

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Гаджиева Гаруна Гамзатовича «Пожаровзрывоопасность некоторых органических соединений с эксплозифорными группами», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности «05.17.07 - химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

Актуальность темы диссертационной работы. Многие твердые органические соединения, применяющиеся в химической и смежных отраслях промышленности, содержат в своей структуре эксплозифорные группы, которые повышают их пожаровзрывоопасность. Поэтому комплексное исследование таких соединений является важным для обеспечения безопасности производств.

Целью диссертационной работы являлось определение термической устойчивости, физико-химических и пожаровзрывоопасных свойств некоторых новых органических соединений, в том числе соединений с эксплозифорными группами.

Структура диссертационной работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы (82 наименования) и приложения. Общий объем работы изложен на 167 страницах, включая 28 таблиц, 50 рисунков и девять приложений на 41 странице.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены характеристики исследуемых веществ, а также проведен литературный обзор по вопросам термического разложения твердых органических веществ, пожаровзрывоопасности пылей, метода критических давлений для определения чувствительности к удару, а также

методов определения энтальпий образования и сгорания органических соединений. На основании литературного обзора сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** проведено исследование термического разложения изучаемых веществ методами ДТА и ДСК. Вещества, у которых наблюдались резкие экзотермические пики при нагревании в атмосфере воздуха, исследовались также и в токе азота. В конце главы приведены кинетические параметры начальной стадии термического распада Na-НДФД и п-динитрозобензола, определенные с использованием метода Киссинджера.

В **третьей главе** приводятся стандартные показатели пожаровзрывоопасности соединений, определенные экспериментальными и расчетными методами. Также здесь приведен расчет энтальпий образования и теплот сгорания исследуемых соединений. С помощью программ REAL и SD (Shock and Detonation) проведен расчет температуры вспышки для веществ, склонных к взрывчатому превращению. Определена чувствительность к удару методом критических давлений, а также способность к горению в атмосфере азота в приборе постоянного давления.

Четвертая глава посвящена обсуждению результатов исследования пожаровзрывоопасности веществ; проведен анализ методов расчета энтальпий образования и теплот сгорания.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают основное содержание диссертации. По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 4 работы в журналах из Перечня ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук.

Научная новизна диссертационной работы. В работе впервые определены показатели пожаровзрывоопасности исследованных веществ, а также изучено поведение веществ при нагревании методами ДТА (в атмосфере воздуха и азота) и ДСК.

Впервые определены кинетические параметры начальной стадии термического разложения п-динитрозобензола и Na-НДФД, и высказано предположение о механизме первичного акта термораспада.

Показано, что рассчитанные значения тепловыделения при взрыве п-динитрозобензола, НДФД и Na-НДФД сопоставимы с тепловыделением при взрыве пикрата аммония и дымного пороха.

Показано, что для расчета значений температур вспышки п-динитрозобензола и Na-НДФД, взрывчатые свойства которых выражены слабо, применимы закономерности классической теории теплового взрыва.

Впервые определено, что п-динитрозобензол, НДФД и Na-НДФД горят в приборе постоянного давления в атмосфере азота.

С использованием метода критических давлений показано, что п-динитрозобензол, НДФД и Na-НДФД чувствительны к механическому удару.

На основании проведенных экспериментов установлено, что п-динитрозобензол, НДФД и Na-НДФД являются веществами, склонными к взрывчатому превращению.

Впервые найден предел флегматизирующего действия (минимальная флегматизирующая концентрация) инертных элементов N и O в структуре вещества с общей формулой $C_aH_bN_cO_d$ на воспламенение аэрозвесей органических соединений.

Ранее апробированными расчетными методами получены значения энтальпий образования и теплот сгорания для исследованных соединений.

Практическая значимость работы. Данные по пожаровзрывоопасности веществ внесены в технологические регламенты и ТУ (технические условия) производства исследованных фармацевтических препаратов на опытном заводе МНПО «НИОПИК» и предприятиях ООО «ИФОХИМ», используются для установления и уточнения категорий промышленных зданий по пожаровзрывоопасности, категорий взрывоопасности технологических объектов, для создания безопасных режимов работы оборудования на стадиях получения и сушки.

Достоверность результатов работы и научная обоснованность выводов обеспечивается применением современных методик проведения экспериментальных исследований, согласованностью результатов исследований и апробацией на научных конференциях.

По диссертации имеются следующие замечания:

1. В тексте диссертации допускается представление данных в размерности СГС (без перевода в систему СИ). Например: г/см^3 или ккал/моль .
2. Ссылки на источники информации 2 и 52 идентичны. Также допущены многочисленные пунктуационные опечатки.
3. В основных разделах литературного обзора (глава 1) не приводится анализ и сравнение представляемой информации, отсутствуют выводы. Беглый анализ собранных сведений, приводимый в разделе 1.6, не достаточен для убедительного обоснования выбора изучаемых веществ, а также методов экспериментальных и аналитических исследований.
4. В ссылках иногда отдаётся предпочтение не первоисточнику, а свежим работам, использовавшим ранее полученные данные и разработанные когда-то методики. Например, приводимые требования к определению показателей пожаровзрывоопасности присутствуют также в действующем ГОСТ 12.1.044. Или упоминаемый на стр. 19 подход к оценке кинетических характеристик процесса в диссертации Карачинского С.В., по-видимому, восходит к работам под руководством Мержанова А.Г., в которых

обязательно используется закон Аррениуса. Справедливость действия последнего для радикально-цепных превращений убедительно доказана классической теорией теплового взрыва.

