_{\text{вип}} = \frac{4,18 \cdot 1 \cdot (35 - 15)}{2260} = 0,037 (3,7\%) \quad (4.16)$$

Тобто, при використанні водообертового циклу суттєво (на 96 % або у 27 разів) зменшуються витрати на закупівлю води із зовнішніх джерел.

Висновки з лекції

1. Нітрування толуену до ТНТ перебігає ступінчасто і супроводжується побічними реакціями окиснення і утворенням 6 позиційних ізомерів.
2. Повільними стадіями нітрування є утворення катіону нітронію і його атака субстрату з утворенням сігма-комплексу.
3. Кінетика гомогенного нітрування, в залежності від співвідношення стадій, описується кінетикою першого або другого порядку. В гетерогенному нітруванні в середовищі сульфатної кислоти реакція може лімітуватися або дифузією (для швидких реакцій), або швидкістю реакції (для повільних реакцій).
4. Теплота процесу нітрування складається з теплоти хімічної реакції і теплоти, що виділяється за рахунок вилучення нітратної кислоти і розведення кислотної суміші водою, що виділяється.
5. Для ефективного зняття тепла і економії води на підприємствах з виробництва ВР створюють водообертові цикли, складовою частиною яких є басейни-охолоджувачі й вентиляторні градирні. В них відбувається примусове охолодження теплої води за рахунок випаровування з подальшим поверненням у цикл.

Перелік нових термінів і понять, розкритих в лекції

Властивості ТНТ	Гомогенне нітрування
Побічні реакції нітрування	Гетерогенне нітрування
Позиційна селективність	Тепловий ефект нітрування
Кінетика нітрування	Водообертовий цикл (ВОЦ)
Ізомерний склад полінітрування	Градирня

Контрольні питання

1. У чому є привабливість ТНТ за виробництвом і призначенням?
2. Чому ТНТ залишається найбільш масовою ВР?

3. Скільки ізомерів утворюється при мононітрування толуену? Який з ізомерів переважає за кількістю?
4. Скільки ізомерів ДНТ і ТНТ може існувати?
5. Чому 3-нітротолуен є шкідливою домішкою у синтезі ТНТ?
6. Які продукти утворюються у побічних реакціях окиснення при нітруванні толуену?
7. Що є окисником у побічних реакціях при нітрування ТНТ? В що він перетворюється?
8. У чому сутність явища позиційної ізомерії? Які електронні фактори впливають на неї?
9. За яких умов перебігає гомогенне нітрування у рідкій фазі? Чому не можна провести гомогенне нітрування у нітратній кислоті з високим виходом без значного надлишку HNO_3 ?
10. Що є активною проміжною часткою в реакції нітрування? Як вона утворюється?
11. Чому парофазне нітрування ароматичних сполук не знайшло практичного застосування?
12. Чому розрізняються кінетичні рівняння гомогенного нітрування у чистій нітратній кислоті та в суміші її з нітратною кислотою?
13. Поясніть взаємодію HNO_3 з H_2SO_4 з позиції теорії кислот і основ.
14. Які стадії наявні у процесах гетерогенного нітрування?
15. У чому зміст понять «реакція у кінетичній області» й «реакція у дифузійній області». Для яких процесів нітрування реалізуються ці два типи реакцій?
16. С чого складається тепловий ефект процесів гетерогенного нітрування?
17. Як підрахувати тепловий ефект нітрування за рахунок розведення?
18. Як засоби використовуються для охолодження оберненої води після теплообмінників у процесах нітрування?
19. Як побудована градирня?

ЛЕКЦІЯ 5. ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ТРОТИЛУ

Мета лекції:

Ознайомити слухачів з :

- ☑ основами технології тринітротолуену, стадіями виробництва,
- ☑ особливостями організації та апаратурного оформлення технологічного процесу, методами утилізації відходів виробництва

Матеріали лекції

Промислове виробництво тротилу відбувається у кількості , що перевищує виробництво інших вибухових речовин. Це пов'язано з певними особливостями тротилу: його відносною безпечністю, порівняно невисокою вартістю, високими експлуатаційними властивостями, широким застосуванням не тільки для виробництва зброї, але й для виробництва ВР цивільного призначення.

Процес отримання тротилу містить такі стадії:

- ☑ виготовлення кислотної суміші,
- ☑ нітрування толуену до тротилу,
- ☑ водна промивка тротилу від кислоти,
- ☑ очищення тротилу від домішок,
- ☑ сушіння;
- ☑ луцення або грануляція продукту.

Усі процеси перебігають, коли агрегатний стан напівпродуктів й кінцевого продукту є рідким на усіх стадіях процесу завдяки тому, що їх проводять при температурах, що перевищує температури їх плавлення. Процеси, що пов'язані з виготовленням кислотних сумішей, були розглянуті у попередній лекції. Тому будемо розглядати питання особливостей технології нітрування.

5.1 Нітрування толуену до тротилу

Стадія нітрування ділиться на три фази:

- ☑ нітрування толуену до мононітротолуену (МНТ),

- ☑ нітрування МНТ до динітротолуену (ДНТ),
- ☑ нітрування ДНТ до ТНТ.

Перші виробництва ТНТ були засновані на періодичному способі нітрування на кожній фазі. Починаючи з 40 років 20 ст. у промисловості реалізований неперервний спосіб нітрування, що дає можливість підняти продуктивність виробництва.

Процес нітрування у цілому організований за принципом протитечії органічної та кислотної сировини від фази до фази (рис. 5.1).

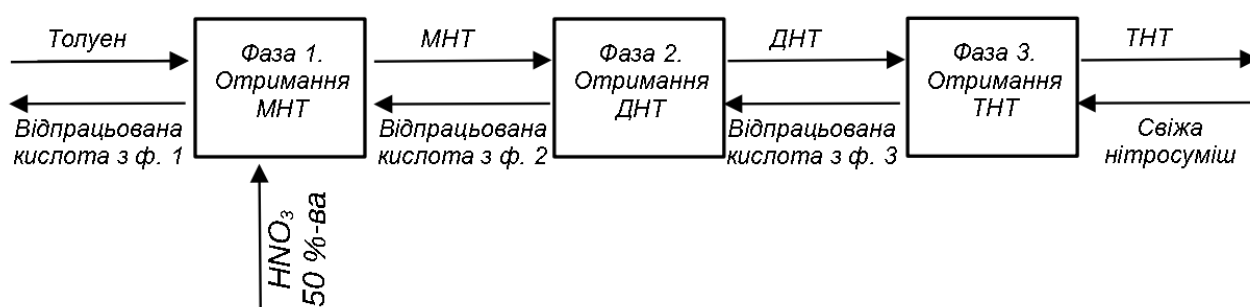


Рисунок 5.1 — Схема матеріальних потоків процесу нітрування толуену до ТНТ.

5.1.1 Реактор нітрування

На усіх фазах нітрування перебігає, як гетерогенний двофазний процес у каскаді з декількох реакторах, за принципом протитечії. При цьому виникає проблема неперервного розділення фаз після кожного реактора.

Найпростішим пристроєм для цього є флорентійська посудина (рис. 5.2). Він являє собою циліндричний вертикальний апарат. Двофазна реакційна маса неперервно подається у середню частину апарату. У об'ємі апарату відбувається розділення фаз: легка, органічна фаза піднімається у верхню частину апарату, звідки подається на подальшу обробку. Більш важка фаза, відпрацьована кислота, через гідравлічний затвор 1, виходить з нижньої частини апарату. Для забезпечення постійного тиску апарат пов'язаний з повітрям за допомогою повітряної лінії й далі — з установкою абсорбції.

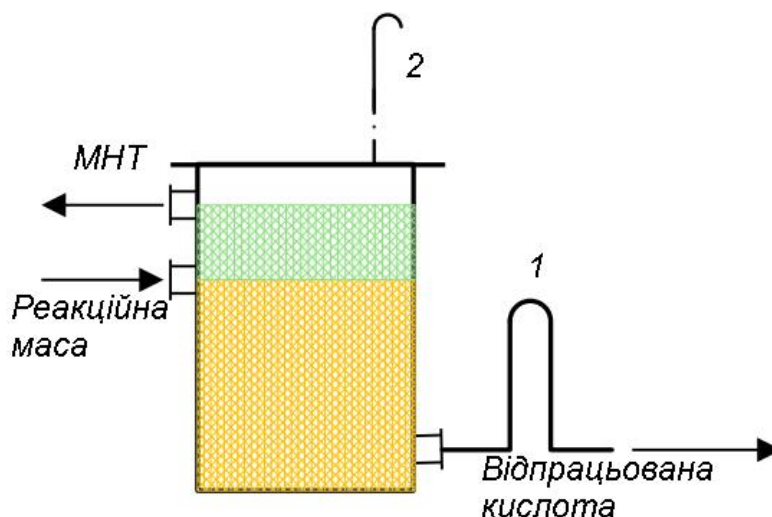


Рисунок 5.2 — Схема флорентійської посудини. 1 — гідравлічний затвор, 2- повітряна лінія.

Флорентійські посудини широко використовуються у хімічній та суміжних галузях промисловості для розділення двофазних рідких речовин. У виробництві ТНТ вони також використовувались на ранніх етапах розвитку технології. Але необхідно було встановлювати флорентійські посудини після кожного реактору, що робить технологічну схему занадто громіздкою. Тому на теперішній час розроблені й з успіхом використовуються для нітрування реактори суміщеного типу, що мають зони нітрування й сепарації. Принципова схема поєднаного апарату наведена на рис. 5.3.

Поєднаний апарат являє собою вертикальну циліндричну ємність зі знімною кришкою. В апараті поєднуються нітратор і сепаратор. Апарат забезпечений змійовиками, мішалкою і шнек-підйомником для передачі реакційної маси з нітратора в сепаратор.

Принцип роботи сепаратору є аналогічним з флорентійською посудиною. Реакційна маса за допомогою шнеку-підйомнику подається у середню частину зони сепарації. Розділення відбувається у циліндричних кишнях, де краплі органічного шару піднімаються уверх, а більш важкий кислотний шар опускається униз. Різниця у густинах шарів: 300-400 кг/м³. Це забезпечує

достатньо високу ефективність розділення. Так само, як у випадку флорентійської посудини, більш важкий кислотний шар виходить через гідравлічний затвор.

Поєднаний апарат має такі характеристики:

- ☑ робочий об'єм:
 - нітратора - 6,3 м³,
 - сепаратора - 3,7 м³,
- ☑ поверхня теплообміну нітратора: 55 м²,
- ☑ частота обертання мішалки - 250 хв⁻¹,
- ☑ потужність приводу - 13 кВт,
- ☑ основний матеріал - сталь 08Х22Н6Т,
- ☑ маса апарата - 8500 кг.

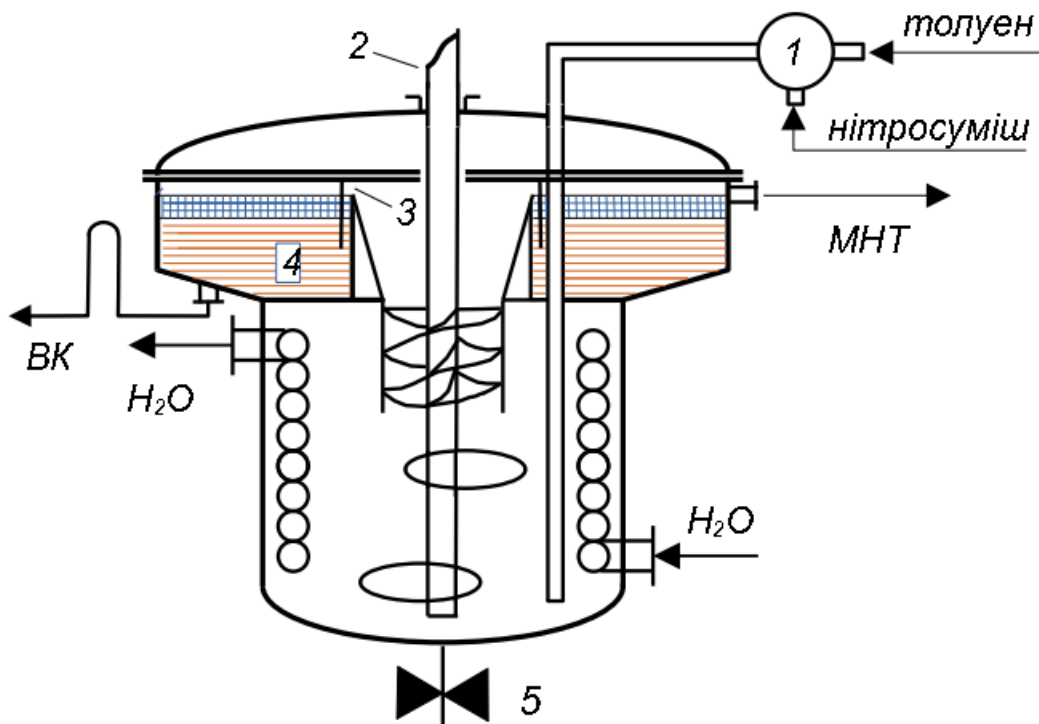


Рисунок 5.3 — Принципова схема поєднаного реактора-сепаратора нітрування. 1 — змішувач, 2 — мішалка з шнек-підйомником (Архімедовим гвинтом), 3 — розтруб з циліндричним обмежувачем для завантаження кишені, 4 - кишеня сепаратора, 5 — нижній спуск для аварійного зливу реакційної маси

Реагенти, зокрема нітросуміш і толуен, подаються у нітратор при інтенсивному перемішуванні. За рахунок шнек-під'ємника суміш подається у верхню частину апарату — зону сепарації. У цій зоні суміш подається у кишень для відстоювання. Кишень функціонує аналогічно флорентійській судині. Різниця густин між кислотним і органічним шаром достатньо велика (300-400 кг/м³), тому розділення відбувається достатньо швидко.

5.1.2 Організація процесу неперервного нітрування

Процеси неперервного нітрування ароматичних сполук на кожній фазі проводять у каскаді з декількох реакторів (від 3 до 5). При цьому потоки кислоти і органіки між реакторами є протилежними.

Процес нітрування відбувається з великим виділенням тепла, для відведення якого до змійовиків апаратів подається охолоджувальна вода. Регулювання температури в апаратах проводиться автоматично, шляхом зміни об'ємної швидкості подачі води в систему охолодження.

Кожний нітратор через нижній спуск сполучений з аварійною ємністю великого об'єму, що містить воду. У разі виникнення аварійної або критичної ситуації, що загрожує вибухом, автоматично вмикається система відсікання подачі сировини відкривається нижній спуск і відбувається опорожнення вмісту апарату на воду, що зупиняє загрозу вибуху у нітраторі. До числа таких ситуацій відносяться:

- виникнення в реакторі критичної температури;
- зупинка перемішування у одному з реакторів системи;
- зупинка подачі води у систему охолодження;
- зупинка у подачі сировини у систему,

а також деякі інші ситуації.

Одночасно з вмиканням системи аварійного реагування вмикається звуковий сигнал (сирена), за яким робітники, що не зайняти у ліквідації аварійної ситуації, зобов'язані якомога швидше залишити виробничі приміщення.

Для підвищення надійності у кожному виробництві наявні дублюючі системи енерго- та водопостачання.

Перша фаза стадії нітрування. Толуен легко переходить у МНТ під дією на нього ~50%-вої нітратної кислоти в середовищі відпрацьованої кислоти з другої з другої фази нітрування: (ВК-2). Один з варіантів схеми наведено на рис. 5.4.

Процес проводиться в реакторах (поз. 1), що працюють паралельно. Реактори забезпечені механічною мішалкою і кожухотрубними або змійовиковими теплообмінниками. Толуен і слабка нітратна кислота подаються з дозерів (поз.2,4) в реактори через сифони, що заглиблені в нітромасу. ВК-2 надходить через розподільну коробку в реактори. Подача здійснюється за наявності перемішування мішалками й охолодження. Аварійна температура становить 100°C.

Отримана нітромаса самопливом переходить із реакторів (поз.1) у розріджувач (поз.5). Сюди ж дозують кислоту промивну воду з напірного бака (поз.6). Утворена емульсія МНТ і відпрацьованої кислоти самопливом надходить у сепараційну колону (поз.7). Сепараційна колона складається з сепаратора і відстійної частини. Емульсія надходить у сепаратор, де за рахунок різниці питомих ваг МНТ і відпрацьованої кислоти остання самопливом надходить у відстійну зону сепараційної колони. МНТ направляється в апарати другої фази стадії нітрації, а відпрацьована кислота перетікає послідовно у відстійні баки (поз.8,9). У міру накопичення з бака (поз.9) відпрацьована кислота передається в кислотний цех на денітрацію. Сумарний час перебування кислоти в сепараційній (поз.7) і відстійній колонах (поз.8,9) має становити не менше 10 годин.

Гази через холодильник поз. 10 спрямовуються на абсорбційну установку цеху переробки кислот або місцеву абсорбційну установку. Мінімальний час перебування реакційної маси в апаратах з кожухотрубчастим теплообмінником становить 10 хв.

