

На правах рукописи



Гаджиев Гарун Гамзатович

**ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ С ЭКСПЛОЗИФОРНЫМИ ГРУППАМИ**

05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева на кафедре техносферной безопасности

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Васин Алексей Яковлевич,
профессор кафедры техносферной безопасности
РХТУ имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент,
Корольченко Игорь Александрович,
ФГБУ «Научно-исследовательский институт
проблем хранения Федерального агентства по
государственным резервам», начальник отдела
нефтепродуктов

доктор технических наук, старший научный
сотрудник,
Полетаев Николай Львович,
ФГБУ ВНИИПО МЧС России, ведущий
научный сотрудник отдела 3.4

Ведущая организация: Московский политехнический университет

Защита диссертации состоится 12 сентября 2017 года в 12:00 часов на заседании диссертационного совета Д.212.204.08 при РХТУ им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047, Москва, Миусская пл., д. 9 в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева <http://diss.muctr.ru/author/199/>.

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д.212.204.08



Вержичинская С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность диссертационной работы

Многие твердые органические соединения, широко используемые в химической и смежных отраслях промышленности, содержат в своей структуре эксплозифорные группы ($-N=N-$, $-NO_2$, $-NO$, $-O-O-$), которые повышают взрывоопасность соединений. В критических условиях (нагрев, источник инициирования воспламенения, трение, удар) такие соединения могут вести себя как взрывчатые вещества или промежуточные продукты их производства. Это, например, ароматические нитро- и нитрозосоединения, ароматические азо- и диазосоединения, пероксидные и гидропероксидные соединения, используемые для производства лекарственных средств, красителей, растворителей, взрывчатых веществ, ракетных топлив, фумигантов и многих других соединений.

В данном исследовании в рамках Стратегии развития медицинской и фармацевтической промышленности до 2025 года (Распоряжение правительства РФ от 28 декабря 2012 года № 2580-р) были изучены вещества, полученные из ООО «ИФОХИМ», ФГУП «ГНЦ НИОПИК» и НИИ Фармакологии РАМН, а именно 5-амино-2,3-дигидрофталазин-1,4-дион (люминол), 5-нитро-2,3-дигидрофталазин-1,4-дион (НДФД), его натриевая соль (Na-НДФД), 1,4-динитрозобензол, п-нитроанизол, N-метил-п-анизидин, хлорамбуцил, лимфотест, миристамед, ноопепт и гранулят ноопепта. Практически все вещества являются лекарственными препаратами и промежуточными продуктами их синтеза. Четыре соединения имеют в своей структуре эксплозифорные группы, такие как $-NO_2$ и $-NO$.

Определение пожаровзрывоопасных характеристик данных соединений представляет большое практическое значение.

Цель и задачи исследования

Цель работы состоит в определении термической устойчивости, физико-химических и пожаровзрывоопасных свойств некоторых новых органических соединений, в том числе соединений с эксплозифорными группами.

Для достижения этой цели были поставлены и решены следующие задачи:

- определить пожаровзрывоопасные свойства изучаемых соединений с использованием стандартных экспериментальных и расчетных методов;

- исследовать поведение веществ при их нагревании с помощью дифференциально-термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК);
- исследовать кинетику и механизм разложения веществ, склонных к взрывчатому превращению;
- вещества, содержащие в своей структуре эксплозифорные группы, испытать на чувствительность к удару, а также оценить их способность к взрывчатому превращению;
- определить скорость горения веществ, склонных к взрывчатому превращению, в приборе постоянного давления (ППД);
- выявить закономерности влияния инертных элементов N и O в структуре органических соединений на значения нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР) их аэровзвесей;
- расчётными методами определить энтальпии образования и теплоты сгорания исследуемых соединений.

Научная новизна

В данной работе впервые определены показатели пожаровзрывоопасности для 10 веществ в состоянии аэрогеля и аэрозоля, а также изучено поведение веществ при нагревании методами ДТА (в атмосфере воздуха и азота) и ДСК. Для 9 веществ установлены значения температуры начала экзотермического разложения ($t_{н.экз.р.}$).

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 теплот взрыва п-динитрозобензола, НДФД и Na-НДФД сопоставимы с теплотами взрыва 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 ППД 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 инертных элементов N и O в структуре вещества с общей формулой $C_aH_bN_cO_d$ на воспламенение аэрозвесей органических соединений.

