

властивостей вибухових речовин. Коли вміст інертної сполуки становить більше 20,5% (Г5) та більше 20,8% (П5), спалахи не спостерігалися. При кисневому балансі близькому до нульового спостерігається найменша кількість спалахів, а при відхиленні його у позитивну (амоніт П5) або негативну (амоніт Г5) сторону, кількість спалахів збільшується і утворюються продукти неповного окислення — NO, N₂, CO, а також пальні гази H₂, CH₄. Вони є небажаними і негативно впливають на атмосферне середовище.

З наведеного вище можна зробити висновок, що наявність інертної сполуки та кисневий баланс безпосередньо впливає на кількість спалахів.

При розгляді впливу енергетичних властивостей на кількість спалахів метаноповітряної суміші спостерігалось зростання кількості спалахів при зростанні енергетичних показників (теплоти вибуху, вмісту газів, що утворились під час вибуху, та температури вибуху). У амоніті Г5 при найвищих енергетичних показниках спостерігались 11 спалахів. Ця партія була забракована.

Література

1. ГОСТ 7140-79. Вещества взрывчатые промышленные. Метод испытаний в метановоздушной смеси.
2. Дубнов Л.В., Бахаревиц Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. — М.: Недра, 1973. — 320 с.
3. Бандурин М.К., Рукин А.Г. Сборник задач по теории взрывчатых веществ. — М.: — 1959. — 187 с.
4. Руйнування гірських порід вибухом / М.Р. Шевцов, П.Я.Таранов, В.В.Левіт, О.Г. Гудзь . — Донецьк: ТОВ "Лебідь", 2003. — 555 с.
5. <http://vzryvchatka.ru/archives/34>
6. <http://www.megabomb.ru>

© Шташкевич Т.В, Галіакберова Ф.Н., Манжос Ю.В, 2009
Поступила в редакцію 23.02.2009 г.

УДК 662.2.03

Теплицька Н.С., Праздникова Т.М. (ДонНТУ)

ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЗМУ ВИРОБНИЦТВА ТРИНІТРОТОЛУОЛУ

У статті представлений хімічний аналіз технологічного процесу виробництва тринітротолуолу. Тротил отримують у результаті багатостадійного нітрування толуолу сірчано-азотною кислотною сумішшю. У процесі виробництва утворюється велика кількість побічних продуктів реакцій. В результаті зупинки виробництва ці сполуки потрапляють в резервуари, де відбуваються хімічні реакції з утворенням нових нестійких вибухових сумішей.

Ключові слова: тринітротолуол, хімічні реакції, нітрування, продукти окислення, виробництво тротилу, кристалізація, вибухова речовина.

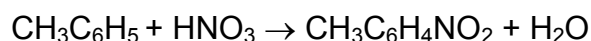
У наш час багато виробництв з випуску тринітротолуолу (ТНТ, тротилу) реконструюються, переходять на періодичний графік роботи. Частина обладнання демонтується, інша ж консервується на невизначений час. Найчастіше процес виробництва тротилу не є завершеним і супроводжується накопиченням проміжних та кінцевих продуктів реакцій. В результаті цього збільшується кількість виробничих відходів, які майже завжди зливають у

відстійники без попередньої очистки, фільтрації чи розподілу. На цей час склалася критична ситуація внаслідок нерозподілення відходів у відстійниках, в яких знаходяться суміші різних речовин. В результаті хімічної взаємодії цих речовин виникають нові вибухові сполуки.

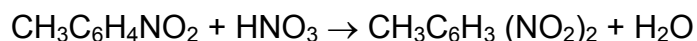
Однією з головних задач нашої роботи є вивчення хімізму процесу виробництва тротилу та процесів кристалізації з подальшою нейтралізацією залишків виробництв. Резервуари з відходами є вибухонебезпечними та погрожують екологічною катастрофою для міст, біля яких вони розташовані. Таким прикладом може бути законсервоване виробництво тротилу на Горлівському хімічному заводі, де у відстійниках зберігається велика кількість змішаних відходів: деякі з таких резервуарів містять біля 100 та 200 тон відходів. Тож необхідно зробити аналіз всіх хімічних сполук, що утворюються в процесі отримання тринітротолуолу.