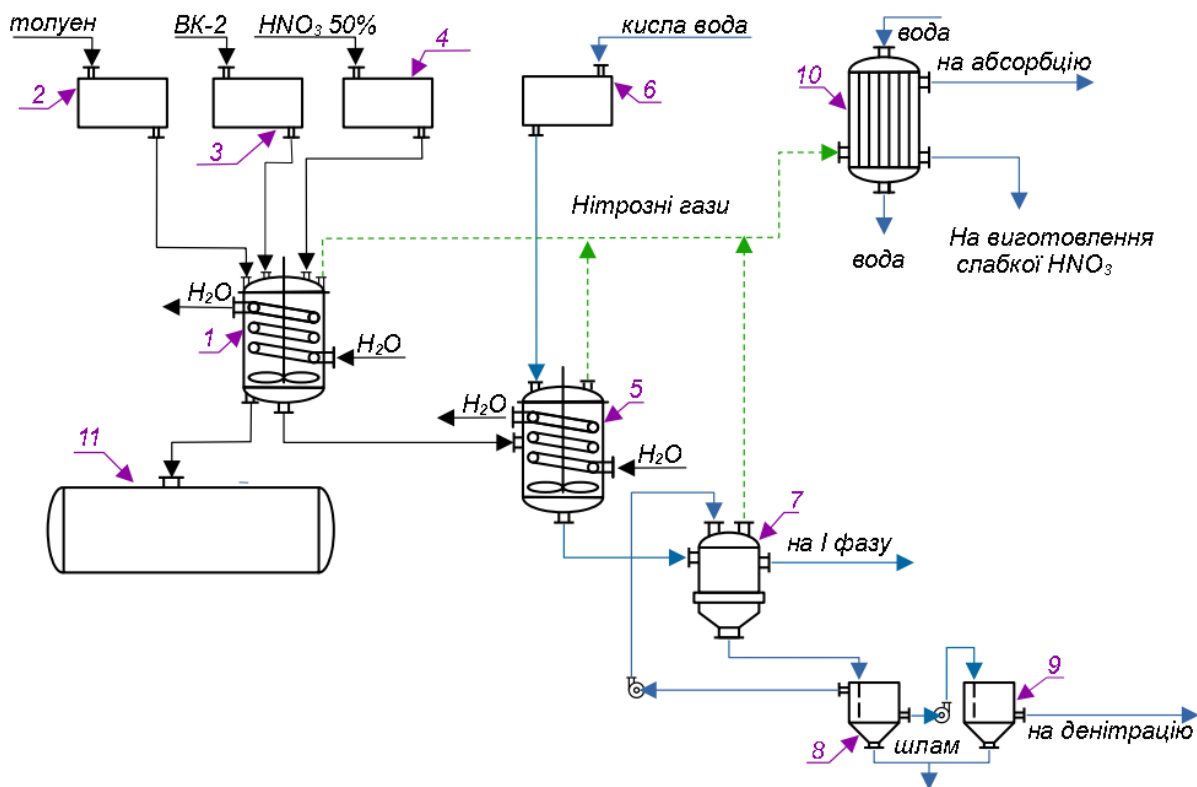


Рисунок 5.4 - Принципова технологічна схема I фази стадії нітрування толуену: 1 - нітратор, 2-дозатор толуену, 3-розподільна коробка, 3-дозатор слабкої HNO_3 , 5-розріджувач, 6 - напірний бак, 7 - сепараційна колона, 8, 9 - відстійні баки, 10 - холодильник, 11 - аварійний ємність, 11 - аварійний резервуар.

У розріджувачі (поз. 5) хімічні перетворення практично відсутні, час перебування реакційної суміші не регламентується. Температура в розріджувачі підтримується не більше $60^\circ C$. Розрахунок продуктивності розріджувача ведуть за теплотоймом. Поверхня теплообміну його становить близько $140 m^2$, частота обертання мішалки - $600-800 xh^{-1}$, потужність приводу - 17 кВт, основний матеріал - сталь 12X18H10T¹⁰, маса апарату - 7100 кг.

Продуктивність реактору розраховують по теплотойму. В залежності від заданої продуктивності можуть працювати 3,4 або 5 реакторів

¹⁰ Маркування матеріалу позначає процентний вміст основних легуючих елементів: 12 - 0,12% вуглецю, X18 - 18% хрому, H10 - 10% нікелю, T - наявність титану.

Приклад 5.1. Розрахувати кількість реакторів першої фази для виробництва ТНТ 30000 тон/рік. Вхідні дані:

- ☑ Загальна кількість тепла, що треба знімати на першій фазі в розрахунку на 1 т ТНТ : 1394 КДж/т
- ☑ Поверхня теплообміну нітратору: $F = 59\text{ м}^2$,
- ☑ Коефіцієнт теплопередачі: $K=2011 \text{ Дж м}^{-2} \text{ год}^{-1} \text{ град}^{-1}$,
- ☑ Середня температура води:
 - на вході у внутрішній змійовик: $t_{\text{вх}} = 20^\circ\text{C}$
 - на виході зі змійовика: $t_{\text{вих}} = 27^\circ\text{C}$
- ☑ Середня температура нітрування: $t_{\text{нітр}} = 45^\circ\text{C}$.
- ☑ Середня кількість робочих днів на рік: $T_{\text{рік}} = 305$.
- ☑ Середній коефіцієнт використання нітратору: $\gamma = 0,8$.

Розрахунок:

Середній температурний напір:

$$\Delta t_{\text{сер}} = \frac{(t_{\text{нітр}} - t_{\text{вх}}) + (t_{\text{нітр}} - t_{\text{вих}})}{2} = \frac{(45 - 20) + (45 - 27)}{2} = 21,5^\circ\text{C}. \quad (5.1)$$

Кількість тепла, що відводиться у одному нітраторі за 1 годину, КДж:

$$Q_{\text{год}} = \frac{K \cdot F \cdot \Delta t_{\text{сер}}}{1000} = \frac{2011 \cdot 59 \cdot 21,5}{1000} = 2551 \text{ КДж/год} \quad (5.2)$$

Продуктивність за 1 годину нітратору I-ої фази:

$$\Pi = \frac{Q_{\text{год}}}{q} = \frac{2551}{1394} = 1,83 \text{ т/год} \quad (5.3)$$

Вироблення на 1 реактор за рік:

$$M = 24 \cdot \Pi \cdot 3T_{\text{рік}} \cdot \gamma = 24 \cdot 1,83 \cdot 305 \cdot 0,8 = 10716 \text{ т/рік} \quad (5.4)$$

Кількість реакторів першої фази

$$n = \frac{30000}{10716} = 2,80 \approx 3 \text{ реакторів.} \quad (5.5)$$

Нітрування МНТ до ДНТ здійснюється концентрованою нітратною кислотою або меланжем у середовищі відпрацьованої кислоти III фази (ВК-3) у каскаді з трьох суміщених нітраторів - сепараторів за принципом протитечії.) МНТ дозується у перший (за напрямом руху МНТ) нітратор (поз. 12-1) (рис. 5.5),

а нітратна кислота і ВК-3 дозуються в останній апарат (поз. 12-3. Дозування МНТ здійснюють дозером (поз.13) безперервно автоматично через заглиблені сифони. Дозування нітратної кислоти (або меланжу) і ВК-3 здійснюється дозерами (поз. 14 і 14).

Відпрацьована кислота ВК-3 надходить у реактори (поз.12) послідовно. Після першого реактора відпрацьовану кислоту ВК-2 направляють у розподільну коробку (поз. 3, рис. 5.4) на I фазу. Дінітротолуен спрямовують на третю фазу нітрування до ТНТ.

Процес нітрування МНТ до ДНТ відбувається з виділенням значної кількості тепла, для відведення якого в змішувачі апаратів подається охолоджувальна вода. Регулювання температури в апаратах проводиться автоматично.

Температура в нітраторах (поз.12) підтримується в межах 60-75°C, температура в сепараторах - 60-85°C, фактор нітрувальної активності кислотної суміші становить 84-87%. Аварійною температурою на II фазі стадії нітрування є 120°C.

Усі апарати II фази приєднані до газоходу абсорбційної системи, що є загальним з третьою фазою.

Швидкість реакції нітрації мононітротолуену в гетерогенних умовах, також як і толуену, залежить від інтенсивності перемішування (величини поверхні поділу шарів). Проте ця залежність менш різка, ніж для толуену. Залежність швидкості нітрування мононітротолуену в гетерогенних умовах від інтенсивності перемішування свідчить про те, що процес значною мірою проходить біля поверхні поділу шарів. Водночас відбувається нітрування і у мінеральному шарі, де концентрація мононітротолуену в умовах процесу досить висока.

Продуктивність апаратів II фази лімітується теплотойомом. Час перебування реакційної суміші в апаратах ≈ 15 хв. Мінімальний час сепарації емульсії становить 5 хв.

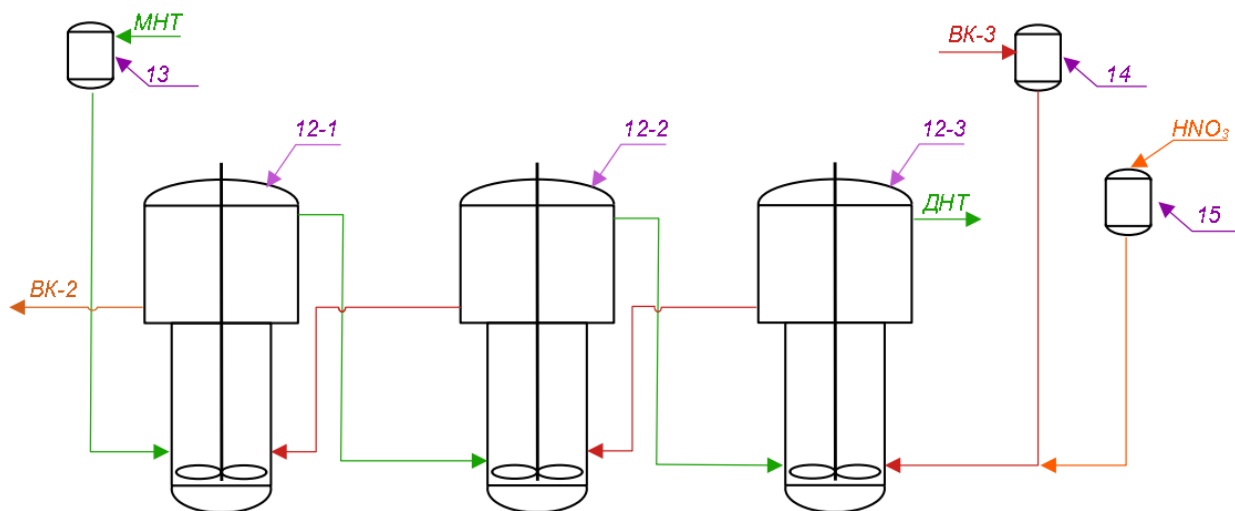


Рисунок 5.5 — Принципова схема другої фази нітрування толуену. 12-1,2,3 — нітратори-сепаратори, 13 — дозер МНТ, 14 — длозер ВК-3, 15 — дозери концентрованої нітратної кислоти або меланжу.

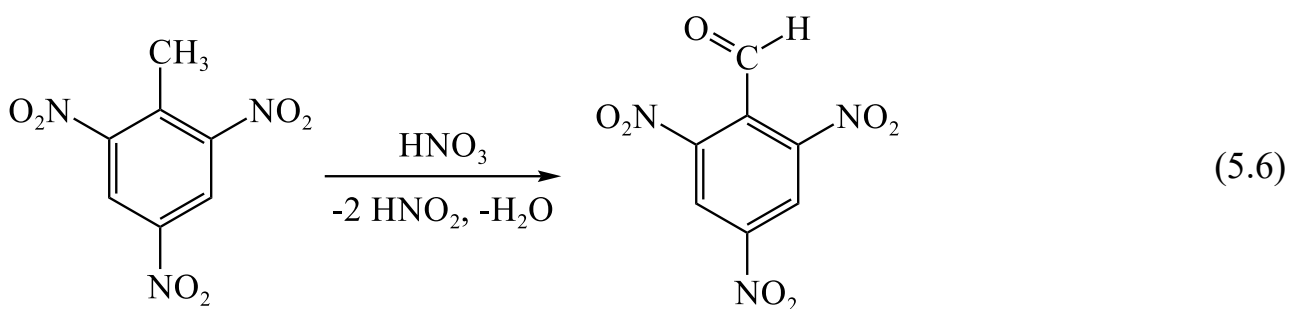
Третя фаза нітрування, за результатами якої утворюються 6 ізомерів технічного тринітротолуену, в основному 2, 4, 6- (до 95 %); 2, 4, 5- і 2, 3, 4- є найбільш повільною стадією процесу. Різке гальмування швидкості введення третьої нітрогрупи пов'язане з наявністю в бензеновому ядрі двох нітрогруп. Це наочно видно на прикладі нітрації динітротолуену концентрованою нітратною кислотою, яка взаємодіє з ним із незначною швидкістю. Підвищення температури мало змінює цю швидкість, а лише сприяє розвитку сильних окислювальних процесів. Суміші $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ особливо концентровані, нітрують динітротолуен із більшою швидкістю, ніж чиста нітратна кислота. У виробництві тротилу нітрування динітротолуену, так само як толуену та мононітротолуену, відбувається в гетерогенних умовах. Швидкість процесу в цьому разі складається зі швидкостей процесів дифузії компонентів, що реагують, з одного шару в інший і потім нітрування. Загальна швидкість визначається швидкістю найбільш повільного процесу. Якщо швидкість нітрування більше швидкості дифузії, то зазвичай реакція проходить на поверхні поділу, як це відбувається у разі нітрації толуену і мононітротолуену. За малої швидкості

нітрування реакція відбуватиметься в об'ємі того шару, в якому є компоненти, що реагують.

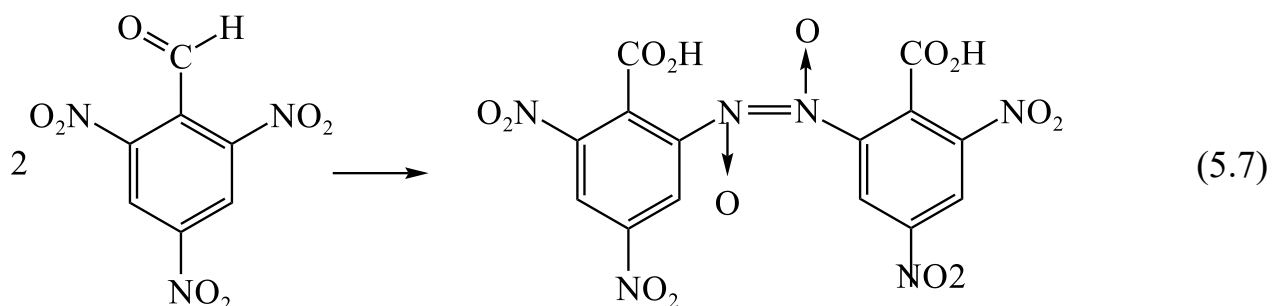
Реакція нітрування динітротолуену в гетерогенних умовах проходить в основному в мінеральному шарі, отже, її швидкість визначається об'ємом цього шару та концентрацією в ньому компонентів, що реагують.

Нітрування ДНТ до ТНТ здійснюють концентрованою нітратною кислотою або меланжем у середовищі міцної сульфатної кислоти за схемою, що складається з 6-12 реакторів, які працюють безперервно, за протитечійним способом. Схема аналогічна рис. 5.5, тільки з більшою кількістю реакторів (рис. 5.6)

Процес нітрації ДНТ до тротилу супроводжується значними окиснювальними процесами. Одним із найбільш небажаних продуктів окислення є так звана "біла речовина". Вона утворюється таким чином:- спочатку тротил окиснюється нітратною кислотою в тринітробензальдегід:



Далі перебігає окиснення альдегідної групи до карбоксильної за рахунок нітрогрупи в молекулі тротилу й утворюється димер динітронітрозобензойної кислоти - "біла речовина"

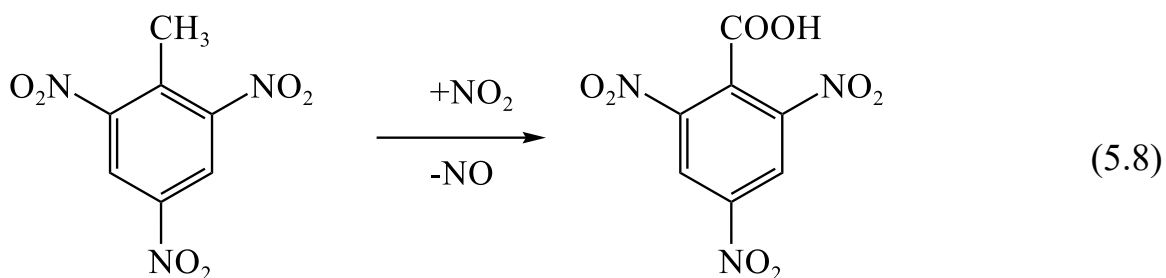


"Біла речовина" - це аморфний порошок білого кольору. Його негативні властивості:

- ☑ Речовина є хорошим емульгатором і надходить у відстійне господарство I стадії нітрації. У результаті відбувається порушення сепарації в сепараторах II фази та у відстійних баках I фази нітрації.
- ☑ Вона є слабкою вибуховою речовиною, але більш чутливу до механічної дії, ніж тротил.

Тому її накопичення небажане .

Умовою, що попереджає отримання "білої речовини", є наявність у відпрацьованій кислоті останніх трьох апаратів III фази нітрації оксидів нітрогену в кількості, не менше 0,5%. Тоді проміжний тринітробензальдегід окиснюється оксидами нітрогену до тринітробензойної кислоти, яка розчиняється у відпрацьованій кислоті та виводиться із системи:



З метою отримання у відпрацьованій кислоті останнього апарату масової частки оксидів нітрогену не менше 0,5% для запобігання утворенню "білої речовини", останні два-три (за ходом нітропродукту) реактори можуть працювати за схемою прямотечії. Апарати прямотечії являють собою реактор-змішувач без сепаратору, інші реактори є апаратами суміщеного типу.