Расчетными методами получены значения энтальпий образования (ΔH_f°) и теплот сгорания (ΔH_{cr}°) для исследованных соединений.

Практическое значение

Результаты экспериментального и расчетного определения показателей пожаровзрывоопасности органических веществ переданы в ООО «ИФОХИМ», ФГУП «ГНЦ НИОПИК» и НИИ Фармакологии РАМН.

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.

На защиту выносятся следующие положения:

Результаты расчета и экспериментальных исследований пожаровзрывоопасных свойств 11 соединений. Результаты исследований веществ методами ДТА и ДСК.

Рассчитанные с помощью программ REAL и SD параметры взрыва 3 веществ.

Результаты экспериментальных исследований кинетики и механизма термического разложения Na-НДФД и п-динитрозобензола. Расчет температуры вспышки данных соединений. Результаты исследований скорости горения веществ, склонных к взрывчатому превращению в ППД.

Результаты исследований чувствительности к удару веществ, склонных к взрывчатому превращению.

Установленное влияние инертных элементов N и O в структуре вещества на НКПР взрывов органических соединений.

Расчет значений энтальпий образования и теплот сгорания 11 веществ, исследованных в данной работе с использованием компьютерной программы ChemBioOffice, ChemSketch и расчетных методов.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: Международная научно-практическая конференция и школа молодых ученых и студентов «Образование и наука для устойчивого развития», Москва, РХТУ, 2012, 2013, 2014, 2015; 16th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, University of Pardubice, April 10-12, 2013; Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии, Москва, РХТУ, 2014, 2015, 2016; Всероссийская научно-техническая конференция, посвященная 80-летию основания Инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д.И.Менделеева, 18-20 ноября 2015г.

Публикации и личный вклад автора

По материалам диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 8 в журналах и сборниках научных трудов, индексируемых в РИНЦ, из которых 4 работы опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ. Все исследования в диссертационной работе выполнены лично автором и при его участии.

Структура и объем 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Глава 1. Литературный обзор содержит обзор литературы по теме диссертации. В первом разделе представлены характеристики исследуемых веществ. Показано, что сведения по их термическому распаду и пожароопасности крайне ограничены и не

достаточны для создания безопасных условий синтеза и переработки данных соединений, особенно учитывая то, что четыре соединения содержат в своей структуре взрывоопасные группы. В разделе, посвященном термическому разложению аэрогелей органических веществ, в основном, приведены данные по термическому распаду нитросоединений, полученные различными методами, в том числе, методами ДТА и ДСК, широко применяемыми в исследованиях пожарной опасности. В разделе, посвященном описанию пожаровзрывоопасности аэрозолей органических веществ, обсуждены сведения о влиянии термической стойкости, химического строения и природы функциональных групп и заместителей в структуре веществ на их пожаровзрывоопасность. В разделе 1.4 описываются методы критических давлений и критических энергий для определения чувствительности к удару веществ. В следующем разделе описываются расчетные методы определения энтальпий образования и сгорания органических соединений. На основании выполненного обзора сформулированы цель и задачи настоящей работы.

Глава 2 посвящена изучению термического разложения исследуемых веществ методами ДТА и ДСК. Глава завершается определением кинетических параметров термического распада Na-НДФД и п-динитрозобензола с использованием метода Киссинджера.

Как следует из ДТА и ДСК, нагревание исследованных веществ сопровождается различными процессами.

На рис. 1 представлены типичные дериватограммы, характеризующие процесс экзотермического разложения, на который практически не оказывает никакого влияния кислород воздуха. Об этом свидетельствуют экзотермические пики в атмосфере азота, аналогичные пикам в атмосфере воздуха. К веществам с подобным поведением можно отнести НДФД и Na-НДФД, которые содержат в своей структуре нитрогруппу. При этом стоит отметить, что экзотермические пики характеризуются повышенной интенсивностью и большими тепловыми эффектами (более 2600 кДж/кг). А разложение Na-НДФД сопровождается еще и звуковым эффектом (хлопком).

