

*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 взрывоопасные группы ( $-N=N-$ ,  $-NO_2$ ,  $-NO$ ,  $-O-O-$ ), которые повышают взрывоопасность соединений. В критических условиях (нагрев, источник иницирования 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 взрывоопасные 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 взрывоопасными 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 ( $\Delta H^{\circ}_f$ ) и теплот сгорания ( $\Delta H^{\circ}_{сг}$ ) 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; 16<sup>th</sup> 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.

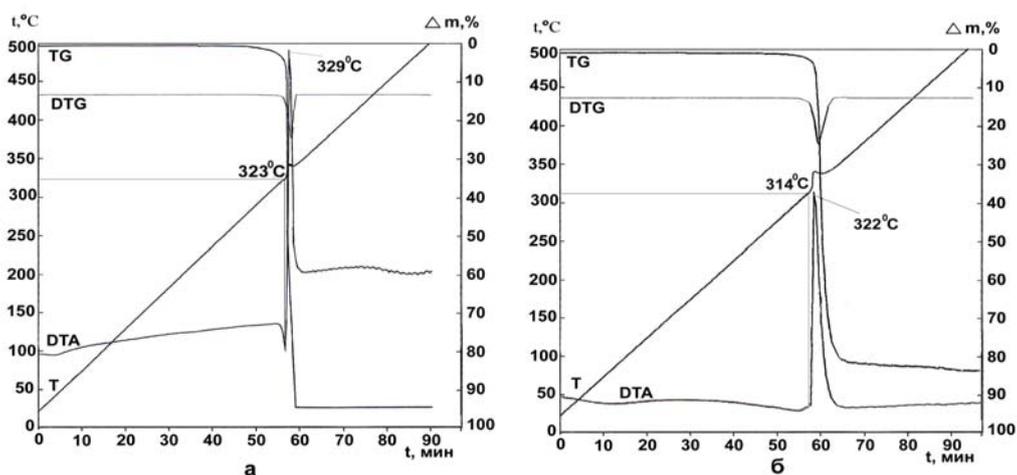


Рис. 1. Дериватограммы НДФД, скорость нагрева 5 °С/мин: а) атмосфера воздуха; б) атмосфера азота

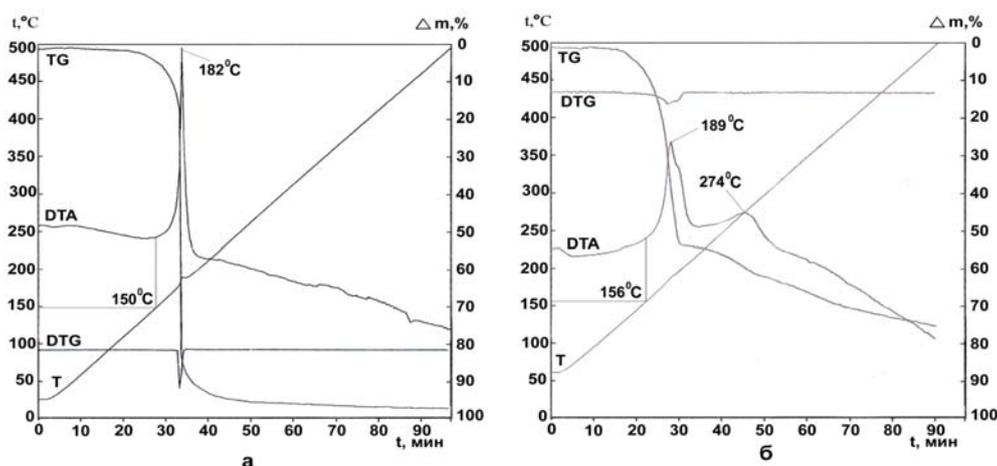


Рис. 2. Дериватограммы п-динитрозобензола, скорость нагрева 5 °С/мин: а) атмосфера воздуха; б) атмосфера азота

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 explosifорными 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	аэрозоль				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, $\text{г/м}^3$
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 ( $\rho_0$ , г/см <sup>3</sup> )				
			REAL		SD		
			1 г/см <sup>3</sup>		1,65	1,5	1
			1500 К	298 К	г/см <sup>3</sup>	г/см <sup>3</sup>	г/см <sup>3</sup>
п-динитрозо-бензол	<chem>C6H4N2O2</chem>	255.1	3118	3792	3774	3736	3394
НДФД	<chem>C8H5N3O4</chem>	-1052.5	2520	3287	3287	3250	2915
Na-НДФД	<chem>C8H4N3O4Na</chem>	-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/см<sup>3</sup>, 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), см<sup>3</sup>;  $B$  – предэкспоненциальный множитель,  $Q = 0.5 \cdot Q_v$  теплота реакции распада (половина теплоты взрыва при постоянном объеме), кал/г;  $S$  – поверхность охлаждения сосуда, см<sup>2</sup>;  $Nu$  – критерий Нуссельта,  $\kappa$  – коэффициент температуропроводности, см<sup>2</sup>/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 ( $t_{маx.экз.р.}$ ),  $t_{вос}$  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	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{н.уб.}, ^\circ\text{C}$	$t_{н.экз.р.}, ^\circ\text{C}$	$t_{маx.экз.р.}, ^\circ\text{C}$	$t_{вос}, ^\circ\text{C}$	$t_{сам}, ^\circ\text{C}$
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 // 16<sup>th</sup> 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