Нітрування ДНТ відбувається в мінеральному шарі. У міру підвищення вмісту тротилу в сплаві з динітротолуеном швидкість нітрування ДНТ зменшується, і для досягнення потрібного ступеня перетворення ДНТ потрібне послідовне підвищення температури реакції від першого реактора до кінця схеми від 75 до 115°C . Фактор нітрувальної активності становить 89-98% .

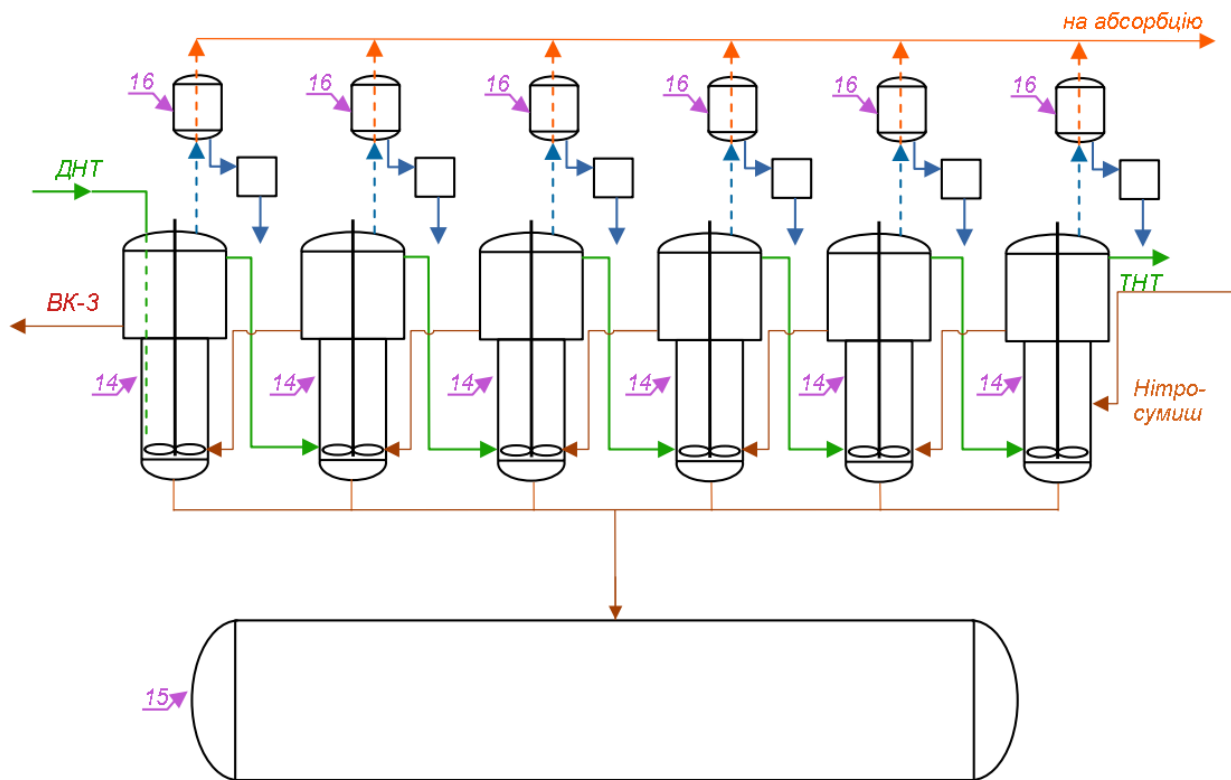


Рисунок 5.6 — Принципова схема нітрування ДНТ до ТНТ. 14 — нітратор, 15 — аварійна ємність, 16 — зворотний холодильник з приймачем.

Аварійною температурою на III фазі стадії нітрування є 140°C . Усі апарати III фази нітрування приєднані до газоходу абсорбційної системи. Гази проходять через холодильник і направляються на абсорбцію. З холодильників конденсат слабкої нітратної кислоти надходить в окремий збірник і використовується на I фазі стадії нітрації як слабка нітратна кислота. Оскільки третя фаза супроводжується значними окиснювальними процесами, витрата нітратної кислоти на III фазі становить 160-180% від теоретичної.

5.2. Водне промивання кислого тротилу сирцю

Кислий тротил при виході з останнього реактора (поз.14) III фази стадії нітрування містить у собі такі домішки:

- ☑ мінеральні кислоти (до 3,5%),
- ☑ недонітрований ДНТ (до 0,5%),
- ☑ несиметричні ізомери тротилу (до 0,5%),

- ☑ невеликі кількості динітробензену, тринітробензену, органічних кислот і забарвлених сполук фенольного характеру.

Для видалення мінеральних кислот і розчинних у воді домішок (фенолів, органічних кислот) відсепарований тротил промивають гарячою водою. Промивання здійснюють у промивних апаратах суміщеного типу, що мають змішувальну і сепараційну зони. Кислий відсепарований тротил із сепаратора останнього за ходом продукту апарата III фази надходить самопливом у промивну зону першого апарата кислого промивання, куди подають також промивну воду з другого промивного апарата (поз. 18). Температура в апараті підтримується в межах 85-95°C, щоб тротил був у рідкому стані. Апарат забезпечений мішалкою пропелерного типу. Схему промивання представлено на рис. 5.7.

Емульсія тротилу у воді з промивної зони апарату (поз.17) шнек - підйомником подається в сепараційну, де відбувається поділ шарів. Із сепаратору тротил самопливом надходить у нижню змішувальну зону другого промивного апарату (поз.18), а промивна вода прямує до розріджувача I фази стадії нітрування, а промивна вода містить у собі до 10-30% сульфатної кислоти і 1-2% нітратної кислоти.

Емульсія тротилу у воді з промивної зони апарату (поз.17) шнек - підйомником подається в сепараційну, де відбувається поділ шарів. Із сепаратору тротил самопливом надходить у нижню змішувальну зону другого промивного апарату (поз.18), а промивна вода прямує до розріджувача I фази стадії нітрування, а промивна вода містить у собі до 10-30% сульфатної кислоти і 1-2% нітратної кислоти.

Розбавлена сульфатна кислота має високу корозійну активність навіть до нержавіючої хромонікелевої сталі. Тому для зниження її агресивної дії передбачається дозування в апарат (поз.17) нітратної кислоти, добавка якої стабілізує оксидну плівку поверхні матеріалу апарату. Іноді апарат футерується

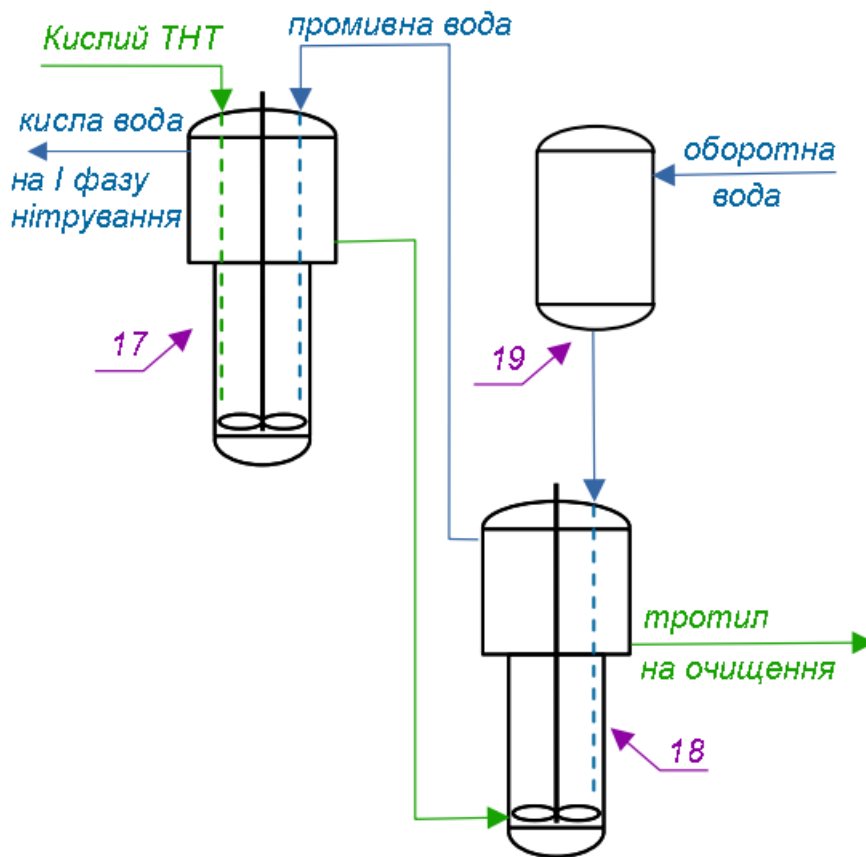


Рисунок 5.7 - Водне промивання кислого тротилу: 17, 18 - промивний апарат, 19 - напірний бак води

зсередини кислототривкою цеглою. Використовуються також апарати з марганцевої сталі.

У другий промивний апарат (поз. 18), крім продукту, через дозатори (поз. 19) надходить промивна вода з баків оборотної води шляхом інжекції. Кислотність води в цьому апараті становить 2-10%. Тротил із сепараційної зони апарата засмоктується в інжектор і у вигляді тонкої емульсії по трубопроводу передається в сепаратор майстерні очищення. Промивні води з другого промивного апарату (поз. 18) передаються в перший промивний апарат (поз. 17). Температуру маси в промивних апаратах підтримують автоматично шляхом подачі води в елементи теплообміну. Модуль у промивній зоні апарата підтримують за рахунок рециркуляції промивної води.

5.4 Очищення тротилу

Після кислого промивання в якості основних домішок тротил-сирець містить:

- ☑ несиметричні ізомери ТНТ.
- ☑ невеликі кількості мінеральних кислот,
- ☑ невеликі кількості тетранітрометану, не донітрованого ДНТ і продуктів окислення бічного ланцюга ТНТ.

Зазначені сполуки знижують температуру затвердіння тротилу, утворюють низькоплавкі евтектичні суміші. Тетранітрометан надає тротилу запаху оксидів нітрогену і підвищує його токсичність.

Для видалення з тротилу зазначених домішок запропоновано кілька методів, які можна розділити на фізичні та хімічні.

З фізичних методів найбільш прийнятними є перекристалізація тротилу з розчинників - нітратної кислоти і спирту. Недоліками способу перекристалізації з нітратної кислоти є накопичення в обігу кислот маслянистих речовин, великі втрати розчинника і тривалість кристалізації. У разі використання як розчинника спирту до зазначених недоліків додається велика пожежонебезпека процесу.

За хімічним методом розплавлений тротил очищають водним розчином сульфату натрію або водним розчином суміші кальцинованої соди із сульфатом натрію. Тротил, що надходить на очищення, повинен мати температуру плавлення не менше 74,4°C і кислотність не вище за 0,25%. Кількість сульфатного розчину береться з розрахунку 60 кг активного сульфату на 1т тротилу.

Використання сульфату натрію пов'язано з тим, що побічні продукти, несиметричні ТНТ, мають нітрогрупи, що знаходяться в орто- або пара-положеннях до інших нітрогруп. Це створює сприятливі умови для нуклеофільного заміщення цих нітрогруп під дією сульфат-аніону, який є потужним нуклеофільним реагентом. При цьому утворюються натрієві солі відповідних і сульфокислот, що добре розчиняються у воді:

60 °С. Під час застосування більш розбавлених розчинів сульфїту натрію, концентрації близько 2 %, можливе проведення очищення і за 75 °С.

Частіше за все, очищення відбувається за періодичним способом. Основними апаратами сульфїтного очищення є кристалізатори та воронки (нутч-фільтри) для віджимання та відмивання сульфїтного розчину в розчинених у воді домішок, що утворилися внаслідок оброблення тротилу сульфїтом натрію.

Сутність процесу полягає у повільній кристалізації розплаву тротилу у водному середовищі, з подальшою обробкою кристалів сульфїтом натрію. Під час кристалізації з тротилу виділяються домішки, що розподіляються на поверхні кристалів чистого α -ізомеру, а тому стають доступнішими до дії сульфїту. Вельми важливим є ретельне виконання режиму кристалізації. Якщо порушити режим кристалізації різким охолодженням або нерівномірним перемішуванням у різні періоди кристалізації, то можуть утворитися зростки кристалів або гранули, які важко відмиваються. Кристали, що утворилися, віджимають шляхом вакуум-фільтрації і промивкою гарячою водою. Гарячою водою, разом з водорозчинними продуктами, відмиваються також легкоплавкі домішки тротилу, що виділилися на поверхню кристалів під час кристалізації (динїтротолуен, динїтробензен).

У кристалізатор при мішалці, яка працює заливають гарячу воду (з температурою не нижче ніж 80 °С) і розплавлений тротил (співвідношення 1:1 за об'ємом). Для охолодження вмикають вентиляцію. Після досягнення в кристалізаторі температури 56–58 °С підливають розчин сульфїту натрію (у вигляді 10–15%-го розчину). У США використовують 16%-й розчин сульфїту, що містить 0,5 % бісульфїту.

Тротил із кристалізатора разом із сульфїтним розчином спускається на воронку (нутч-фільтр). На воронці відсмоктують сульфїтний маточний розчин у спеціальний приймач. Потім тротил промивають декількома порціями води. Температура промивної води повинна бути в межах 60–68 °С. Гарячіша вода може сплавити кристали тротилу в грудки, холодніша вода не розплавить

домішки динітротолуену, що залишився у вигляді плівки на поверхні кристалів. Кристали тротилу на воронці промивають до отримання прозорої промивної води. Температура твердіння тротилу повинна бути не нижчою ніж 80,3 °С.

Фільтрат, так звані «сульфитний луг», спрямовують у збірник і далі спрямовують на установку спалювання стічних вод.

5.5. Сушіння та лушення тротилу

Фінальною стадією виробництва тротилу є сушіння та лушення тротилу. Сушильні агрегати складаються з сушильної ванни та барабана для лушення тротилу.

Сушильні ванни являють собою циліндричні або прямокутні посудини. На дні цих посудин є зміювик для глухої пари та повітряні барботери. Ємність ванн — 15 м³. Сушіння виконують продуванням стислого повітря з тиском 0,035–0,040 МПа через шар розплавленого і нагрітого до 100 °С тротилу. Також тротил сушать продуванням повітря під вакуумом (500 мм рт. ст.). Тривалість сушіння: 4–6 годин.

Сушильна ванна являє собою прямокутну коробку з хромонікелевої сталі, ємністю до 15 м³, розділену всередині перегородками на чотирнадцять секцій. Шляхом подачі пари в зміювики сушильних секцій, температуру в сушильній ванні підтримують у межах 95–120°С. Для інтенсифікації процесу сушіння тротилу в усі секції сушильної ванни через барботери, укладені на дні ванни, безперервно подають повітря. Вологу з ванни, що випаровується, відводять через повітроводи в атмосферу.

Щоб уникнути отримання лусочок із високою температурою в останню по ходу продукту секцію сушильних ванн подають холодну воду в зміювик для охолодження тротилу до 90–95°С. По трубопроводу з сорочкою тротил із сушильної ванни самопливом надходить у ванну барабана для лушення.

Барабан для лушення являє собою порожнистий горизонтальний циліндр, всередину якого подається охолоджувальна вода через цапфи. На дні барабана розташовується паровий зміювик. Барабан частиною своєї поверхні занурений

у розплавленій тротил і, обертаючись зі швидкістю 10-12 об/хв, захоплює холодною поверхнею продукт з ванни, який швидко застигає кіркою.

Товщина кірки залежить від швидкості обертання барабана, ступеня охолодження його поверхні і глибини занурення барабана в продукт. Застиглий тротил знімається з барабана мідними або бронзовим ножем і у вигляді лусочок зсипається у бункер барабана. Температура лусочок тротилу має бути не більшою за 50°C, інакше продукт буде злежуватися.

З бункеру готовий тротил поступає на затарювання або на грануляцію і спрямовується до складу готової продукції.

5.6 Відходи виробництва та їх знешкодження

Відходами виробництва тротилу є:

- відпрацьована кислота I фази стадії нітрації,
- сульфатні луги стадії очищення,
- відходи нітропродуктів з різних стадій виробництва
- вода, що утворюється під час промивання обладнання і миття виробничих приміщень.

Відпрацьована кислота. Утворюється на I фазі стадії нітрації і має такий склад, %:

- сульфатна кислота - 66-70;
- нітратна кислота — 0,2-1,2;
- оксиди нітрогену - 3-6;
- нітропродукти, не більше — 0,5;
- вода — 22-30.

Відпрацьована кислота спрямовується на данітрацію і концентрування і бере участь у замкненому кислотообігу підприємства (див. лекцію 3).

Сульфатні луги. Утворюються на стадії очищення тротилу і являють собою водний розчин продуктів реакції сульфату натрію з тротилом і його домішками. Луги мають густину від 1,06 до 1,21 г/г в залежності від витрати сульфату натрію. Під час очищення тротилу сумішшю кальцинованої соди і

сульфіту натрію натрію густина лугів становить 1,06-1,12г/см³ за масової частки щільного залишку 9-18 %.