Экзотермические пики п-динитрозобензола и хлорамбуцила связаны с процессами термораспада, которым сопутствуют процессы термоокисления. Этот

вывод сделан по виду ДТА кривых, снятых в атмосферах воздуха и азота: экзотермический пик в атмосфере азота присутствует, но интенсивность его заметно ниже, чем в атмосфере воздуха (рис. 2). Так же стоит отметить, что интенсивность пика п-динитрозобензола намного выше интенсивности пика хлорамбуцила и нагрев п-динитрозобензола в атмосфере воздуха сопровождается хлопком.

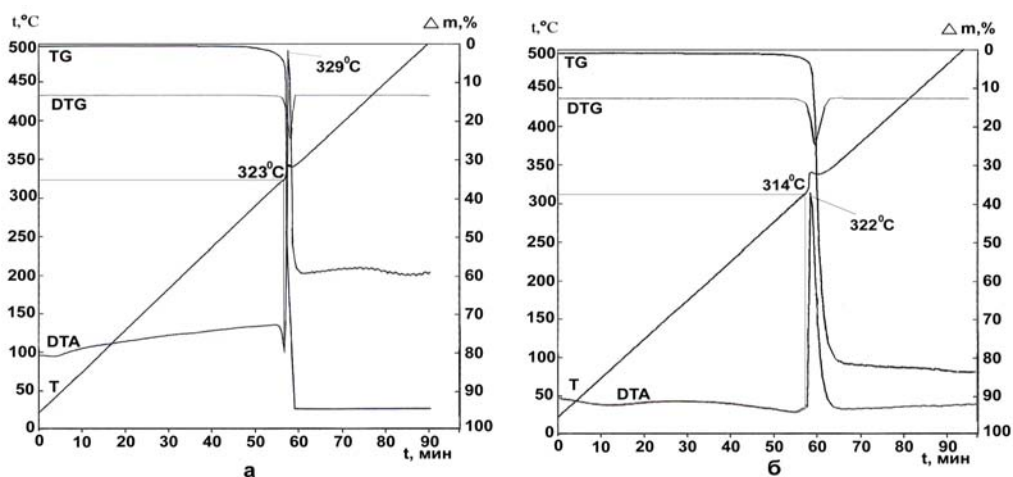


Рис. 1. Дериватограммы НДФД, скорость нагрева 5 °С/мин: а) атмосфера воздуха; б) атмосфера азота

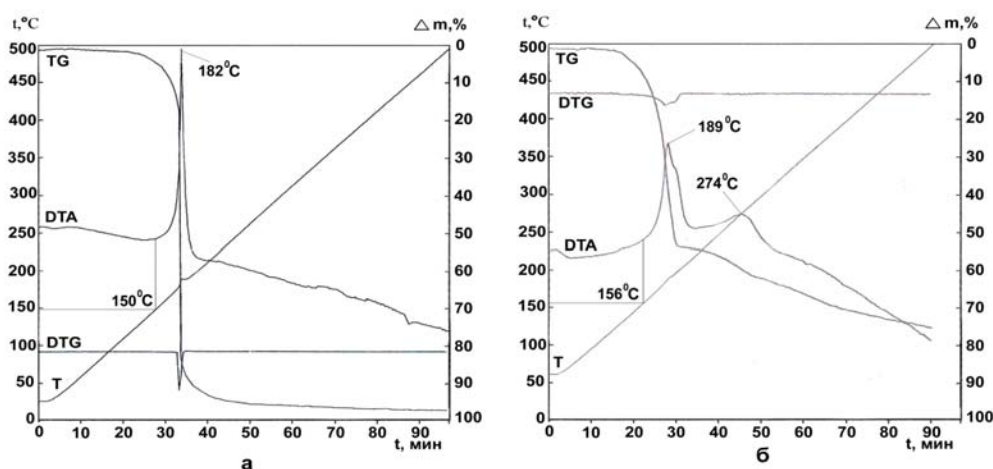


Рис. 2. Дериватограммы п-динитрозобензола, скорость нагрева 5 °С/мин: а) атмосфера воздуха; б) атмосфера азота

Для люминола на воздухе в основном характерны процессы термоокисления (300 - 400 °С), о чем свидетельствует отсутствие следов разложения до 425 °С в атмосфере азота. Исследования N-метил-п-анизидина и п-нитроанизола показали, что для них основным процессом при нагревании является испарение. п-Нитроанизол исследовался также в закрытом тигле: отсутствие экзотермических пиков до 260

градусов говорит о том, что п-нитроанизол является термически стабильным до данной температуры.