Тротил одержують нітруванням толуолу, для чого є велика сировинна база толуолу й синтетичних азотної й сірчаної кислот. При нітруванні толуолу послідовно виникають в різних співвідношеннях ізомери мононітротолуолу (МНТ), динітротолуолу (ДНТ) та тринітротолуолу (ТНТ).

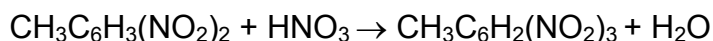
МНТ отримують нітруванням толуолу азотною кислотою чи сірко-азотною сумішшю:



ДНТ отримують нітруванням МНТ сірко-азотною кислотною сумішшю:



Тринітротолуол отримують нітруванням ДНТ сірко-азотною кислотною сумішшю:



Неочищений тротил крім нітросполук толуолу містить у невеликій кількості продукти окислювання й осмолення, а також продукти нітрування домішок толуолу.

Іноді при нітруванні ароматичних вуглеводнів можна побачити потемніння всієї маси та появу хлоп'єподібного чорно-вишневого осаду, який вважають комплексом бензолу, нітрозилсірчаної та сірчаної кислот:



Толуол в подібних умовах дає комплекс складу



Виникненню цього комплексу сприяє підвищення концентрації сірчаної кислоти, температури, зниження концентрації азотної кислоти та нітросполук. Комплекс може бути зруйнований азотною кислотою з додаванням концентрованої сірчаної кислоти. Чим вище концентрація азотної кислоти в кислій суміші, тим легше протікає цей процес.

Руйнування комплексу азотною кислотою зводиться до нітрування вуглеводню, зв'язаного у комплекс.

При нітруванні ароматичних вуглеводнів сірчано-азотною кислотною сумішшю є можливість контакту сполук, що нітруються, з відпрацьованою кислотою, тому виникає комплексна сполука.

У процесі одержання кінцевих продуктів відбувається вихід проміжних продуктів реакцій та ізомерів. Так, при виробництві ТНТ можливе одержання наступних побічних продуктів реакції: трьох ізомерів мононітротолуола (МНТ) орто-, мета- й пара- МНТ, шести ізомерів динітротолуолу (ДНТ), основними з яких є 2,4- і 2,6-ДНТ, шести ізомерів ТНТ, тетранітрометан, тринітробензол, динітробензол, тринітромоноксилол і т.д.

Основними домішками тротилу, що присутні в ньому в значних кількостях, є його несиметричні ізомери й динітротолуоли. Оскільки несиметричні ізомери тринітротолуолу, а також частина динітротолуолів утворюються з нітротолуолу, останній і є головним джерелом домішок тротилу.

Сполуки МНТ не є вибуховими речовинами. Вони можуть виконувати роль флегматизатора — речовини, що знижує чутливість вибухових речовин (ВР) до зовнішніх впливів, тому їх наявність має вплив тільки на якість ТНТ і не є загрозою для виробництва. Серед побічних продуктів реакції нітрування толуюлу найбільшу кількість складають сполуки ДНТ та несиметричні ТНТ, які являють собою ВР та внаслідок процесів кристалізації утворюють евтектичні сполуки. Їх наявність робить небезпечним виробництво та процеси, що супроводжують його реконструкцію, оскільки вони чутливі до удару, тертя та температурного впливу. Вибухові речовини зі змінною чутливістю реагують на зовнішні впливи шляхом вибухового перетворення.

Вихід продуктів нітрування звичайно складає 90–98% від теоретичного, але нерідко буває й значно нижчим, оскільки реакція нітрування супроводжується побічними процесами, головним з яких є окислення.

Реакція окислення звичайно призводить до виникнення продуктів деструкції бензольного ядра, які порівняно легко розчиняються у відпрацьованих кислотах та воді (речовини, що містять групи (COOH-, OH-), чи газоподібних продуктів повної деструкції. Так, при нітруванні толуюлу завжди виникають нітросполуки кислоти та тетранітрометан.