Сухий щільний залишок лугів має такий компонентний склад, %:

- сульфат натрію 10-12;
- нітрит натрію -6-8;
- сульфід натрію - 1-3;
- динітротолуенуенсульфонат натрію — 30-40;
- вуглекислий натрій — 7-9;
- нітрат натрію — 3-5;
- продукти взаємодії сульфїту з α -ТНТ - 25-35

Щільний залишок сульфїтних лугів має високу чутливість до удару. Повністю висушений щільний залишок дає 95-100 % вибухів під час випробування за стандартною методикою. За вологості 1-3 % чутливість знижується до 40-60 %, за вмісту води понад 10 % щільний залишок не вибухає. Температура спалаху сухого залишку становить 200-230 °С, а з вологістю 3 % - 312-316 °С.

Тверді відходи нітропродуктів. Утворюються і накопичуються в пастках сульфїтних лугів, у пастках оборотної води на стадії грануляції, на дні приймальних сепараторів і сепараторів стадії грануляції та луцення. Відходи нітропродуктів у сухому вигляді мають більш високу чутливість до механічних впливів, ніж чистий тротил, що зумовлено домішками неорганічного шламу і високочутливих продуктів із сульфїтних лугів. Неорганічний шлам вноситься з технологічною водою у вигляді механічних домішок, що утворюються на стадії очищення із солей жорсткості в разі застосування для промивання забрудненої води.

Кислі промивні води. Утворюються на стадії нітрації під час промивання устаткування і приміщень. Кислі води містять 0,5-2 % сульфатної кислоти і 0,01-0,02 % розчинених нітроречовин.

Лужні води. Утворюються під час промивання обладнання перед підготовкою його до ремонту і містять 2-5 % кальцинованої соди і 0,01-0,02 % розчинених нітроречовин. За своїми властивостями промивні води практично не відрізняються від слабких водних розчинів сульфатної кислоти та лугів. Токсичність їх зумовлена наявністю розчинених кислот, лугів і нітропродуктів. Вибухонебезпечність стічних вод зумовлена можливістю висаджування з них тротилу та його напівпродуктів.

Кислі і лужні води очищують шляхом нейтралізації, розведення водою і далі — методами хімічного та біохімічного очищення до доведення до стандартів на воду, яку можна скидати у водоймища.

Знищення сульфідних лугів і відходів нітропродуктів . Сульфідний луг піддається попередньому упарюванню з подальшим спалюванням у топці в полум'ї палаючого мазуту або природного газу.

Безперервна установка зі знищення сульфідного лугу складається зі скрубера, в якому маточний луг упарюють топковими газами, і топкового пристрою, де спалюють упарений маточний луг і мазут або газ.

Скрубер являє собою порожнисту вежу циліндричної форми з конічним днищем. Виготовляється з жароміцної сталі й укладається в каркас із вогнестійкої цегли. Топковий пристрій обладнано форсунками і пальниками.

Відцентровими насосами зі сховищ упарений маточний луг подається спочатку в робочий збірник, а потім — у форсунки скрубера з тиском не менше 300 — 800 кПа (3-8 кгс/см²). Тут він розпорошується і подається назустріч топковим газам, що рухаються вгору. Температуру в топці підтримують в межах від 800 до 1100°C за рахунок регулювання витрати мазуту (газу) і лугу, що подаються в топку. За рахунок високої температури вода лугу випаровується, органіка згоряє. Димові гази з температурою до 500°C далі надходять у полий скрубер, де зверху зрошуються 1%-ним розчином соди для нейтралізації кислих

газів за принципом протитечії. Очищений газ з температурою 120-150°C далі спрямовується в атмосферу за рахунок природної тяги.

Твердий продукт згоряння лугу (шлак) безперервно надходить на тарільчато-ланцюговий транспортер і далі на золівдвал.

Знищення відходів нітропродуктів. Відходи нітропродуктів збираються в пастках на стадії переробки лугів, у пастках після скрубєрів відділення грануляції, на дні сепараторів. Їх упаковують у поліетиленові мішки і відправляють на установку спалювання твердих відходів.

Висновки з лекції

1. Виробництво ТНТ з толуену відбувається у 3 фази, за принципом протитечії потоків кислоти і толуену. При цьому на стадії II (нітрування ДНТ) використовують свіжу нітросуміш, на стадії III (нітрування МНТ до ДНТ) використовують відпрацьовану кислоту з фази III, на стадії I (нітрування толуену до МНТ) використовують відпрацьовану кислоту з фази II.
2. Нітрування перебігає в каскаді з реакторів поєданого типу, що містять зони змішування і сепарації. Кожний нітратор сполучений з аварійною ємністю з водою для зливу реакційної маси при виникненні аварійної ситуації.
3. Після нітрації кислий ТНТ промивають водою
4. Для видалення побічних продуктів сирий ТНТ обробляють лужним розчином сульфїту натрію. При цьому побічні продукти переходять у водну фазу
5. Фїнальними стадїями є сушка і луцнення ТНТ.
6. Відходи виробництва ТНТ спрямовують на регенерацію (відпрацьована кислота, оксиди нітрогену), на хїмічну та біохїмічну очистку (води від промивки обладнання) і на спалювання (відходи нітропродуктів і стїчних вод від сульфїтної промивки).

Перелік нових термінів і понять, розкритих в лекції

Протитечійне нітрування	«Біла речовина»
Флорентійська судина	Сульфітна обробка
Поєднаний нітратор	Сульфітний луг
Каскад нітраторів	Порожнистий скруббер

Контрольні питання

1. В чому полягає сутність протитечійного нітрування?
2. Які фази містить процес отримання ТНТ? Які хімічні реакції при цьому перебігають?
3. Яким чином відбувається неперервне розділення фаз після нітрування? Як називається апарат для неперервного розділення рідких фаз?
4. У чому особливості будови об'єднаного апарату для нітрування?
5. Які критичні ситуації можуть виникнути у процесі нітрування? Які міри приймаються для їх запобігання?
6. Для чого призначається аварійна ємність у процесах нітрування? Коли її приводять у дію і яким чином?
7. Як робітників цеху сповіщають про наступ аварійної ситуації?
8. Яку нітросуміш використовують на першій фазі нітрування толуену? Куди спрямовують відпрацьовану кислоту з цієї фази?
9. Як відбувається видалення залишків мононітротолуену з відпрацьованої кислоти першої фази?
10. Як розраховують продуктивність реактору нітрування першої фази?
11. Як готується нітросуміш для другої фази нітрування толуену? Які реакції перебігають на другій фазі нітрування? В яких умовах перебігає ця фаза?
12. Яка нітросуміш використовується на третій фазі нітрування толуену? Які основні реакції перебігають на третій фазі нітрування? В яких умовах перебігає ця фаза?

13. Які побічні продукти утворюються на третій стадії нітрування? Як вони впливають на якість ТНТ?
14. У чому особливості технологічної схеми нітрування на третій стадії?
15. Що таке "біла речовина"? Як вона утворюється на третій стадії?
16. Які домішки видаляються з ТНТ у процесі промивки? Для чого промивку проводять гарячою водою?
17. Як організовано процес промивки ТНТ після нітрування? Чому у перший промивний апарат додають нітратну кислоту?
18. Які домішки залишаються у ТНТ після промивки від кислоти? Як вони впливають на якість ТНТ?
19. Які фізичні методи використовують для очищення ТНТ? У чому їх сильгі та слабкі сторони?
20. Які хімічні реакції покладені до основи хімічних методів очищення ТНТ від домішок: У яких умовах вони перебігають?
21. Яким чином розплав ТНТ після хімічного очищення переводять у твердий стан?
22. Як апаратурне оформлена стадія сульфітного очищення?
23. Як проводиться сушіння ТНТ? Які апарати при цьому використовують?
24. Як проводиться стадія лушіння ТНТ? Які апарати при цьому використовують?
25. Як організовано утилізацію сульфітних лугів — відходів стадії очищення?
26. Як апаратурне організована стадія утилізації сульфітних лугів?

ЛЕКЦІЯ 6. ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ О-НІТРУВАННЯ

Мета лекції:

На прикладі процесу отримання пентаеритролтетранітрату (ТЕН) ознайомити слухачів з:

- ☑ теоретичними основами процесів О-нітрування;
- ☑ умовами перебігу О-нітрування, їх відмінністю від С-нітрування,
- ☑ сировиною для вироблення ТЕН, особливостями її отримання;
- ☑ хімізмом процесів нітрування пентаеритролу;
- ☑ особливостями технології виробництва ТЕН за основними методами.

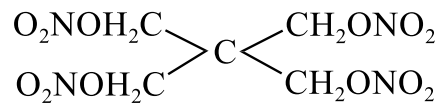
Матеріал лекції

Особливості хімії та технології о-нітрування розглянемо на прикладі отримання пентаеритролтетранітрату.

Пентаеритролтетранітрат (ТЕН) уперше був отриманий естерифікацією пентаеритролу в 1894 році в Німеччині, проте його промисловий випуск почався лише в 1920-ті роки ХХ ст., після того, як були розроблені рентабельні промислові способи виробництва формальдегіду та ацетальдегіду, що є основною сировиною для отримання пентаеритролу. Необхідність виробництва ТЕН диктувалася появою нових засобів ініціації (детонувальних шнурів і капсулів-детонаторів), застосування ТЕНу в яких ефективніше порівняно з іншими вибуховими речовинами та їх сумішами. З ефірів нітратної кислоти ТЕН – найбільш стійка та найменш чутлива до механічних дій вибухова речовина.

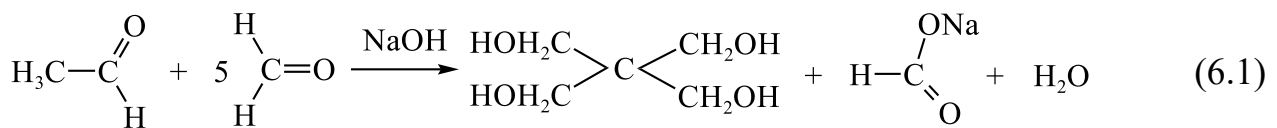
6.1. Загальні відомості

Пентаеритролтетранітрат — це повний естер чотирьох атомного спирту — пентаеритролу $C(CH_2OH)_4$ і нітратної кислоти, його хімічна формула (6.1):



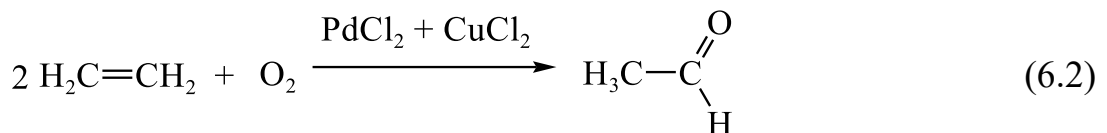
ТЕН є однією з потужних бризантних вибухових речовин, для виробництва якого є практично необмежена сировинна база, оскільки первинними матеріалами для його виробництва є вода, повітря, природні гази, сірка.

Пентаеритрол отримують конденсацією ацетальдегіду з формальдегіду лужному середовищі:



Взаємодія перебігає за типом альдольної конденсації по метильній групі ацетальдегіду, з перебігом на останній стадії відновлення альдегідної групи за реакцією Каніццаро.

Сучасний метод промислового отримання ацетальдегід базується на Вакер-процесі - окисненні етилену киснем повітря в умовах гомогенного каталізу системою $\text{PdCl}_2 - \text{CuCl}_2$:



Формальдегід отримують окисненням метанолу киснем повітря на срібному каталізаторі. Обидві речовини (етилен і метанол) — це основні продукти хімічної переробки природного газу, що випускаються в кількості десятків мільйонів тон на рік. Відмітимо, що, крім виробництві ВР, пентаеритрол у великих кількостях використовують для отримання лакофарбових матеріалів: пентафталевих лаків і фарб на їх основі.

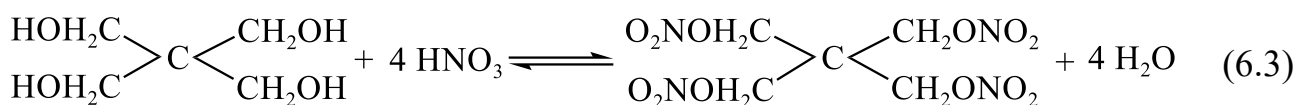
Пентаеритрол є білою кристалічною речовиною з температурою плавлення 260 °С, що не має запаху та солодкуватий на смак. Продукт, що використовується для отримання ТЕНу, повинен мати температуру плавлення не нижче ніж 240 °С і під

час практичної естерифікації давати вихід ТЕНу не менше ніж 90 % від теоретичного.

На теперішній час існує 2 методи отримання ТЕН:

- безпосереднє (пряме) нітрування пентаеритролу нітратною кислотою;
- нітрування через естер сульфатної кислоти

Безпосереднє (пряме) нітрування перебігає з високою швидкістю при взаємодії з нітратною кислотою за реакцією:



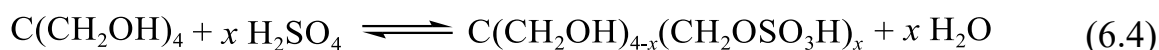
На відміну від нітрування толуену, реакція (6.3) є оборотною. Чистий ТЕН при взаємодії з водою в кислому середовищі гідролізується у бік створення пентаеритролу і нітратної кислоти.

Концентрація нітратної кислоти не повинна бути нижчою ніж 86 %. Модуль ванни розраховується так, щоб відпрацьована кислота містила нітратної кислоти не менше ніж 80–82 %. Зменшення модуля ванни та концентрації початкової нітратної кислоти призводить до інтенсивних окислювальних процесів.

Температура естерифікації не повинна бути вищою ніж 20 °С, а вміст оксидів нітрогену в нітратній кислоті не більше ніж 2 %.

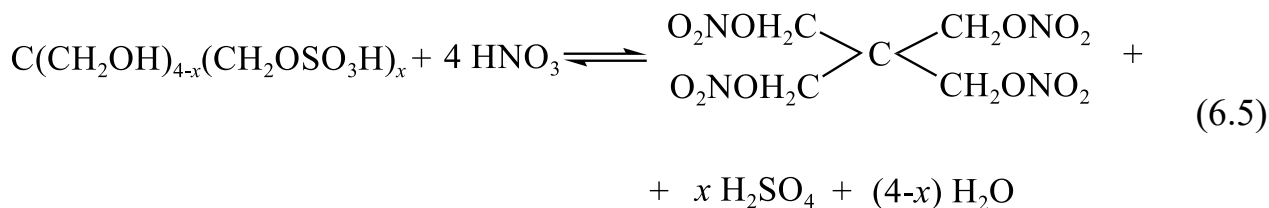
Процес естерифікації пентаеритролу екзотермічний, проходить із великою швидкістю, вимагає дуже енергійного перемішування, гарного охолодження та повільного додавання спирту до кислоти.

Отримання ТЕН через сульфатнокислий естер (непряме нітрування) проводять із подальшим додаванням нітратної кислоти, за 55–60 °С. Під час дії сульфатної кислоти на пентаеритрол утворюється складний естер - пентаеритролсульфат:



де $x = 2$ або 3 тобто під час дії сульфатної кислоти утворюється пентаеритролдисульфат або пентаеритролтрисульфат.

Перетворення цього продукту на естер нітратної кислоти проводиться концентрованою нітратною кислотою або меланжем за рівнянням:



Переестерифікація продуктів з $x = 2$ або 3 відбувається важче, ніж естерифікація пентаеритролу ($x=0$). Якщо естерифікація для $x=0$ нітратною кислотою проходить із досить великою швидкістю навіть за $0^\circ C$, то для $x=2$ або 3 переестерифікація починається за $35-40^\circ C$, а з достатньою швидкістю проходить лише за $55-60^\circ C$.

Проміжним продуктом переестерифікації пентаеритролтрисульфату є пентаеритролдинітратдисульфат, який не повністю перетворюється на ТЕН, а частково в ньому залишається. Змішані ефіри нестійкі та є причиною низької стійкості нестабілізованого ТЕНу. Для отримання стійкого ТЕНу, вільного від змішаних ефірів, переестерифікацію пентаеритролдисульфату нітратною кислотою проводять за підвищеної температури близько $55-60^\circ C$. Проте для повного видалення нестійких домішок ТЕН необхідно піддавати спеціальній стабілізації – кип'ятінню з розчином соди (содове варіння) та перекристалізації.

Промитий водою ТЕН обробляють упродовж години киплячим розчином соди, потім, після фільтрування, розчиняють в ацетоні. В отриманий розчин додають вуглекислий амоній для нейтралізації мінеральних і, ймовірно, органічних кислот, що залишилися в ТЕНі. Розчин фільтрують від надлишку $(NH_4)_2CO_3$, а також від інших механічних домішок. Для виділення кристалів ТЕН масу охолоджують або виливають струменем у дво-, трикратну кількість води.

6.2. Технологія виробництва ТЕНу

Особливістю процесу виробництва ТЕНу є те, що початковий продукт пентаеритрол є *твердою речовиною з високою температурою плавлення*. Дозування твердого початкового компонента значно важче, ніж дозування рідин.

Промислове виробництво ТЕНу може бути здійснене двома способами:

- ☑ двостадійним – із попереднім отриманням сульфату пентаеритролу та подальшим перетворенням його в нітрат,
- ☑ одностадійним – безпосереднім отриманням нітрату пентаеритролу.

В обох випадках процес здійснюють за періодичним способом шляхом додавання пентаеритролу у відповідний апарат, наповнений сульфатною або нітратною кислотою. Під час цього пентаеритрол розчиняється у зазначених кислотах. Необхідними умовами проходження технологічного процесу естерифікації є:

- ☑ інтенсивне перемішування;
- ☑ наявність досить дрібного (що не злипнувся в грудочки) пентаеритролу.