В разделе 2.5 по данным кривых ДТА методом Киссинджера определены параметры уравнения Аррениуса первичного акта термического распада Na-НДФД и п-динитрозобензола ($E_a = 182,6$ кДж/моль и $E_a = 196$ кДж/моль соответственно). Эти значения сопоставимы с кинетическими параметрами термолиза других ароматических нитро- и нитрозосоединений, представленными в литературе. Сделан вывод, что начальной стадией распада может быть либо гомолитический разрыв связи C-N, либо молекулярные реакции с участием нитро- и нитрозогрупп.

Глава 3. Исследование пожаровзрывоопасных характеристик изучаемых соединений.

Раздел 3.1 посвящен определению показателей пожаровзрывоопасности на стандартных установках по методике ГОСТ 12.1.044 (температура тления ($t_{тл}$), воспламенения ($t_{вос}$), самовоспламенения ($t_{сам}$), нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР), группа горючести), а также вычислению значений максимального избыточного давления взрыва (P_{max}) и максимальной скорости нарастания давления при взрыве (dP/dt) с использованием методик расчета, рекомендованных ВНИИПО. Полученные показатели пожаровзрывоопасности представлены в таблице 1.

Обращает на себя внимание то, что вещества с эксплозифорными группами, имеющие резкие экзотермические пики на дериватограммах в атмосфере азота и воздуха и тепловые эффекты более 1000 кДж/кг (НДФД и п-динитрозобензол) обладают близкими значениями температур воспламенения и самовоспламенения, тогда как у большинства органических соединений эта разница составляет 100 – 200 °С. Вещества с подобным поведением можно охарактеризовать как склонные к взрывчатому превращению.

При определении значений температур воспламенения и самовоспламенения Na-НДФД пламени не наблюдалось, а была только ослепительная вспышка, сопровождаемая хлопком. Такое поведение характерно для многих взрывчатых веществ (ВВ), а подобный параметр носит название температуры вспышки.

Показатели пожаровзрывоопасности исследуемых веществ

№	Вещество	аэрогель				аэрозоль			
		$t_{н.экз.р}, ^\circ\text{C}$	$t_{вос}, ^\circ\text{C}$	$t_{сам}, ^\circ\text{C}$	$t_{тл}, ^\circ\text{C}$	Группа горючести	$P_{max}^*, \text{кПа}$	$(dP/dt)^*, \text{МПа/с}$	НКПР, г/м^3
1	Люминол	300	470	нет до 650	390	Горючее, средней воспламеняемости	613,4	46,0	нет до 500
2	НДФД	323	320	320	-	Горючее	681,9	51,1	160
3	Na-НДФД	335	$t_{всп}^{**} = 360 ^\circ\text{C}$		-	Горючее, легко-воспламеняемое	696,3	52,2	100
4	п-динитрозо-бензол	150	165	175	-	Горючее, легко-воспламеняемое	673	50,5	57
5	п-нитроанизол	-	155	465	-	Горючее	664,4	49,8	30
6	N-метил-п-анизидин	-	125	435	-	Горючее	596,6	44,7	24*
7	Хлорамбуцил	233	290	450	-	Горючее, средней воспламеняемости	581,6	43,6	80
8	Лимфотест	285	295	445	330	- -	-	-	нет до 500
9	Миристамед	272	235	325	-	- -	587,6	44,1	65
10	Ноопепт	343	295	420	-	- -	591,6	44,4	119
11	Гранулят ноопепта	217	245	465	-	- -	599,4	44,9	149

* – параметры пожаровзрывоопасности аэрозвесей веществ, полученные расчетными методами;

** – параметр, характерный для взрывчатого превращения

Температура начала интенсивного экзотермического разложения веществ ($t_{н.экз.р}$) указана для скорости нагрева $5 ^\circ\text{C/мин}$.

Исключение составляют хлорамбуцил ($10 ^\circ\text{C/мин}$), ноопепт и его гранулят ($20 ^\circ\text{C/мин}$).