Продуктами окислювання в тротилі є нітрокрезолі й похідні дифенілу або стильбену. При більш активних окисних процесах, пов'язаних з окислюванням метильної групи, утворюється тринітробензойна кислота. Симетрична тринітробензойна кислота при нагріванні досить легко відщеплює CO₂ і перетворюється в тринітробензол, що відбувається головним чином при промиванні тротилу водою. Несиметричні тринітробензойні кислоти при кип'ятінні з водою гідролізуються з утворенням динітрооксибензойних кислот. У результаті окисних процесів, пов'язаних з руйнуванням бензойного ядра, при нітруванні динітротолуолу виділяються CO, CO₂, окисли азоту й утворюється тетранітрометан C(NO₂)₄, що надає тротилу запах окислів азоту. Одним з побічних продуктів окислення може бути аміак.

З газоподібним аміаком сухий тротил реагує з отриманням спочатку сполук коричневого кольору, потім — смолистих речовин. Сполуки коричневого кольору значно більш вибуховочутливі, ніж тротил, смолисті речовини не мають виражених вибухових властивостей. Достатньо енергійно тротил реагує з водним аміаком, утворюючи нестійкі та небезпечні сполуки з температурою спалаху у межах 200–230°. Виникненням небезпечних проміжних продуктів взаємодії тротилу з аміаком можна пояснити численні катастрофи з амотолами 50/50 та 60/40, що мають місце в мировій практиці зняття боєприпасів (особливо при розборі боєприпасів з допомогою водяної пари).

Заводи з виробництва тротилу в Україні (м. Горлівка та м. Рубіжне) працюють майже за однією технологічною схемою (рис.1). Різниця може бути в кількості блоків нітратор-сепаратор. В сучасних виробництвах їх кількість може

досягати тринадцяти. На окремих виробництвах нітратор та сепаратори поєднані в одному апараті — нітратори з сифонною трубкою.

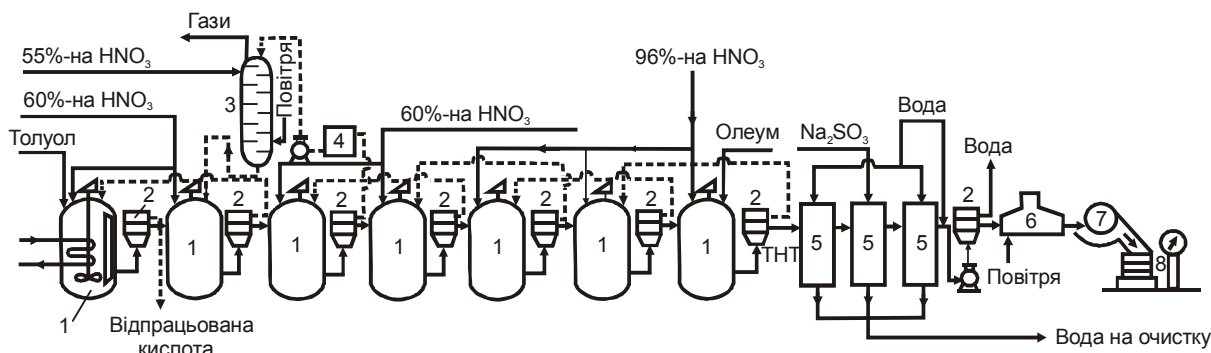


Рис.1. Технологічна схема процесу отримання тротилу. 1 — нітратори; 2 — сепаратори; 3 — змішувач; 4 — ємність для відпрацьованої кислоти; 5 — колони промивання; 6 — сушильна ванна; 7 — барабан для лускування тротилу; 8 — ваги

В наведеній схемі, нітрування толуолу до тротилу відбувається у сім стадій, кожна з яких включає нітратрацію та сепарацію. На перших двох стадіях відбувається протиточне нітрування толуолу до мононітротолуолу, на інших п'яти — утворення ди- та тринітротолуолу. В процесі відбувається рециркуляція кислоти між сепаратором та нітратором однієї стадії, що знижує кількість нітропродукту, що знаходиться в системі. Нітрування проводять олеумом, 96 та 60%-вою азотною кислотою. Відпрацьовану кислоту від нітрування другої стадії звільняють від окислів азоту продувкою повітрям, що дозволяє знизити окисні процеси та запобігає комплексоутворенню толуолу з нітрозилсірчаною кислотою на першій стадії нітрування. Завдяки цьому можна проводити протиточне нітрування толуолу до мононітротолуолу з використанням відпрацьованої кислоти з другої стадії. Вихід тротилу складає 87% від теоретичного.

Температура в апаратах автоматично підтримується постійною. При неконтрольованому підйомі температури вміст нітраторів та сепараторів автоматично скидається у відстійники.