6.2.1. Двостадійний спосіб виробництва ТЕНу

Цей спосіб був запропонований раніше одностадійного способу. Він складався з двох стадій:

- ☑ отримання сульфатнокислого естеру пентаеритролу;
- ☑ отримання нітратнокислого естеру пентаеритролу.

Позитивні риси технології:

- ☑ обидві стадії можна вести за підвищеної температури (50–60 °C), не побоюючись окислення навіть у другій стадії, оскільки під час отримання нітрату гідроксильні групи захищені, і, крім того, оксиди нітрогену, що викликають цей процес, зв'язуються сульфатною кислотою в сульфат нітросилу;

- ☑ підвищена температура, що необхідна для заміни сульфогрупи нітрогрупою, дозволяє застосовувати для охолодження воду замість розсолу. Одностадійний спосіб отримання ТЕНу вимагає наявності холодильної установки;
- ☑ естерифікацію сульфатно-нітратною кислотною сумішшю можна проводити в апаратурі зі звичайної сталі. Одностадійний спосіб отримання ТЕНу вимагає та апаратури з легованої сталі.

Отримання ТЕНу за двостадійним способом містить такі стадії:

Стадія 1: готується 10–15%-й розчин пентаеритролу в сульфатній кислоті.

Стадія 2: розчин зі стадії 1 вводять одночасно з нітратною кислотою в апарат попереднього змішування, забезпечений мішалкою та охолоджувальною поверхнею, в якому підтримується температура 12 °С. Реакційна маса далі передається в нижню частину другого апарату, що являє собою колону (з сорочкою, в якій циркулює вода з температурою 40– 50 °С). Маса в колоні нагрівається до 55–60 °С, піднімається вгору та витікає через верхній штуцер. Швидкість руху рідини в колоні регулюється так, щоб процес переестерифікації встиг повністю закінчитися до моменту виходу з апарату.

Недоліки:

- ☑ Здійснити двостадійний спосіб отримання ТЕНу в апаратурі безперервної дії важко через низьку стійкість продукту. ТЕН, що отримується цим способом, у неочищеному вигляді має надзвичайно низьку стійкість.
- ☑ Будь-яке затримання такого ТЕНу в апараті, наприклад, налипання на внутрішній стороні кришки або стінки, а також на змійовиках, призводить до саморозкладання продукту, яке може закінчитися вибухом. Щоб уникнути цього, потрібне ретельне промивання апаратури після кожній операції.

- ☑ ТЕН, отриманий із сульфату пентаеритролу, потребує спеціальної стабілізації. Нестабілізований ТЕН має схильність до розкладання навіть за звичайної температури.

6.2.2. Одностадійний спосіб виробництва ТЕНу

Нижче буде розглянутий періодичний спосіб виробництва ТЕН, що існував у Німеччині під час Другої світової війни.

Технологічний процес розбивається на низку операцій:

- ☑ сушіння, подрібнення та просіювання пентаеритролу;
- ☑ отримання ТЕН;
- ☑ промивання ТЕН;
- ☑ кристалізація ТЕН;
- ☑ сушіння ТЕН;
- ☑ просіювання ТЕН та його пакування.

Пентаеритрол, що йде на виробництво ТЕНу, заздалегідь подрібнюють, сушать і просіюють. Сушіння пентаеритролу зазвичай відбувається в барабанній сушарці за температури не вище ніж 100 °С.

Отримання ТЕНу проводять за схемою, що зображена на рисунку 6.1. У нітратор поз.1 із мірника поз. 2 вливають 300 кг нітратної кислоти (93–95 %) і поступово за працюючої мішалки засипають 60 кг пентаеритролу з такою швидкістю, щоб температура не піднімалася вище ніж 20 °С. Після введення всього пентаеритролу витримують 30 хв. У процесі естерифікації відбувається утворення ТЕНу, який випадає з відпрацьованої кислоти (густина 1,43) у вигляді кристалів.

Реакційна маса з нітратора спускається на вакуум-воронку (друк-фільтр) поз. 4, де ТЕН віджимається від відпрацьованої кислоти, яка збирається у вакуум-збірник поз. 6. Після цього кислий ТЕН передають для попереднього промивання в розріджувач поз. 7, заповнений водою.

Розріджувач забезпечений мішалкою та фальшивим дном¹¹ із пористої кераміки. Мішалка потрібна для запобігання місцевих перегрівів у момент занурення кислого ТЕНу у воду. На 1 частину ТЕНу в розріджувач заздалегідь заливають 6,5 частин води.

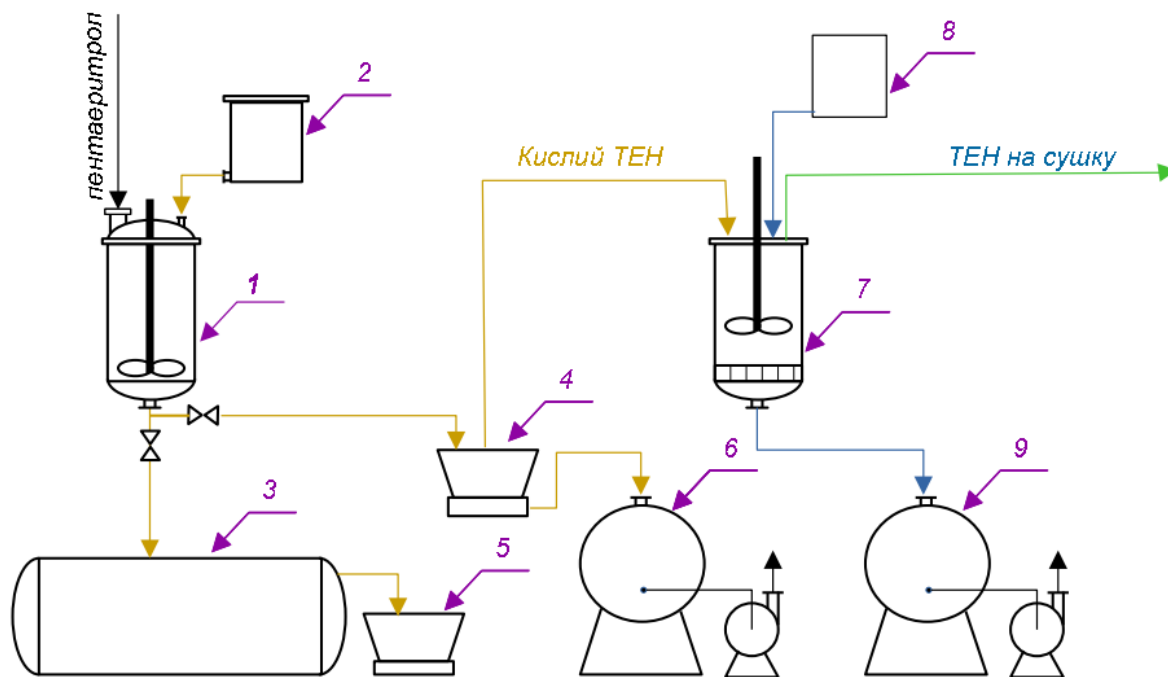


Рисунок 6.1 - Схема отримання ТЕНу одностадійним способом: 1 – нітратор; 2 – мірник нітратної кислоти; 3 – аварійний чан; 4 і 5 – вакуум-воронки; 6 – вакуум-збірник відпрацьованої кислоти; 7 – розріджувач; 8 – бак для води; 9- вакуум-збірник промивної води

Кислий ТЕН перемішують із водою 15 хв, потім мішалку зупиняють, і за допомогою вакууму кислоту воду віджимають через фальшиве дно розріджувача. Потім тут само в розріджувачі ТЕН ще три рази промивають півтора кратною кількістю води. Після такого промивання кислотність ТЕНу становить близько до 1 %.

¹¹ Апарат з фальшивим дном – це апарат з мішалкою, що містить між дном і мішалкою вварену перфоровану пластину, на яку поміщують фільтруючі елементи. Дозволяє фільтрувати і промивати з перемішуванням (репульсувати) осади

Після цього ТЕН направляють на остаточне промивання, яке відбувається так. У промивальний чан завантажують 1%-й розчин соди (у 8–10-кратній кількості щодо ТЕНу), нагрівають до 90 °С і потім поступово вносять ТЕН, під час цього відбувається спінювання маси за рахунок вуглекислоти, що виділяється. Після завантаження масу перемішують упродовж години при температурі 85–90 °С. Під час цього промивання середовище повинне залишатися лужним. У процесі промивання грудочки кристалів ТЕНу помітно розсипаються й кислота, що розміщена між ними, нейтралізується содою.

Після содового варіння ТЕН віджимають від води на вакуум-воронці. Отриманий сирий ТЕН має кислотність близько 0,5–0,8 %. Досягти кислотності меншої ніж 0,3 % багатократним промиванням ТЕНу не вдається, ймовірно внаслідок наявності всередині кристалів кислоти. Для видалення цієї кислоти ТЕН піддають перекристалізації з ацетону. З цією метою ТЕН розчиняють в ацетоні, для нейтралізації кислоти додають вуглекислий амоній і деякий час кип'ятять розчин. Далі ТЕН осаджують із розчину або охолодженням, або розбавленням розчину водою.

Оскільки ТЕН, що надходить на стабілізацію, містить 15–18 % води, яка знижує його розчинність, то для розчинення на 1 його частину доводиться брати надлишок ацетону (2,2–2,5 мас. ч.). В отриманий розчин присипають подрібнений вуглекислий амоній із розрахунку 100 % надлишку проти необхідного для нейтралізації кислотності ТЕНу. Розчинення ТЕНу та його стабілізацію виконують за 58 °С упродовж години. Після закінчення цього часу розчин передавлюється через фільтр у кристалізатор, заздалегідь нагрітий до температури 50 °С.

У холодний апарат спускати гарячий ацетоновий розчин ТЕНу *не можна*, бо можлива поява кристалів продукту на стінках і в трубах. Тому розчин повільно охолоджують водою, що подається у сорочку. Якщо охолодження буде швидким, то утворюється кірка, яку розчиняють нагріванням апарату до 58 °С.

Після закінчення кристалізації ТЕН віджимають від ацетону на вакуум-воронці. Після цього ТЕН містить 15–20 % маточного ацетону, який видаляють промиванням спиртом.

Ацетон використовують три рази, додаючи кожного разу в маточний ацетон свіжий. Відпрацьований ацетон використовують для ректифікації.

Віджати ТЕН, що містить 15–20 % спирту, надходить у камерні сушарки, де його сушать за 40 °С упродовж 12 годин. Висушений ТЕН просіюють і пакують.

6.2.3. Неперервна технологія ТЕН

У Німеччині були дві схеми виробництва ТЕНу, в яких по-різному виконувалися віджимання та стабілізація відпрацьованої кислоти.

Безперервний спосіб отримання ТЕНу з безперервним віджиманням відпрацьованої кислоти. Він показаний на рисунку 6.2.

У нітратори 2 (ємністю 50 л кожен) під час перемішування безперервно через дозатори подаються пентаеритрит й нітратна кислота (97–98 % HNO_3) у співвідношенні 1:5 і за температури 10–25 °С. Із нітраторів 2 реакційна маса безперервно надходить у U-подібний буферний нітратор 3 (ємність 40 л), в якому маса охолоджується до 10–15 °С.

З буферного нітратору реакційна суміш безперервно надходить на вакуум-фільтр 4 (що обертається зі швидкістю 0,75 об/хв і має фільтрувальну поверхню 0,5 м²). На фільтрі ТЕН віджимається до 12–15 % кислотності та безперервно надходить у промивну колону 5, де промивається холодною водою. Вивантаження вмісту промивної колони відбувається періодично на вакуум-воронку 7. Тут ТЕН двічі промивається гарячою та один раз холодною водою, віджимається до 12–15 % вологості. Промитий ТЕН вивантажують вручну в мішки та направляють на кристалізацію.

Промивні води, що містять 8–12 % HNO_3 , спускають через уловлювачі в каналізацію. Відпрацьована кислота надходить в алюмінієві відстійники 9 на 24 години, потім зливається в збірник 10, а з нього передається в сховище

відпрацьованої кислоти. Склад відпрацьованої кислоти такий: 80–82 % HNO_3 ; 0,5–0,75 % N_2O_3 і 1,0–1,5 % нітросполук. Після відстоювання відпрацьована кислота містить нітросполук близько 0,75 %.

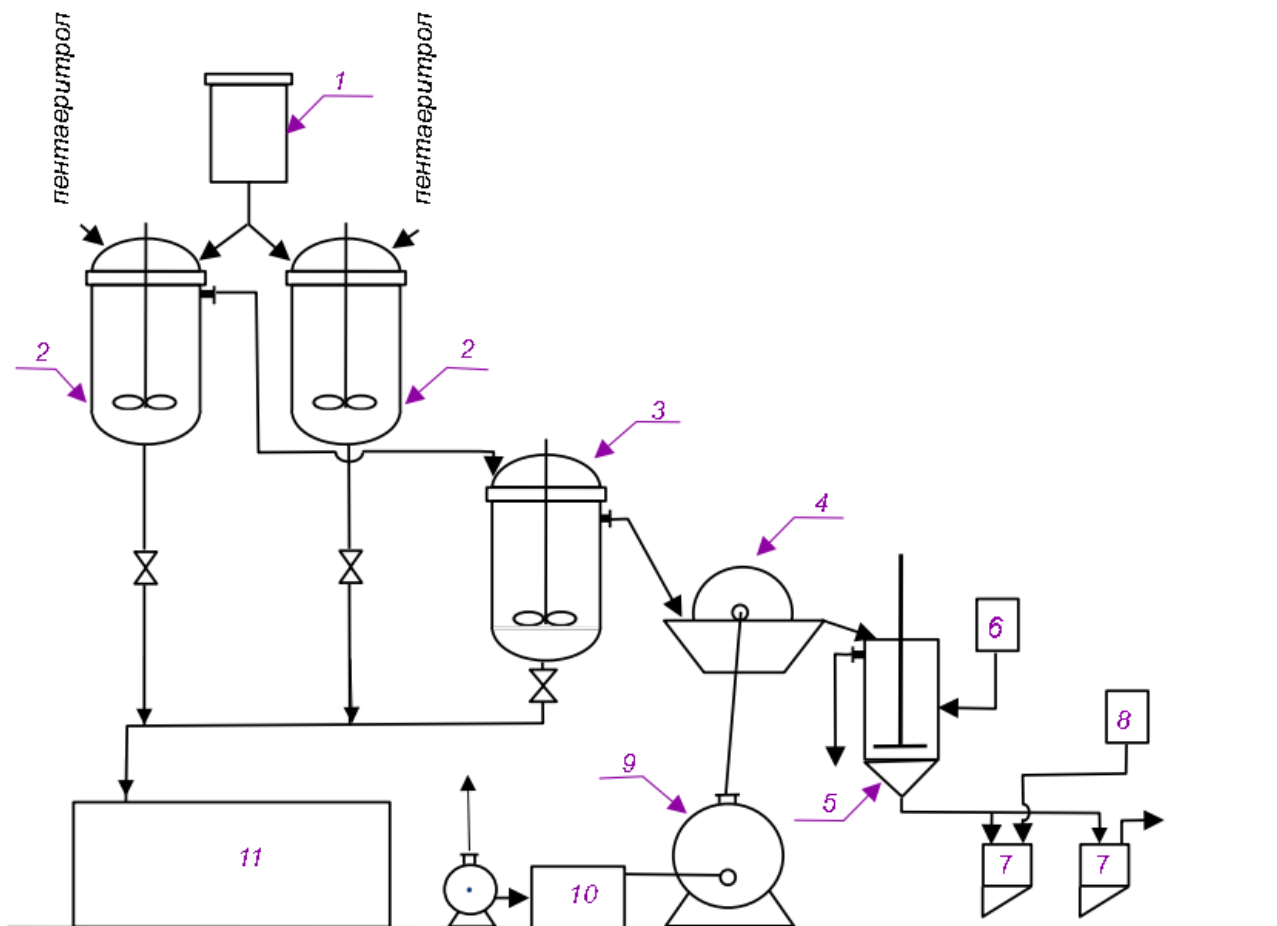


Рисунок 6.2 – Схема отримання ТЕНу з безпервним віджиманням відпрацьованої кислоти: 1 – напірний бак нітратної кислоти; 2 – основні нітратори; 3 – буферний нітратом; 4 – вакуум-фільтр; 5 – промивна колона; 6 і 8 – напірні баки для води; 7 – вакуум-воронка; 9 – відстійник відпрацьованої кислоти; 10 – збірник; 11 – аварійний бак

Нітрозні гази, що виділяються, поглинаються водою в абсорбційній колоні й після концентрування отриманої в колоні кислоти повертаються у виробництво.

Відпрацьована кислота для її стабілізації направляється після відстою в так звану церштор-колону (руйнівна колона), що складається з п'яти послідовно

сполучених колон, забезпечених сорочкою для підігрівання парою до 90-100 °С. Пройшовши послідовно всі п'ять колон, кислота звільняється від нітросполук і надходить у холодильник, де охолоджується до 25–30 °С. Основна маса нітросполук розкладається в перших двох колонах. Для посилення розкладання нітросполук у третю колону подається вода, оксиди нітрогену, що виділяються внаслідок цього, посилюють процес окислення. Відпрацьована кислота після стабілізації містить 65–70 % HNO_3 і вільна від нітросполук.

Кристалізація ТЕН (рис. 6.3) проводиться в окремій будівлі, в якій розміщені два апарати для розчинення, ємністю по 600 л і два кристалізатори ємністю по 1 100 л.