В разделе 3.2 представлен расчет энтальпий образования и теплот сгорания исследуемых соединений. Расчет энтальпий образования в газообразной фазе проводился методами аддитивных связей, Бенсона, Андерсона-Байера-Ватсона, AM1, MNDO, MNDO-d, PM3, PM5. Из всех значений, полученных для каждого вещества, были отобраны наиболее близкие и рассчитаны их средние значения. Для нахождения энтальпий образования в конденсированном состоянии из энтальпий образования в газообразной фазе вычитались энтальпии фазовых переходов, рассчитанные по формулам Трутона и Бретшнайдера, а также с помощью программы ACDLab ChemSketch.

Расчет высших энтальпий сгорания проводился двумя методами: по закону Гесса и методом Коновалова-Хандрика. Результаты расчета по двум методам имеют хорошую сходимость, а погрешность расчета в среднем составила 1,8 %.

Раздел 3.3 посвящен определению параметров взрыва с помощью программ REAL и SD (Shock and Detonation). Целью расчета по программам REAL и SD было получение значений теплот взрыва п-динитрозобензола, НДФД и Na-НДФД. При расчете по программе REAL задавалось два состояния конечных продуктов взрыва (температура продуктов взрыва 1500 К и 298 К). Расчет теплот взрыва по программе SD проводился при разных плотностях. Результаты расчета представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты расчета теплоты взрыва веществ по программам REAL и SD

Вещество	Брутто-формула	$\Delta H_{f, 298 \text{ тв.ф.}}$ кДж/кг	Теплота взрыва, кДж/кг (ρ_0 , г/см ³)				
			REAL		SD		
			1 г/см ³		1,65	1,5	1
			1500 К	298 К	г/см ³	г/см ³	г/см ³
п-динитрозо-бензол	C ₆ H ₄ N ₂ O ₂	255.1	3118	3792	3774	3736	3394
НДФД	C ₈ H ₅ N ₃ O ₄	-1052.5	2520	3287	3287	3250	2915
Na-НДФД	C ₈ H ₄ N ₃ O ₄ Na	-1728.4	2727	3271	2985	2949	2659

Как видно из таблицы 2, увеличение плотности веществ приводит к увеличению теплоты взрыва, что согласуется с литературными данными. Для анализа полученных теплот взрыва следует пользоваться расчетными данными при плотности 1,65 г/см³, которая близка к истинной. Теплота взрыва гремучей ртути составляет 1,7

МДж/кг, дымного пороха – 2,9 МДж/кг, а пикрата аммония – 3,36 МДж/кг. Эти данные говорят о том, что теплоты взрыва исследованных соединений имеют довольно высокие значения, сопоставимые с теплотами взрыва некоторых ВВ.

Раздел 3.4 посвящен расчету температуры вспышки п-динитрозобензола и Na-НДФД. Оценку температуры вспышки, проводили по формуле, являющейся следствием решения задачи о тепловом взрыве при конвективном теплообмене с окружающей средой, рассмотрение которой является неотъемлемой частью теории горения и взрыва:

$$T_* = \frac{E}{R \ln \frac{e V d B E Q}{S Nu \kappa R T_*^2 c_v}},$$

где: T_* – температура вспышки, К; E – энергия активации, кал/моль; R – универсальная газовая постоянная (1,98); e – основание натуральных логарифмов (критическое значение критерия Н.Н. Семенова); d – диаметр сферического сосуда, см; V – объем сосуда, в котором происходит вспышка (форма сосуда принята сферической), см³; B – предэкспоненциальный множитель, $Q = 0.5 \cdot Q_v$ теплота реакции распада (половина теплоты взрыва при постоянном объеме), кал/г; S – поверхность охлаждения сосуда, см²; Nu – критерий Нуссельта, κ – коэффициент температуропроводности, см²/с; c_v – теплоемкость при постоянном объеме, кал/(г·К)

Сравнение экспериментальных температур начала интенсивного экзотермического разложения п-динитрозобензола и Na-НДФД полученных методом ДТА при скорости нагрева 5 °С/мин (150 и 335 °С соответственно) с полученными расчетным путем температурами вспышки (142 и 326 °С соответственно) показывает, что погрешность расчета температуры вспышки составляет в среднем 4 %.

На примере представленных соединений показано, что для расчета температуры вспышки веществ, склонных к взрывчатому превращению, применимы закономерности классической теории теплового взрыва. Хорошая сходимость значений температур вспышки, полученных расчетным и экспериментальным методами косвенно указывает на достоверность определенных методом Киссинджера кинетических параметров, в связи с тем, что они оказывают основное влияние на расчетное значение температуры вспышки.