Нітрування є екзотермічною реакцією. Для дотримання теплової рівноваги системи нітратори споряджають потужними охолоджувачами пристроями. При повільній реакції (внаслідок зниження температури чи недостатній концентрації одного з компонентів) в апараті будуть накопичуватися компоненти, які не прореагували, що може викликати швидке зростання температури, яке вже неможливо буде зупинити шляхом охолодження. На першій та на другій стадіях нітрування такий випадок може призвести до викиду нітрмаси й пожежі, а на третій стадії — навіть до вибуху. Одним із способів запобігання аварійної ситуації є злив нітрмас у резервуари.

Через те, що етапами виробництва тротилу є нітрування, промивання водою та сульфитне очищення, в результаті припинення технологічного процесу може відбутися змішання сульфитної води (маткового розчину) і промивної кислої води. Внаслідок цього протікає реакція, кінцевим продуктом якої є нітродіазотолуолсульфокислота, нестійка до температурних впливів і дуже чутлива до удару, тому утворення її небезпечно й небажано. Але виключити з виробництва сульфит натрію недоцільно. Способи очистки тротила-сирця базуються на переводі домішків шляхом дії на них різних реагентів в сполуки, що розчиняються в воді. Таким реагентом є і сульфит натрію, який широко використовується останні 50 років.

Крім того, при виробництві тротилу шкідливо впливають на організм людини окисли азоту (у перерахуванні на NO_2) та пари азотної кислоти — на кров і протоплазму (ПДК 5мг/м^3); пари толуолу — на кров, органи дихання, нервові клітини (ПДК 50мг/м^3); пил тротилу (ПДК 1мг/м^3). А у відстійниках ці норми ПДК перевищують у десятки разів.

Таким чином, з вищевикладеного випливає необхідність детального вивчення процесів кристалізації самого ТНТ і його сумішей з побічними продуктами можливих реакцій. Для усунення небезпечної ситуації, що склалася на заводах, де виробляють тротил, необхідно провести відбір проб у відстійниках, визначити наявність вибухонебезпечних компонентів, основні вибухові характеристики сполук, що утворюються під час зберігання відходів, серед яких обов'язково перевірити їх чутливість до механічних та теплових впливів, провести дослідження їх хімічної стійкості.

На даному етапі було проведено навчання керуючого персоналу, перед якими поставлена задача контролю процесів утилізації відходів виробництва тротилу. А при аналізі ситуації, що склалася, дослідили весь комплекс можливих сполук, які утворюються, складений план наступних дій.

Література

1. Андреев К.К., Беляев А.Ф. Теория взрывчатых веществ. — М.: Оборонгиз, 1960 — 596 с.
2. Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. — Л.: Химия, 1981. — 311 с.
3. Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. 2-е изд. — Л.: Химия, 1973. — 688 с.

© Теплицька Н.С., Праздниковна Т.М., 2009
Поступила в редакцію 23.02.2009 г.

УДК 504

Чайка Л.В. (ДонНТУ), **Тарковська М.В.** (Держуправління охорони навколишнього природного середовища в Донецькій області)

АВТОТРАНСПОРТ — ОДНА З ПРИЧИН ЗАБРУДНЕННЯ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ МІСТ

В роботі показано, що одним із основних джерел забруднення у великих містах, особливо індустріально напружених, стає автотранспорт. Зроблено аналіз негативного впливу компонентів викидів від двигунів автомобілів, паливом для яких є бензини, не тільки для здоров'я людини, але й на все складові довкілля. На прикладі однієї з АЗС міста Донецька розраховано потужність окремих, найбільш токсичних, компонентів викидів.

Ключові слова: автотранспорт, містоЮ транспортна мережа, атмосферне повітря, картерні гази, викиди.

Забруднення повітря — одна з екологічних причин сучасної цивілізації. Екстенсивний характер розвитку виробничих сил суспільства зумовив інтенсивність та масштабність негативного антропогенного впливу на природне середовище. Викиди, що вміщують оксиди сірки і азоту, призводять до кислотних дощів. Використання вугілля, як пального, збільшує емісію парникових газів. У теперішній час щорічні викиди забруднювачів антропогенного походження в атмосферу в ряді випадків можна зіставити з їх