Апарати для розчинення та кристалізатори виготовлені з алюмінію та забезпечені мішалками, що виконують 150 об/хв, і зворотними холодильниками.

Ацетон кількістю 360 л зі сховища 1 стислим повітрям (або нітрогеном) подається в автоматичний мірник 2, а з нього через запобіжний горщик у підігрівач 3, де нагрівається до 50 °С; потім він надходить у розчинник 4, куди завантажують 112 кг вологого (100 кг сухого) ТЕНу і 750 г бікарбонату натрію, у два прийоми, щоб не створювати такого лужного середовища, яке викликає корозію алюмінієвої апаратури.

До ацетонового розчину в кристалізатор поступово підливають із мірника 7 600 л холодної води зі швидкістю 30 л/хв за працюючої мішалки. Під час такого режиму осадження отримують ТЕН із гарною сипучістю.

З кристалізатору ацетон, розбавлений до 30 %, разом з ТЕН, що виділився, спускають на вакуум-воронку (8), ТЕН віджимають і промивають двічі теплою та один раз холодною водою. Віджятий від води ТЕН (із вологістю 10–15 %) вивантажують у мішки і відправляють або на сушіння, або на флегматизацію.

Флегматизація. Флегматизацію проводять штучним воском. У флегматизатор завантажують ТЕН і воду (1:2) і за перемішування подають розплавлений віск. Температуру в флегматизаторі підтримують на 4–5 °С нижче температури плавлення воску. Потім температуру в флегматизаторі піднімають

на 2–3 °С вище за температури плавлення воску, і після 15–20 хв перемішування вміст флегматизатора охолоджують і фільтрують.

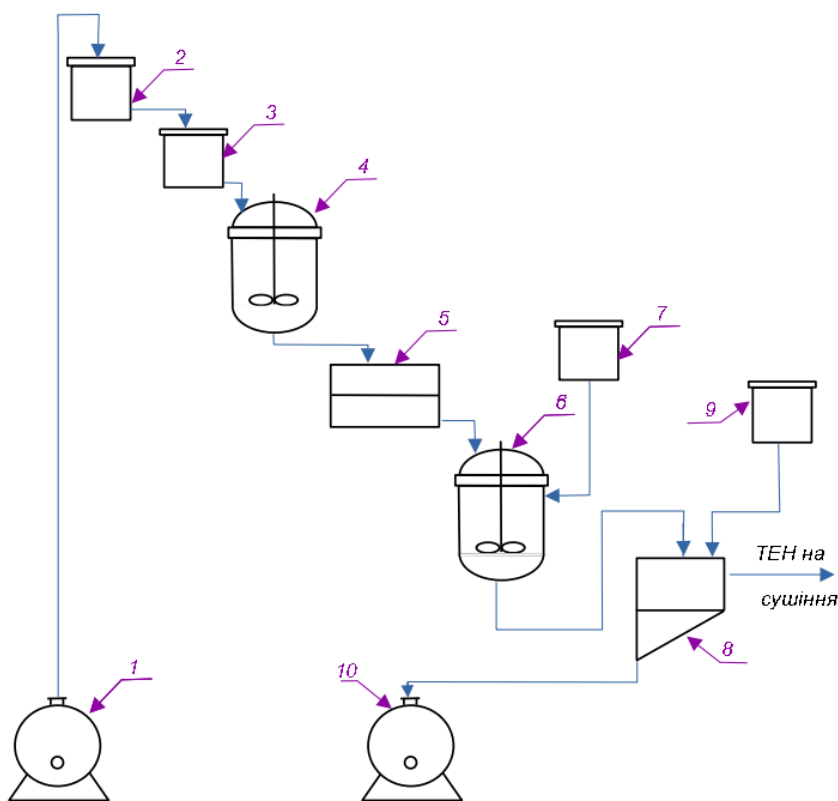


Рисунок 6.3 – Схема перекристалізації ТЕНу: 1 – сховище ацетону; 2 – мірник-автомат ацетону; 3 – підігрівач; 4 – розчинник; 5 – фільтр; 6 – кристалізатор; 7 і 9 – мірники оди; 8 – вакуум-воронка; 10 – збірник маточного ацетону

Флегматизований ТЕН із метою отримання великої однорідної партії (1 000 кг) змішують під водою та після вторинної фільтрації направляють на сушіння.

Готовий ТЕН повинен мати температуру плавлення не нижче ніж 138 °С, містити нітрогену 17,4 % і нерозчинних в ацетоні речовин не більше ніж 0,3 %. Розбавлений ацетон надходить на ректифікацію в ректифікаційні колонки де укріплюється до концентрації 98 %, після чого його знову використовується на кристалізації.

Цей спосіб отримання ТЕНу є досить простим, порівняно безпечним, високопродуктивним і забезпечує значний вихід і високу якість готового продукту під час відносно низьких витратних коефіцієнтів.

Висновки з лекції

1. На відміну від нітрування толуену, нітрування гідроксисполук, зокрема пентаеритролу є оборотною реакцією.
2. Процес нітрування пентаеритролу ведуть періодичним способом внаслідок труднощів безперервного дозування твердого пентаеритролу
3. Одержання ТЕН можливо за двома методами: прямого нітрування нітратною кислотою і двостадійного, з попереднім утворенням естерів сульфатної кислоти. Перевагу має пряме нітрування.
4. Отримання товарного ТЕН пов'язано з кристалізацією з ацетону і флегматизацією

Перелік нових термінів і понять, розкритих в лекції

Вакер-процес	Содове варіння
Пряме й непряме нітрування	Кристалізація з ацетону
Одне- та двостадійне нітрування	Церштор-колона
Апарат з фальшивим дном	

Контрольні питання

1. Що являє собою ТЕН з точки зору хімії? Напишіть його хімічну структурну формулу.
2. Які речовини використовують за сировину у виробництві ТЕН? Наведіть реакції, за допомогою якої ці речовини отримують з природної сировини.
3. У чому полягає сутність безпосереднього (прямого) й непрямого нітрування пентаеритролу?
4. З чим пов'язані проблеми нітрування пентаеритролу до ТЕН?

5. Що є необхідними умовами проходження технологічного процесу естерифікації пентаеритролу мінеральними кислотами?

6. Що є позитивними рисами технології двостадійного способу отримання ТЕН?

7. Що є негативними рисами технології двостадійного способу отримання ТЕН?

8. З яких операцій складається одностадійний спосіб виробництва ТЕНу?

9. Як готують пентаеритрол для виробництва ТЕН одностадійним методом?

10. Для чого розріджувач виробництва ТЕН містить фальшиве дно?

11. У чому сутність і призначення процесу содового варіння ТЕН?

12. Для чого на стадію кристалізації ТЕН додають вуглекислий амоній?

Чи можна його замінити вуглекислим натрієм?

13. Для чого флегматизують ТЕН? Як організований процес?

14. Чому відстійники для відпрацьованої кислоти після нітрування виготовляються з алюмінію?

15. Для чого у виробництві ТЕН використовують церштор колони?

16. Як проводиться процес кристалізації ТЕН з ацетону? Які якості набуває продукт після цей стадії?

17. Яким чином відбувається регенерація відпрацьованого ацетону?

18. Яким стиснутим газом можна віджимати ацетон на фільтрі?

ЛЕКЦІЯ 7. ОСНОВИ ХІМІЇ ТА ТЕХНОЛОГІЇ N-НІТРУВАННЯ. ГЕКСОГЕН ТА ОКТОГЕН

Мета лекції: ознайомити слухачів:

- ☑ з особливостями отримання N-нітросполук на прикладі процесів синтезу гексогену та октогену;
- ☑ з особливостями хімії непрямого N-нітрування на прикладі взаємодії уротропіну з нітратною кислотою;
- ☑ з хімічними та фізико-хімічними властивостями гексогену та октогену,
- ☑ з основами технології отримання гексогену за двома способами: нітруванням у нітратній кислоті й в оцтовому ангідриді,
- ☑ з основами технології отримання октогену,
- ☑ з основними мерами техніки безпеки у виробництві вибухових речовин.

Матеріал лекції:

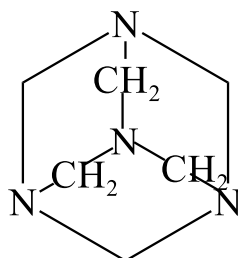
Нітрування по атому нітрогену (N-нітрування) є важливим процесом у отриманні ВР, зокрема у синтезі гексогену та октогену.

Гексоген є другою за значущістю після ТНТ бризантною ВР. Октоген є вельми потужною ВР, що утворюється разом з гексогеном. Обидві речовини отримують з однакової сировини — уротропіну і нітратної кислоти, з використанням сульфатної кислоти і оцтового ангідриду. Як відмічено у лекції 3, джерела сировини для отримання вхідних речовин, повітря, вода, природний газ, є доступними і практично невичерпними.

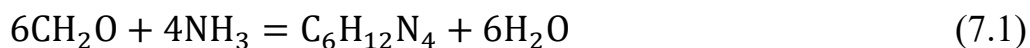
На відміну C-, та O-нітрування, безпосереднє нітрування аліфатичних амінів неможливо, у першу чергу за рахунок процесів солеутворення. Тому їх отримують непрямим шляхом, зокрема використовуючи специфічну похідну — уротропін. При цьому перебігає *ipso*-заміщення при атомі нітрогену з витісненням молекули формальдегіду та утворенням зв'язку N-NO₂.

7.1 Взаємодія уротропіну з нітратною кислотою

Основою для синтезу гексогену служить взаємодія уротропіну (7.ІІІ) з нітратною кислотою.



Його отримують взаємодією формальдегіду з аміаком у розчині або у паровій фазі:



Уротропін, як третинний амін, є слабкою основою, здатним утворювати солі з сильними кислотами. Але соляна і концентрована сульфатна кислоти повністю розкладають уротропін за рівнянням:



Можна припускати, що уротропін у розчинах будь-яких кислот утворює солі. Однак ці солі стабільні лише у твердому стані. Їхні розчини гідролізуються з повним руйнуванням азаадамантанової структури.

Найбільший інтерес представляє взаємодія уротропіну з нітратною кислотою різної концентрації. Нітратна кислота у вигляді слабого спиртового розчину утворює з уротропіном нітрат $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$, що являє собою кристалічну речовину, легко розчинну у воді. При дії 50 %-ної нітратної кислоти на водний розчин уротропіну утворюється динітрат уротропіну $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{HNO}_3$.

Динітрат уротропіну - біла кристалічна речовина з температурою плавлення 165°C (з розкладанням). Він легко розчиняється у воді і погано- в органічних розчинниках (спирті, естері, хлороформі та ін.). Розчин через гідроліз має сильноокислу реакцію і при стоянні розкладається з виділенням формальдегіду.

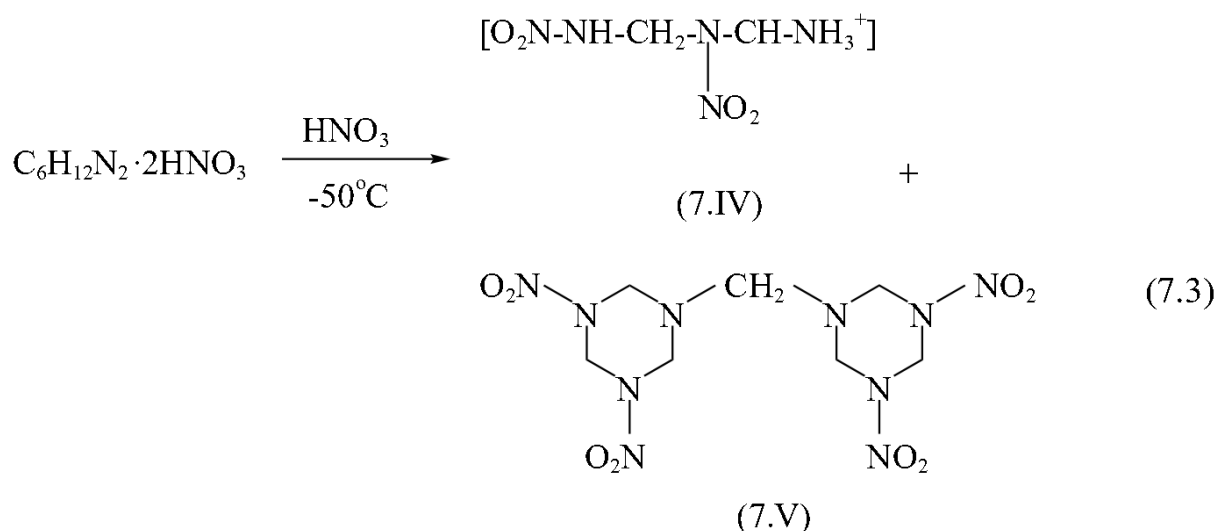
У нітратній кислоті з концентрацією менше 10 % або більше 20 %

розчинність динітрату уротропіну висока, а у 20 %-вій кислоті - мінімальна. Це використовується для виділення динітрату з маточного розчину нітратної кислоти. Сушіння (зневоднення) кристалів на практиці проводять промиванням спиртом (під час сушіння вологих кристалів на повітрі, разом з водою, випаровується й нітратна кислота).

Динітрат уротропіну - вибухова речовина з температурою спалаху 190 С, розширення в бомбі Трауця: 190 мл. Чутливість його до механічних впливів дещо вища, ніж у тротилу.

Вплив факторів на взаємодію. Утворення динітрату уротропіну, мабуть, відбувається миттєво при всіх концентраціях нітратної кислоти. Але в концентрованих розчинах він піддається подальшим перетворенням, а в слабкій кислоті викристалізовується і виводиться зі сфери реакції.

Нітратна кислота з концентрацією 60-80% розкладає уротропін, і лише більш концентрована кислота реагує за іншим маршрутом. Взаємодія динітрату уротропіну з концентрованою нітратною кислотою за низьких температур (мінус 50 градусів) призводить до утворення нітрату 1,3-динітро-1,3,5-триазапентану (7.IV) і метилен-біс-(3,5-динітро-1,3,5-триазациклогенсану) (7.V):



При більш високих температурах відбувається утворення гексогену (7.I). Тобто, під час взаємодії з концентрованою нітратною кислотою протікає *нітроліз*:

розрив зв'язку C-N і утворення зв'язку N-N. При цьому відщеплюється формальдегід. Це слід вважати ipso-заміщенням при атомі нітрогену.

Зі збільшенням концентрації нітратної кислоти вихід гексогену збільшується. Для отримання гексогену необхідно застосовувати кислоту з концентрацією не нижче 93 %.

Вихід гексогену під час нітрування концентрованою нітратною кислотою істотно знижують оксиди нітрогену (за рахунок протікання конкурентної реакції нітрузування уротропіну). Тому для нітролізу застосовують нітратну кислоту, що містить не більше 0,5 % оксидів нітрогену.

Оптимальна температура нітролізу уротропіну становить 20°C. Підвищення температури сприяє розвитку побічних окислювальних процесів і призводить до зменшення виходу гексогену. Максимальний вихід за цієї температури становить ~80% за уротропіном.

Швидкість нітролізу уротропіну нітратною кислотою зростає з збільшенням модуля нітратору. За всіх концентрацій нітратної кислоти (аж до 88 %) максимальні виходи гексогену (близько 80 %) виходили тільки за досить високих співвідношень $\text{HNO}_3/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$. Мінімальне мольне співвідношення для досягнення максимального виходу збільшується від 26:1 (97 %-ва кислота) до 110:1 (88 %-ва кислота). Швидкість нітролізу зростає пропорційно збільшенню мольної кількості нітратної кислоти.

На практиці високі мольні відношення $\text{HNO}_3/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ різко збільшують вартість гексогену. Тому нітроліз уротропіну проводять за мольного співвідношення 20-24, що відповідає витраті 10-12 кг 98 %-ної нітратної кислоти на 1 кг уротропіну. Це не забезпечує максимального виходу продукту, але підвищувати його за рахунок збільшення витрати нітратної кислоти економічно недоцільно.

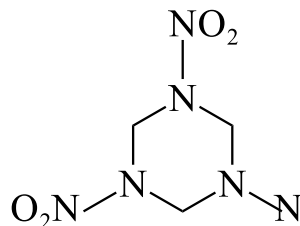
7.2 Властивості гексогену і октогену

7.2.1 Властивості гексогену

Систематична назва: 1,3,5-тринітро-1,3,5-триазациклогексан

Традиційні назви: Гексоген, RDX, циклотриметилентринітрамін, циклоніт

Структурна формула:



Емпірична формула $C_3H_6N_6O_6$, молярна маса: 222,12 г/моль

Зовнішній вид: білі кристали без запаху та смаку.

Т. пл. 204-205°C (чист.), не нижче 202°C (технічн.)

Густина: 1,816 г/см³,

Гравіметрична густина 0,8–0,9 г/см³ (пресуванням під тиском 200 МПа досягається густина 1,73 г/см³)

Питома теплоємність 1,26 КДж/(кг·град)

Теплота кристалізації 89,1 ЛДж\моль

Токсикологічні властивості:

Токсичність: клас небезпеки: 2, сильно отруйний при попаданні у ШКТ

LD₅₀: 100 мг/кг(щури)

ГДК у повітрі робочої зони: 1 мг/м³

Гігроскопічність: не гігроскопічний

Розчинність: погано розчиняється у воді, ефірі, спирті, хлороформі та слабкій нітратній кислоті. Добре розчиняється в ацетоні та концентрованій нітратній кислоті. У концентрованій нітратній кислоті на холоді гексоген розчиняється без розкладання й може бути осаджений із неї простим

розбавленням кислоти водою. Гексоген – речовина нейтральна, з розбавленими кислотами не реагує.