В разделе 3.5 представлены результаты исследования НДФД, Na-НДФД и п-динитрозобензола на чувствительность к удару методом критических давлений. Полученные критические параметры представлены в таблице 3.

Таблица 3

Критические параметры инициирования исследованных веществ

№	Вещество	$\sigma_{пр}$, МПа	$P_{кр}$, ГПа	$h_{кр}$, мм
1	Na-НДФД	121	0,64	0,45
2	НДФД	81	0,55	0,34
3	п-динитрозобензол	93	1,09	0,18

Для всех трех веществ удары сопровождались звуковыми эффектами, иногда достаточно сильными, появлением запаха, а также вспышками света, зафиксированными фотодиодом. В результате осмотра контактных поверхностей роликов после удара, установлено, что наибольшее почернение, выгорание и выброс вещества из-под роликов характерны для Na-НДФД и п-динитрозобензола. В результате взрыва НДФД оставалась часть не изменившего цвет вещества с небольшой долей почернения. В связи с этим можно предположить, что в результате удара наиболее интенсивно разлагаются Na-НДФД и п-динитрозобензол, что повышает опасность данных соединений, по сравнению с НДФД.

В разделе 3.6 представлены результаты исследования скорости горения НДФД, Na-НДФД и п-динитрозобензола в ППД. Заряды готовили методом глухого прессования при давлении 300 МПа. Диаметр заряда составлял 7 мм. Горение происходило в атмосфере азота. Определялось минимальное давление в ППД, при котором происходило горение зарядов, а также скорости горения при давлении 9,4 МПа. Результаты экспериментов представлены в таблице 4.

Таблица 4

Скорости горения исследованных веществ определенные в ППД

Вещество	Скорость горения (9,4 МПа), мм/с	Примечание
НДФД	1,6	не воспламеняется ниже 4,5 МПа
Na-НДФД	4,0	не воспламеняется ниже 7,5 МПа
п-динитрозобензол	3,8	не воспламеняется ниже 2,5 МПа

Из таблицы 4 видно, что Na-НДФД имеет наибольшую скорость горения, но минимальное давление, при котором горение возможно у него самое большое.

Глава 4. Обсуждение результатов.

В разделе 4.1 обсуждаются результаты исследования аэрогелей веществ. В таблице 5 представлены основные характеристики пожароопасности исследованных веществ, полученные методами ДТА, ДСК, а также на установке ОТП: температура начала интенсивной убыли массы ($t_{н.уб.}$), температура начала экзотермического разложения ($t_{н.экз.р.}$), температура максимума экзотермического пика ($t_{макс.экз.р.}$), $t_{вос}$ и $t_{сам}$.

Для большинства соединений обнаружена связь между $t_{н.уб.}$ и $t_{вос}$. Процессы, которые протекают при этом, различны и зависят от физико-химических характеристик соединений. Это могут быть процессы испарения (п-нитроанизол, N-метил-п-анизидин, миристамед, ноопепт) и процессы разложения с выделением горючих продуктов (люминол, НДФД, Na-НДФД, п-динитрозобензол, лимфотест, гранулят ноопепта).

Таблица 5

Характеристики пожароопасности исследуемых веществ, полученные методами ДТА и ДСК (скорости нагрева 5 °С/мин), а также на установке ОТП

№	Вещество	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{н.уб.}, ^\circ\text{C}$	$t_{н.экз.р.}, ^\circ\text{C}$	$t_{макс.экз.р.}, ^\circ\text{C}$	$t_{вос}, ^\circ\text{C}$	$t_{сам}, ^\circ\text{C}$
1	Люминол	-	295	300	320, 387	470	нет
2	НДФД	315	318	323	329	320	320
3	Na-НДФД	-	335	335	360	$t_{всп}: 360$	
4	п-динитрозобензол	-	145	150	182	165	175
5	п-нитроанизол	54	140	-	-	155	465
6	N-метил-п-анизидин	21	120	-	-	125	435
7	Хлорамбуцил*	67	220	233	260	290	450
8	Лимфотест	-	285	285	300	295	445
9	Миристамед	95	151	272	323, 357, 475	235	325
10	Ноопепт**	97	278	343	374, 573	295	420
11	Гранулят ноопепта**	200	217	217	560	245	465