5. К стр. 23 диссертации. Создатели эмпирических зависимостей могут привязывать свои интерполяции к любому удобному для них параметру. В узком диапазоне изменения характеристик получаемые формулы будут описывать экспериментальные данные с допустимой погрешностью. При ознакомлении с литературным обзором ожидаешь от автора не констатацию и возведения на пьедестал чужих результатов, а более детального анализа и, возможно, критики. Например, установление влияния теплоты испарения на величину нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР) целесообразно сопровождать рассуждениями об особенностях исследуемого явления. Испарение порошков фармацевтического назначения происходило в результате теплового воздействия фронта пламени загоревшихся от источника зажигания частиц. При этом становится интересным сопоставление величин теплоты сгорания и теплового эффекта от испарения. Влияние теплоты сгорания может оказаться столь же существенным, если не превалирующим.

6. При описании результатов, полученных методами ДТА и ДСК, не приводится обоснование выбора использованных в работе скоростей нагрева. Известно, что повышенные скорости нагрева образца в этих экспериментах могут приводить к «проскакиванию» начала потери массы и тепловых эффектов. В дальнейшем автор использует при обсуждении результатов значения температур начала отмечаемых явлений. Снижение скорости нагрева, например, может сблизить температуры начала убыли массы и начала экзотермического разложения, представленные в табл. 4.1.

7. Отсутствует предварительное пояснение выбора диапазона нагрева образцов большинства исследуемых веществ лишь до 500 °С. При этом не регистрируются основные термоэффекты, связанные с разрушением

ароматических циклов и т. п. В дальнейшем становится ясно, что это связано с повышенной испаряемостью веществ при термических испытаниях.

8. На стр. 38 представлено заявление, которое делает целесообразным пояснение автора об отличиях процессов термоокисления и термораспада.

9. К стр. 63. Используемый в диссертации способ оценки параметров кинетики рекомендован для процессов с закономерностями, соответствующими реакциям первого порядка. Автором не представлены материалы с попыткой оценки порядка реакций исследуемых процессов. Такая оценка могла бы быть выполнена с использованием полученных кривых потери массы образцов.

10. Отсутствует обоснование выбора способа оценки суммарной энергии активации изучаемых процессов. Не выполнено сравнение с результатами, получаемыми иначе.

11. К стр. 75. Представляется неправомерным сравнение наблюдаемых при термических испытаниях явлений со вспышкой. Согласно ГОСТ 12.1.044 вспышка соответствует условию невозможности поддержания горения при удалении источника зажигания (но при сохранении в тигле исходного вещества). Наблюдаемые явления характеризуются полным исчезновением (спонтанным испарением, возгонкой) исходных компонентов.

12. К стр. 91. Следует уточнить, что критическое значение критерия Семёнова (для процессов со слабым теплообменом с окружающей средой) обратно пропорционально величине e . T^* при этом соответствует критической температуре теплового взрыва (самовоспламенения). Близкое расположение температур вспышки и T^* для результатов оценки диссертанта объясняется адиабатичностью условий теплообмена в теории Н.Н. Семёнова. В результате получаемые значения T^* оказываются существенно заниженными.

13. Использование в расчётной формуле для определения критической температуры процесса половины величины теплоты сгорания

представляется более правомерным, чем полного значения $\Delta H_{\text{сг}}$. При температурах, соответствующих вспышке исследуемых веществ, реальное тепловыделение может быть ещё ниже (первые стадии превращения исходных веществ).

14. На стр. 113 атомы N и O несправедливо характеризуются как «инертные элементы». По-видимому, целесообразно вести речь о соответствующем влиянии функциональных групп, включающих N и O.

Сделанные замечания не влияют на впечатление от рассматриваемой диссертации, как о законченной работе, выполненной на современном научно-техническом уровне.

Соответствие паспорту специальности. Диссертация Гаджиева Гаруна Гамзатовича «Пожаровзрывоопасность некоторых органических соединений с explosиформными группами», соответствует паспорту специальности научных работников «05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» в части:

11. Научные основы и закономерности физико-химической технологии и синтеза специальных продуктов. Новые технологии производства специальных продуктов.

Заключение

Диссертация Гаджиева Гаруна Гамзатовича «Пожаровзрывоопасность некоторых органических соединений с explosиформными группами» является завершенным научным исследованием, выполненным автором самостоятельно на высоком научном уровне. Научные положения и выводы, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

Диссертация Гаджиева Гаруна Гамзатовича соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Гаджиев Гарун

Гамзатович заслуживает присуждения степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Начальник отдела нефтепродуктов
Федерального государственного бюджетного
учреждения «Научно-исследовательский
институт проблем хранения Федерального
агентства по государственным резервам»,

доктор технических наук, доцент

28.08.2017 г.



И.А. Корольченко

Подпись Корольченко Игоря Александровича
заверяю

Учёный секретарь ФГБУ НИИПХ Росрезерва,

кандидат технических наук



Е.В. Шалыгина

Почтовый адрес: 111033, Россия, г. Москва, Волочаевская ул., д. 40, корп. 1;
ФГБУ «Научно-исследовательский институт проблем хранения
Федерального агентства по государственным резервам»;
Корольченко И.А.: тел. +7(495) 362 88 61; e-mail: pozhkor@mail.ru