Стійкість при зберіганні: Стійкість хімічно чистого гексогену значно перевищує стійкість тетрилу, але стійкість технічного продукту нерідко нижче. Гексоген має високу стійкість, він може місяцями зберігатися за 50 °С без розкладання та витримує пробу Абеля¹² за 60 °С понад 60 годин. До дії сонячного світла гексоген стійкий. Починає розкладатися з помітною швидкістю за температури 200 °С. Температура його спалаху становить 230 °С.

На відкритому повітрі гексоген згорає яскравим білим полум'ям без залишку, під час швидкого нагрівання розкладається з вибухом.

За чутливістю до удару гексоген займає середнє положення між тетрилом і ТЕН:

- теплота вибухового розкладання гексогену – 5523 КДж/кг,
- об'єм газоподібних продуктів вибуху – 910 л/кг,
- швидкість детонації (за густини 1,7 г/см³) – 8 400 м/с,
- розширення в бомбі Трауцля – 470 мл.

7.2.2 Властивості октогену

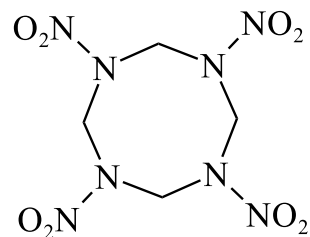
Циклотетраметилентетранітрамін (октоген) цікавий як можлива домішка до гексогену (до 10 %), отриманого оцтовоангідридним методом. Октоген має чотири поліморфні форми, з яких лише одна β-форма стійка. Необхідність видалення нестійких і більш чутливих ізомерів октогену викликає додаткові труднощі під час очищення гексогену, отриманого оцтовим ангідридом.

Систематичне найменування 1,3,5,7-тетранітро-1,3,5,7-тетраазациклооктан

12 Проба Абеля заснована на реакції взаємодії оксидів нітрогену з водою та йодистим калієм, під час якої виділяється вільний йод, що утворює з крохмалем забарвлену сполуку. Наважку речовини, що випробовується, поміщують у пробірку, що закривається пробкою, до якої за допомогою платінового або скляного гачка підвішена смужка йодо крохмального папірця. Папірець до половини змочують перед дослідом водним розчином гліцерину. Пробірку вставляють у гніздо водяної бані, температуру якої підтримують на певному рівні. За характеристику хімічної стійкості приймають час від початку досліду до появи легкого бурого забарвлення в місці переходу від змоченої частини папірця до сухої.

Традиційні назви Октоген, циклотетраметилентетранітрамін, НМХ (США).

Структурна формула:



Емпірична формула: $C_4H_8N_8O_8$, молярна маса 296,1 г/моль

Молярна маса 296,1 г/моль

Зовнішній вид: тверда кристалічна речовина білого кольору. Під час повільної кристалізації з ацетону октоген утворюється у вигляді великих прозорих кристалів ромбічної форми.

Температура плавлення: 276–277 °С (розкладається під час плавлення).

Розчинність: майже нерозчинний у воді, метанолі, етанолі, бензені, діетиловому ефірі. Малорозчинний в ацетоні. З амідами і амінами (ДМФА, диметиланілін) здатний утворювати молекулярні комплекси.

Стійкість. Октоген порівняно хімічно інертний, стійкий на світлі, але гідролізується під дією:

- розчинів лугів у водному ацетоні
- концентрованих мінеральних кислот.

Основні вибухові властивості октогену:

- температура спалаху – 291 - 330°С;
- розширення в бомбі Трауцля – 415 мл;
- швидкість детонації – 9 124 м/с;
- чутливість до удару за російською пробою – 84 %.
- Швидкість детонації 9100 м/с (за густини 1,84 г/см³.)
- Обсяг газоподібних продуктів вибуху 782 л/кг.
- Теплота вибуху 5,73 Мдж/кг.
- Фугасність 480 мл.

☑ Тротиловий еквівалент 1,6.

7.3. Технологія отримання гексогену

На теперішній час реалізовано декілька технологій отримання гексогену. Нижче будуть розглянуті 2 з них: у нітратній кислоті й у оцетовому ангидриді.

7.3.1. Нітрування у нітратній кислоті

Процес проводять в апаратах періодичної дії, використовуючи для нітролізу уротропіну нітратну кислоту високої концентрації (99 % HNO_3).

Схема технологічного процесу отримання гексогену наведена на рис. 7.1.

Після закінчення нітрації вміст нітратора спускають у буферний апарат поз. 3, з якого нітромаса послідовно проходить апаратами поз. 4, 5, 6, 7 і 8, де уротропін повністю донітрується. В буферних апаратах із третього до восьмого підтримується температура 15–20 °С.

Далі нітромаса з буферного апарата 8 йде для стабілізації в два окисники (основний поз. 9 і буферний поз.10), куди одночасно подається вода для розбавлення. В окисниках підтримується температура 70–80 °С.

Потім суспензія гексогену у відпрацьованій кислоті перетікає в охолоджувач 11 і послідовно проходить ще через три охолоджувачі 12, 13, 14. У перших трьох охолоджувачах відбувається природне охолодження, в четвертому нітромаса охолоджується водою до 20 °С.

З охолоджувача 14 нітромасу спускають на барабанний фільтр (або центрифугу) 15, відпрацьовану кислоту спускають у приймач 16, а гексоген промивають два-три рази холодною водою, потім змивають водою в змішувач 17.

У перемішувачі гексоген розмішують із водою та суспензію відцентровим насосом качають в автоклави 18 (тиск в автоклавах 2,5–3 атм), розміщені в іншій будівлі, де нагрівають до 130–140 °С і за цієї температури витримують 4–5 годин.

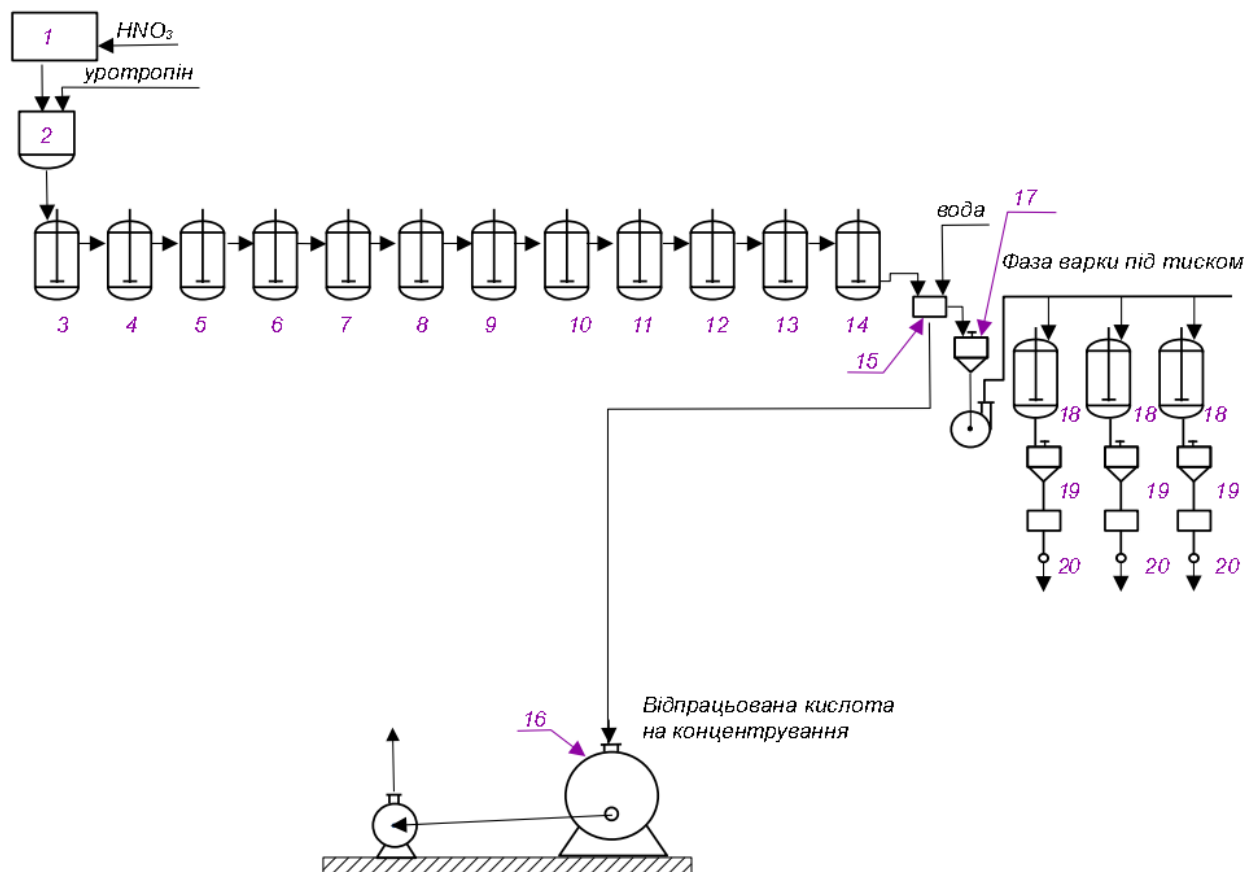


Рисунок 7.1– Схема отримання гексогену нітруванням в нітратній кислоті:
 1 – бак для охолодження нітратної кислоти; 2 – форнітатор; 3–8 – буферні апарати для донітрування; 9 і 10 – апарати для окислення; 11–14 – апарати для охолодження; 15 – центрифуга; 16 – приймач; 17 – перемішувач; 18 – автоклави; 19 – апарат для флегматизації; 20 – фільтр-воронки

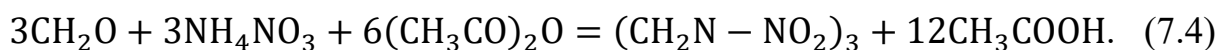
Після закінчення варіння в автоклаві масу охолоджують до 100 °С і спускають в апарати для флегматизації 19, де розміщений розплавлений штучний віск, підфарбований барвником. Віск беруть із розрахунку вмісту його в гексогені 5 %. Після зливу суспензії гексогену до воску масу різко охолоджують до 20 °С впродовж 30 хв і спускають на фільтр-воронки 20, де гексоген віджимають упродовж двох годин до 10 % вологості. Віджатий від вологи гексоген вивантажують і спрямовують на сушку у сушильних шафах при 50-60°С і пакування.

7.3.2 Нітрування в оцтовому ангідриді

Іншим способом отримання гексогену є нітрування у середовищі оцтового ангідриду. До теперішнього часу відомо декілька різновидів цього способу:

- безпосереднє нітрування концентрованою HNO_3 у оцтовому ангідриді,
- нітрування у присутності нітрату амонію
- нітрування у присутності трифториду бору

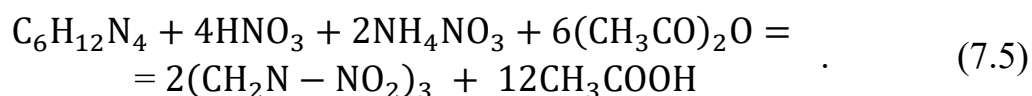
Найбільший інтерес має другий процес. У 1940 р. Росс і Шислер виявили, що під час реакції формальдегіду та нітрату амонію з оцтовим ангідридом утворюється гексоген:



Проведення цієї реакції не вимагає застосування уротропіну та значних кількостей нітратної кислоти. За новим методом використовується оцтовий ангідрид, який була можливість виробляти в значній кількості.

Бахман показав, що реакція Росса може бути об'єднана з нітролізною реакцією для забезпечення кращих виходів. Оскільки початкові продукти реакції Росса – формальдегід і нітрат амонію – утворюються як відхід нітролізної реакції, то додаткове додавання в нітромасу нітратної кислоти та оцтового ангідриду повинно було привести до утворення ще однієї молекули гексогену. Це підтвердилося дослідями.

Рівняння комбінованого процесу, запропонованого Бахманом, може бути подане так:

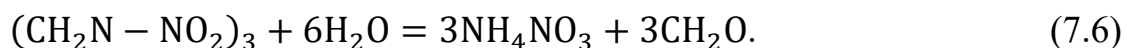


Технологічний процес отримання гексогену за способом Бахмана – Росса полягає у наступному.

1. Готують розчини уротропіну в крижаній оцтовій кислоті та нітрату амонію в 97%-й нітратній кислоті.

2. Розчини нагрівають до 40 °С, одночасно нагрівають і оцтовий ангідрид до 60 °С.
3. Приготовлені розчини повільно зливають в оцтовий ангідрид. Злив компонентів виконують за температури 70–75 °С.
4. Після закінчення процесу зливу суміш витримують 15–20 хвилин за тієї самої температури, а потім у нітромасу підливають 640 молей нагрітої до 40 °С води.
5. Після розмішування масу подають на фільтрацію.
6. Отриманий гексоген фільтрують на барабанному вакуум-фільтрі, промивають, висушують у вакуум--сушарній шафі при 60°С і перекристалізують з ацетону або флегматизують.
7. Регенерацію оцтової кислоти виконують додаванням до відпрацьованої кислоти сульфатної кислоти у два прийоми. Першу порцію підливають у кількості 5–10 % від маси відпрацьованої кислоти, потім вміст нагрівають до 100°С. Другу порцію підливають кількістю 15–40 %. Суміш піддають дистиляції за 120–140°С з метою відгону оцтової кислоти. Рекомендується заздалегідь відпрацьовану кислоту обробляти аміаком, щоб зменшити вміст HNO_3 до 1 %. Запропоновано отриману нітромасу розбавляти водою при 90-100°С і після відділення гексогену піддавати дистиляції для відгону оцтової кислоти.

Роль сульфатної кислоти полягає у гідролізі гексогену, що залишається після фільтрації, оскільки при кип'ятінні з розведеною сульфатною кислотою перебігає реакція:



Гексоген, що отриманий у середовищі оцтового ангідриду, містить як домішку, до 10% октогену. Ця домішка знижує температуру плавлення гексогену і видаляється шляхом кристалізації з ацетону.

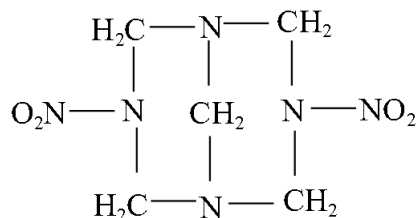
7. 4. Способи отримання октогену

Октоген і гексоген отримують з одних і тих самих компонентів: уротропіну, нітратної кислоти, нітрату амонію, оцтового ангідриду та оцтової кислоти, але відмінності в результатах досягають зміною співвідношення компонентів, порядком їх змішування та температурними умовами синтезу.

Нітроліз уротропіну в жорстких умовах (підвищена температура, велика кількість оцтового ангідриду) призводить до утворення в основному шестичленного циклічного полінітраміну – гексогену. Такі умови виконуються під час оцтово-ангідридного способу, якщо розчини уротропіну в оцтовій кислоті та нітраті амонію в нітратній кислоті підливають до оцтового ангідриду. В більш м'яких умовах, коли оцтовий ангідрид і розчин нітрату амонію в нітратній кислоті підливають до розчину уротропіну в оцтовій кислоті, утворюється восьмичленний циклічний полінітрамін – октоген із незначними домішками гексогену. Під час синтезу октогену використовують приблизно втричі меншу кількість оцтового ангідриду, ніж під час синтезу гексогену.

Температурні умови та середовище, в якому синтезують октоген зазвичай призводять до утворення його α -модифікації. Тому технологічний процес отримання октогену містить стадію рекристалізації α -модифікації в β -модифікацію.

Проміжним продуктом нітролізу уротропіну до октогену є динітропентаметилентетрамін (ДПТ) (7.III):

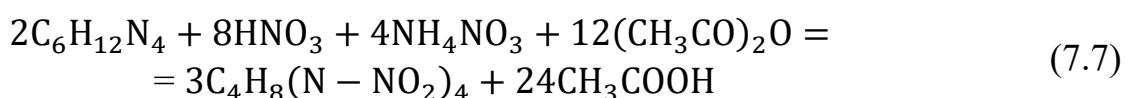


(7.III)

Значною мірою вихід ДПТ визначає вихід октогену. Ця сполука може бути отриманий не лише з уротропіну, що розширює можливості синтезу октогену. Запропоновані два варіанти синтезу октогену:

- ☑ прями́й синтез з уротропіну в одну стадію;
- ☑ синтез з уротропіну в дві стадії з виділенням продукту першої стадії (ДПТ).

Синтез октогену з уротропіну в одну стадію. Октоген отримують додаванням до розчину уротропіну (0,5 моля) в оцтовій кислоті за 50–55 °С одночасно з двох крапельних воронок розчину нітрату амонію (1 моль) у 99%-й нітратній кислоті (так званий *тринітрат амонію*) та оцтового ангідриду (3,5 моля) так, щоб спочатку утворювався незначний надлишок тринітрату амонію. Вихід октогену становить 40 %, якщо за реакцією з одного моля уротропіну утворюється 1,5 моля октогену:



і 60 % – за умови отримання 1-го моля октогену з 1-го моля уротропіну.

Синтез октогену в дві стадії з виділенням проміжного продукту ДПТ.

На першій стадії процесу синтезують ДПТ, що є по суті проміжним продуктом і під час одностадійного синтезу. ДПТ є білою кристалічною речовиною, температура плавлення 205– 206 °С із розкладанням, густина 1,63 г/см³. ДПТ погано розчиняється у воді та в більшості органічних розчинниках. Його можна перекристалізувати з ацетону, етилацетату, нітрометану, діоксану та оцтового ангідриду. В оцтовій кислоті ДПТ добре розчиняється.