* - данные дериватограммы при скорости нагрева 10 °С/мин

** - данные термограмм при скоростях нагрева 20 °С/мин

В разделе 4.2 анализируется пожаровзрывоопасность аэрозолей исследованных веществ. Так же проведено исследование влияния инертных элементов N и O в составе веществ на величину НКПР: были проанализированы 117 органических соединений с общей формулой $C_aH_bO_cN_d$. Показано что, содержание инертных элементов N и O до 52 масс. % практически не влияет на величину НКПР, а при содержании от 52,1 до 74,6 масс. % имеется область неустойчивого влияния инертных элементов на процесс горения пылей, когда некоторые вещества в этой области способны воспламеняться, а некоторые нет.

Выводы.

1. С применением стандартных методик исследования определены параметры пожаровзрывоопасности аэрогелей и аэрозвесей 11 порошкообразных веществ. Показано, что все вещества являются горючими, а многие их пылевоздушные смеси – взрывопожароопасными. При помощи программы ChemBio3D и различных расчетных методов получены энтальпии образования и теплоты сгорания исследуемых соединений.
2. Установлено, что инертные элементы N и O в структуре вещества с общей формулой $C_aH_bN_cO_d$ с содержанием до 52 масс. % практически не влияют на величину НКПР. При наличии N и O от 52 до 75 масс. % наблюдается область неустойчивого влияния инертных элементов на процесс горения пылей, когда некоторые вещества в этой области способны воспламеняться, а некоторые нет.
3. Определены температуры начала интенсивной термической убыли массы, температуры начала экзотермического разложения и величины тепловых эффектов. Показано, что для неплавких и тугоплавких веществ (люминол, НДФД, Na-НДФД, п-динитрозобензол, лимфотест, гранулят ноопепта) пожароопасность связана с их термостойкостью, а для веществ с температурой плавления ниже 100°C (п-нитроанизол, N-метил-п-анизидин, миристамед, ноопепт) – с процессами испарения.
4. Рассчитанные по программам Real и SD (Shock and Detonation) значения теплот взрыва п-динитрозобензола, НДФД и Na-НДФД сопоставимы с теплотами взрыва пикрата аммония и дымного пороха. Показано, что для расчета значений температур вспышки п-динитрозобензола и Na-НДФД, для которых взрывчатые свойства выражены слабо, применимы закономерности классической теории теплового взрыва.

5. Методом Киссинджера определены кинетические параметры начальной стадии термического разложения Na-НДФД и п-динитрозобензола ($E_a = 182,6$ кДж/моль, $\lg A = 11,8$ и $E_a = 196$ кДж/моль, $\lg A = 20,1$, соответственно), сопоставимые с кинетическими параметрами термолиза других ароматических нитро- и нитрозосоединений, распад которых может проходить в виде гомолитического разрыва связей C-N, или молекулярных реакций с участием нитро- или нитрозогрупп.

6. С использованием метода критических давлений показано, что п-динитрозобензол, НДФД и Na-НДФД чувствительны к удару. По данным наблюдений, можно предположить, что в результате удара наиболее интенсивно разлагаются Na-НДФД и п-динитрозобензол, что повышает опасность данных соединений, по сравнению с НДФД.

7. С использованием прибора постоянного давления определены скорости горения Na-НДФД, НДФД и п-динитрозобензола. Возможность горения зарядов этих веществ в атмосфере азота подтверждает наличие у них взрывчатых свойств.

8. На основании проведенных экспериментов показано, что из 4 веществ, содержащих эксплозифорные группы, 3 вещества (п-динитрозобензол, НДФД и Na-НДФД) являются склонными к взрывчатому превращению, при этом Na-НДФД по характеру разложения приближается к взрывчатым веществам.

9. Результаты исследований внесены в технологические регламенты и ТУ 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.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи в журналах, включенных в список ВАК РФ

1. Васин А.Я., Аносова Е.Б., Маринина Л.К., Гаджиев Г.Г. Пожаровзрывоопасность новых фармацевтических препаратов и полупродуктов их синтеза // Химическая промышленность сегодня, 2012, № 5, с. 47-55.

2. Васин А.Я., Маринина Л.К., Гаджиев Г.Г., Голубева В.А. Изучение влияния галогенов на взрывоопасность органических соединений // Вектор науки Тольяттинского государственного университета, 2013, № 3(25), с. 46-48.
3. Аносова Е.Б., Васин А.Я., Ляшенко С.М., Маринина Л.К., Гаджиев Г.Г. Термическая устойчивость и пожаровзрывоопасность продуктов и полупродуктов синтеза лекарственных препаратов // Пожарная опасность, 2016. № 1, с 163-168.
4. Васин А.Я., Гаджиев Г.Г., Райкова В.М., Аносова Е.Б., Шушпанов А. О взрывоопасности некоторых органических соединений с explosiforными группами // Химическая промышленность сегодня, 2016, № 12, с. 50-55.

Статьи в сборниках научных трудов, индексируемых в РИНЦ

5. Гаджиев Г.Г., Васин А.Я., Аносова Е.Б. Влияние explosifорных группировок на пожаровзрывоопасность органических соединений // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том 28, № 2 (151). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014, с. 53-56.
6. Васин А.Я., Гаджиев Г.Г., Маринина Л.К. Влияние различных функциональных заместителей и групп на взрывоопасность пылей лекарственных препаратов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том 29, № 8 (167). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015, с. 39-41.
7. Васин А.Я., Маринина Л.К., Аносова Е.Б., Гаджиев Г.Г. Пожаровзрывоопасность некоторых новых лекарственных препаратов и их полупродуктов // Успехи в специальной химии и химической технологии: труды Всероссийской н/т конференции, посвященной 80-летию ИХТ ф-та РХТУ им. Д.И. Менделеева: - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, ДеЛи плюс, 18-20 ноября 2015, с. 354-357.
8. Гаджиев Г.Г., Васин А.Я., Матвеев А.А. Чувствительность к удару люминола, его нитропроизводных и парадинитрозобензола // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXX, № 8. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016, с. 21-24.

В прочих изданиях

9. Гаджиев Г.Г., Сергунина Ю.С., Васин А.Я., Аносова Е.Б. Пожаровзрывоопасность 1,4-динитрозобензола // Материалы международной н/п конференции и школы

- молодых ученых «Образование и наука для устойчивого развития». – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012, Ч. 4, с. 12-16.
10. Васин А.Я., Гаджиев Г.Г., Козак Г.Д., Голубева В.А. Пожаровзрывоопасность НДФД и его производных // 16th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, University of Pardubice, April 10-12, 2013, p.109.
 11. Гаджиев Г.Г., Голубева В.А., Васин А.Я. Пожаровзрывоопасность некоторых фталазиндионовых соединений // Материалы международной н/п конференции и школы молодых ученых «Образование и наука для устойчивого развития». – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013, Ч. 3, с. 8-13.
 12. Гаджиев Г.Г., Алексанян Г.В., Васин А.Я. Пожаровзрывоопасность п-нитроанизола и N-метил-п-анизидина // Материалы международной н/п конференции и школы молодых ученых «Образование и наука для устойчивого развития». Секция: Безопасность жизнедеятельности и устойчивое развитие. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014, с. 20-23.
 13. Гаджиев Г.Г., Алексанян Г.В., Васин А.Я. Пожаровзрывоопасность нового лекарственного препарата хлорамбуцила // Материалы международной н/п конференции и школы молодых ученых «Образование и наука для устойчивого развития». Секция: Безопасность жизнедеятельности и устойчивое развитие. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014, с. 18-20.
 14. Гаджиев Г.Г., Васин А.Я., Аносова Е.Б., Петрова М.Б. Изучение термической устойчивости и пожаровзрывоопасности веществ с энергонасыщенными заместителями // Материалы международной н/п конференции молодых ученых по проблемам техносферной безопасности в рамках 1-й всероссийской Недели охраны труда: - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 13-14 апреля 2015, с. 25-29.
 15. Васин А.Я., Гаджиев Г.Г., Маринина Л.К. Влияние различных функциональных заместителей и групп в структуре вещества на величину нижнего концентрационного предела распространения пламени органических пылей // Материалы международной н/п конференции молодых ученых по проблемам техносферной безопасности в рамках 1-й всероссийской Недели охраны труда: - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 13-14 апреля 2015, с. 29-31.

Заказ № _____ Объем 1 п.л. Тираж 100 экз.

Издательский центр