Уперше ДПТ був виділений шляхом нейтралізації лужним ацетоном відпрацьованої кислоти з виробництва гексогену. ДПТ був синтезований за такою методикою: в тригорлу колбу або алюмінієвий реактор об'ємом 500 см³, обладнану мішалкою та термометром, поміщають нітратну кислоту (133 г або 2,1 моля концентрації 99,6 %) і за 20– 25 °С (охолодження водою з льодом) вносять із постійною швидкістю за допомогою шнека-живильника уротропін (14,0 г; 0,1 моля) впродовж 12–15 хв.

Під час проведення реакції в скляному апараті для безпечності процесу краще замість уротропіну використати його динітрат із відповідним зменшенням кількості нітратної кислоти. Отриману суспензію витримують під час перемішування 5– 15 хв, виливають в 1 кг льоду та фільтрують. У холодний

фільтрат під час перемішування та охолодження додають 15–20 % аміаку. Під час досягнення в розчині $\text{pH} = 5,6$ повільно утворюється осад ДПТ. Після досягнення $\text{pH} = 6,5$ масу витримують 10–15 хв і осад фільтрують. У фільтрат для забезпечення закономірності осадження додатково дають аміак до отримання середовища $\text{pH} = 7$. Вихід ДПТ із температурою плавлення 177–179 °С досягає 12 % (2,6 г) із розрахунку одного моля на моль уротропіну.

ДПТ можна отримати діючи на нітрат уротропіну сульфатною кислотою. Для цього в реактор із 90%-ю сульфатною кислотою додають динітрат уротропіну за 8–15 °С і через 45 хв витриману масу виливають на лід і фільтрують. Фільтрат нейтралізують 28%-м розчином аміаку до $\text{pH} = 5,6$ –6,5 і отримують ДПТ із виходом 31 % від теоретичного. Відомі методи отримання ДПТ з інших початкових речовин.

Отримання ДПТ із динітрату уротропіну та оцтового ангідриду. Суміш оцтового ангідриду (20 молів) і динітрату уротропіну (5 молів) перемішується впродовж двох-трьох днів. Через декілька годин початкове підвищення температури припиняється та починається її падіння. Осад фільтрують і промивають водою з виділенням чистого 224 г ДПТ, з температурою плавлення 205–206 °С. Фільтрат виливають у 10%-ву оцтову кислоту й отримують додатково 109 г ДПТ із температурою плавлення 187–200 °С. Загальний вихід становить 30,6 % від теоретичного.

Утворення ДПТ наведено у рівнянні (7.9). ДПТ отримують також шляхом одночасного та пропорційного дозування розчину уротропіну (1 моль) в оцтовій кислоті (3,1 моля) і розчину нітратної кислоти (2 молів) в оцтовому ангідриді (2,6 моля) в невелику кількість оцтової кислоти. Час змішування компонентів 30 хвилин. Температура від 25°С до 30°С. Вихід ДПТ становить 45–48 %.

Аналогічним чином, але з великою кількістю оцтової кислоти (23,2 моля) і оцтового ангідриду (4,35 моля) з одночасним додаванням нітрату амонію (1,5 моля), був отриманий ДПТ змішуванням компонентів за 44°С впродовж 15 хв. Ці зміни дозволили збільшити вихід ДПТ до 65 %.

За третім способом до суспензії ДПТ (0,046 моля) в оцтовому ангідриді (0,394 моля) за 65–70 °С упродовж 15 хвилин підливають розчин нітрату амонію (0,138 моля) в концентрованій нітратній кислоті (0,319 моля), витримують 20 хвилин за 65 °С і 10 хвилин за 25°С, потім виливають на лід, фільтрують осад, кип'ятять із 70%-ю нітратною кислотою (203 мл) до припинення виділення бурих парів. Продукт фільтрують, промивають і висушують. Вихід октогену становить 50 % із температурою плавлення 267–268 °С.

7.5. Техніка безпеки при виробництві гексогену і октогену

Крім правил техніки безпеки, загальних для виробництва всіх вибухових речовин, виробництво гексогену, як одного з найнебезпечніших ВР, вимагає дотримання спеціальних додаткових заходів безпеки. Підвищена небезпека гексогену порівняно з тротилом пов'язана з його вищою чутливістю до механічних і теплових впливів, а також - вищою токсичністю. Усі майстерні виробництва гексогену є вибухонебезпечними і пожежонебезпечними, окрім майстерні підготовки уротропіну, яка є небезпечною тільки в пожежному відношенні.

У виробництві гексогену наявні такі фізіологічно-небезпечні речовини, що надають шкідливу дію на організм працівників:

Пил уротропіну — чинить подразнювальну дію на дихальну систему. Захист — респіратор.

- ☑ Пил гексогену — чинить токсичний вплив на організм. Симптоми гострого отруєння: вражає центральну нервову систему, головним чином головний мозок; спричиняє порушення кровообігу та недокрів'я. Засоби захисту: респіратор, фільтрувальний протигаз.
- ☑ Оксиди нітрогену, становлять серйозну небезпеку для здоров'я людини, причому токсикологічний ефект впливу NOx на людину приблизно в десять разів вищий, ніж у монооксиду вуглецю CO. Невеликі концентрації оксидів нітрогену в атмосфері призводять до поступового отруєння організму, причому якихось засобів, що нейтралізують його, немає. Вони

впливають на слизові оболонки очей і носа (за концентрацій у повітрі понад 0,0013% NO_x діють як гострий подразник слизових оболонок), а також на нервову і серцево-судинну системи людини, кровотворні органи і печінку. Оксиди нітрогену, взаємодіючи з парами води в повітрі, утворюють нітрітну (HNO_2) та нітратну кислоти, які руйнують легеневу тканину, спричиняючи хронічні захворювання, а за концентрацій 0,004-0,008 % можуть спричинити набряк легень. Засоби захисту: фільтрувальний або ізолюючий протигаз, очки, гумові рукавички.

- Оцтовий ангидрид** - сильний подразник; він чинить роз'їдаючу дію на слизову оболонку очей, зазвичай з уповільненим ефектом. Попадання його в очі супроводжується сльозотечею, кон'юнктивітом і набряком рогівки. Вдихання парів може спричинити подразнення носоглотки і верхніх дихальних шляхів, з відчуттям печіння, кашлем і задишкою; тривалий вплив може призвести до набряку легенів. Ковтання викликає болі, нудоту і блювоту. Тривалий контакт зі шкірою може стати причиною дерматиту. Засоби захисту: захисний одяг, очки, рукавички, протигаз.

Будинки, в яких отримують гексоген, та апаратура, в якій проходить технологічний процес, мають бути забезпечені відповідними пристроями, що забезпечують безпеку роботи.

Як правило, виробництво гексогену здійснюється в низці невеликих будівель. Усі будівлі обваловані і з'єднані одна з одною спеціальними коридорами, відкритими з боків.

Будівлі мають блискавковідводи, а апаратура - спеціальні пристосування для зняття статичної електрики (заземлення). Ця вимога є спільною для усіх виробництв ВР. Тому підприємство ВР завжди можна узнати за наявністю великої кількості високих ажурних металевих веж блискавковідводів.

При роботі в цеху повинні бути повністю виключені удари металу по металу. Затверділий продукт очищають тільки дерев'яними пристосуваннями. Очищення проводиться дуже ретельно і контролюється технологом. Технолог

після закінчення очищення повинен перевірити за допомогою випалу агрегати, що підлягають нагріванню або ремонту шляхом зварювання. З цією метою застосовують невеликий сталевий притулок для однієї людини зі щілинами для очей і отворами для рук. Пальник має рукоятку довжиною 1,8 м.

Основним заходом щодо запобігання пожежам і особливо вибухам у виробництві гексогену є суворе дотримання технологічного режиму.

У нітролізному процесі на стадії нітрування протікають екзотермічні реакції, які навіть за відносно невеликого порушення технологічного режиму призводять до викиду реакційної маси або спалаху. На цій стадії застосовують концентровану нітратну кислоту, зіткнення якої з органічними речовинами за відсутності перемішування легко спричиняє бурхливу реакцію і займання. Можливе загоряння уротропіну в завантажувальній лійці чи шнековому живильнику під дією парів або бризок нітратної кислоти. Тому обов'язковим є ретельне спостереження за станом цих частин апарата та їх періодичне чищення.

Слід мати на увазі, що аварія в процесі стабілізації відпрацьованої кислоти може відбуватися не тільки за надто високої, а й за надто низької температури реакції. За низької температури (40-45°C) процес окиснення відбувається значно повільніше. У результаті у нітромасі накопичуються неокислені сполуки. Це може спричинити спонтанне підвищення температури та розвиток бурхливої реакції з викидом нітромаси.

Такий самий вплив чинить на процес окислення ступінь розведення нітромаси водою. Тому необхідно ретельно контролювати процес отримання гексогену та октогену на всіх стадіях, насамперед, за рахунок широкого впровадження безпечного і надійного автоматичного контролю.

Під час виробництва гексогену й октогену з використанням оцтового ангідриду необхідно мати на увазі таке. Оцтовий ангідрид і оцтова кислота при змішуванні з нітратною кислотою або розчином нітрату амонію в нітратній кислоті за певних співвідношеннях можуть утворюватися вибухонебезпечні суміші. При змішуванні 1 мас. ч. оцтового ангідриду з 2 мас. ч. нітратної кислоти

утворюється суміш з нульовим кисневим індексом. Чим більше нітратної кислоти в суміші, тим суміш буде небезпечнішою. Суміші, в яких на 1 ч нітратної кислоти припадає не менше 20 мас. ч. оцтового ангідриду, вважаються вибухобезпечними.

Щоб уникнути можливості зіткнення нітратної кислоти з органічними компонентами і загрози створення вибухонебезпечних сумішей, використовуються такі заходи безпеки:

- Сховища нітратної кислоти і розчину нітрату амонію в нітратній кислоті мають бути змонтовані в окремому приміщенні, ізольованому від приміщень, де зберігаються оцтова кислота, оцтовий ангідрид і відпрацьовані кислоти.
- Транспортування оцтового ангідриду та оцтової кислоти, нітратної кислоти та розчину нітрату амонію в нітратній кислоті має бути роздільним, щоб унеможливити випадкове змішання цих компонентів, що може призвести до пожеж і вибухів.
- У будівлях, де проводиться виробничий процес, мірники і дозатори потрібно розташовувати так, щоб реакційноздатні компоненти не могли зіткнутися поза реактором.
- У період зупинки без звільнення апаратів необхідно виключити можливість потрапляння нітратної кислоти або розчину нітрату амонію в нітратній кислоті в апарати внаслідок несправності запірної арматури або нещільного її перекриття.

Таким чином, виробництво гексогену й октогену вимагає ретельного виконання жорстких мір техніки безпеки з боку робітників, а також широкого впровадження автоматичного дистанційного керування, створення максимально безлюдних технологій у небезпечних зонах за рахунок механізації, використання промислових роботів і засобів автоматичності.

Висновки з лекції

1. Безпосереднє нітрування за атомом нітрогену аліфатичних амінів неможливо за рахунок утворення солі з HNO_3 . Тому для утворення

зв'язку використовується нітроліз - *ipso*-заміщення з витісненням алкільних замісників при атомі нітрогену. Зокрема при нітруванні уротропіну відбувається витіснення молекули формальдегіду і утворення зв'язку N-NO₂

2. Гексоген і октоген, найважливіші ВР зі зв'язками N-NO₂, є більш потужними й більш небезпечними ВР у порівнянні з тротилом з точки зорк не тільки вибухонебезпечності, але й токсичності. Їх виробництво вимагає суворого виконання не тільки загальних, але й спеціальних вимог безпеки.
3. Відомо декілька технологій виробництва гексогену, зокрема нітруванням концентрованою нітратною кислотою як розчиннику і нітратною кислотою у оцтовому ангідриді у присутності нітрату амонію.
4. При нітруванні в оцтовому ангідриді утворюється суміш гексогенк і октогену. Керуючи умовами, процес можна спрямувати або в сторону переважного утворення гексогену або октогену.

Перелік нових термінів і понять, розкритих в лекції

N-нітрування

Проба Абея

Нітроліз

Реакція Росса-Бахмана

Контрольні питання

1. У чому полягають особливості взаємодії уротропіну з нітратною кислотою різної концентрації?
2. Що утворюється на першій стадії при взаємодії уротропіну з нітратною кислотою?
3. Що являє собою реакція нітролізу?
4. Як впливає концентрація й кількість (модуль) нітратної кислоти на вихід гексогену?

5. Яка домішка у нітратній кислоті негативно впливає на вихід гексогену? Яка реакція при цьому перебігає?
6. Як на вихід гексогену впливає температура? Якою є оптимальна температура синтезу?
7. Написати структурні формули гексогену і октогену.
8. Чим небезпечні гексоген і октоген при роботі з ними (окрім вибухонебезпечності)?
9. Як реалізується технологічний процес нітролізу уротропіну?
10. Чим флегматизують гексоген? Як проводять стадію флегматизації?
11. У чому полягає сутність реакції Бахмана-Росса?
12. Які стадії містить технологічний процес отримання гексогену за способом Бахмана-Росса?
13. Чим відрізняються умови синтезу гексогену й октогену?
14. Яку додаткову стадію у порівнянні з гексогеном містить технологія октогену?
15. Що є проміжним продуктом нітролізу уротропіну до октогену?
16. У чому полягає одно- та двостадійний синтез октогену?
17. Які спеціальні засоби безпеки використовують у виробництві гексогену?
18. Як відбувається захист обладнання від статичної електрики і блискавок?
19. Як при рем роботах в цехах виробництва та переробки ВР виключають удари металу по металу.
20. Які небезпеки існують у нітролізній майстерні?
21. Які заходи приймаються, щоб уникнути можливості зіткнення нітратної кислоти з органічними компонентами і загрози створення вибухонебезпечних сумішей?

ЗАКЛЮЧЕННЯ

В даному невеликому курсі були розглянуті далеко невичерпною мірою основи хімії та технології декількох найбільш важливих високоенергетичних сполук. Відмітимо, що процес нітрування, який покладено у основу їх технології набагато багатогранніше. Нітрування — це один з основних процесів промисловості тонкого органічного синтезу. Воно широко використовується у виробництві дуже широкої гами хімічних продуктів: полімерів (як масових, зокрема поліуретанів), так і спеціальних, зокрема тепло- термо- і радіаційностійких, широкої гами ліків різного призначення, нових матеріалів для електроніки, фотоніки, сучасних інсектицидів та ін. Замітимо, що виробництво ВР також відноситься до процесів тонкого органічного синтезу.

Нині за прибутковістю і темпами розвитку підприємства тонкого органічного синтезу займають провідні місця у світовій хімічній промисловості, випередивши такі галузі, як виробництво добрив і навіть нафтохімію. Тому володіння цим курсом відкриває для майбутніх інженерів хіміків-технологів широкий шлях і перспективи для розвитку професійної кар'єри.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

Базова література

Мала гірнича енциклопедія, в 3-х томах, тт. 1-3 / За редакцією В.С.Білецького. – Донецьк: Донбас, 2007.

Технології виробництва вибухових речовин: курс лекцій / укладачі: М. Ф. Буллер, В. А. Роботько. – Суми : Сумський державний університет, 2022. – 211 с.

Додаткова література

Agrawal, J. P. Hodgson.R.D. Organic chemistry of explosives. - Wiley, 1996. - 417 p.

Akhavan J. The Chemistry Of Explosives. 3 Edition. – RSC Publishing, 2011. - 224 p.

Badgular D. M. et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview //Journal of hazardous materials. – 2008. – Т. 151. – №. 2-3. – С. 289-305.

Cooper P. W., Kurowski S. R. Introduction to the Technology of Explosives. – John Wiley & Sons, 1997. 224 p.

Cooper P.W. Explosive Engeneering. - Wiley VCH, 1999 – 456 p.

Liu J. Nitrate esters chemistry and technology. – Singapore : Springer, 2019. – 683. p.

Meyer R., Köhler J., Homburg A. Explosives. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2002. - 220 p.

Olah G., Malhotra R., Narang S.C. Nitration. Methods And Mechanisms. Wiley-VCH, 1989. - 342 p.

Orlova E. Chemistry and technology of high explosives. - L.: Chemistry, 1983 — 688 p.

Urbanski T. Chemistry And Technology Of Explosives. – 1964. Pergamon Press Oxford - London. New York — Paris . Pwn-Polish Scientific Publishers. Warszawa, vol. 1 - 645 p.

ТЕКСТИ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни «Основи хімії та технології високоенергетичних речовин»

(для здобувачів 3 (освітньо-наукового) рівня вищої освіти спеціальності
161 – Хімічні технології та інженерія)

(Електронне видання)

Укладач:

Кондратов Сергій Олексійович

Редактор

Техн. редактор

Оригінал-макет

С.О. Кондратов

С.О. Кондратов

Підписано до друку _____

Формат 60x84¹/₁₆. Папір типограф. Гарнітура Times.

Друк офсетний. Умов. друк. арк. №. Облік. вид. арк. ____.

Тираж ____ екз. Вид. № _____. Замов. № _____. Ціна договірна.

Видавництво Східноукраїнського національного університету
імені Володимира Даля

Адреса видавництва: вул. Іоанна Павла II, 17

Тел.+38(050)218 04 78, факс (06452) 4 03 42

e-mail: vidavnictvoSNU.ua@gmail.com