

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

**V МЕЖДУНАРОДНАЯ
НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ПО ПРОБЛЕМАМ
ТЕХНОСФЕРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ**

Москва, 17 – 18 мая 2022 г.

Материалы конференции

Москва

2022

УДК 504.06:66(075)

ББК 65.9(2)248

М43

М43 V Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции. – М.: РХТУ им Д. И. Менделеева, 2022.– 208 с.
ISBN 978-5-7237-1961-3

В сборник вошли статьи по актуальным проблемам техносферной безопасности. **Основными проблемно-тематическими направлениями работы конференции стали:** промышленная безопасность и охрана труда, пожарная безопасность, экологическая безопасность, особенности подготовки студентов и аспирантов в области техносферной безопасности.

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения 17 – 18 мая 2022 года на Международной научно-практической конференции молодых ученых по проблемам техносферной безопасности. Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов.

УДК 504.06:66(075)

ББК 65.9(2)248

Редакционная коллегия:

Заместитель председателя конференции – профессор **Н. И. Акинин**

Ученый секретарь – профессор **А. Я. Васин**

Секретари оргкомитета – доцент **М. Д. Чернецкая**

доцент **А. Н. Шушпанов**

Научное издание

V МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ПО ПРОБЛЕМАМ ТЕХНОСФЕРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Материалы конференции

Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Компьютерная верстка: М. Д. Чернецкая

Подписано в печать 30.05.2022 г. Формат 60×84 1/16.

Усл. печ. л. 12,1. Уч.-изд. л. 21,6. Тираж 100 экз. Заказ

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Издательский центр

Адрес университета и издательского центра: 125047 Москва, Миусская пл., 9

ISBN 978-5-7237-1961-3

© Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2022

ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ БЕЗОПАСНЫХ УСЛОВИЙ ТРУДА НА УЧАСТКЕ ПО РЕМОНТУ ТРАНСФОРМАТОРОВ <i>Иванова М.С., Солонникова Н.В., Солонникова П.Д.</i>	53
ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОБЕЗОПАСНОСТИ НА РАБОЧИХ МЕСТАХ С ПОВЫШЕННЫМ УРОВНЕМ ШУМА <i>Сидоров А.И., Зыкина Е.В.</i>	57
АНАЛИЗ ОПАСНОСТЕЙ И РИСКА НА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТАХ ТОО «НЭЙБОРС ДРИЛЛИНГ КОМПАНИ» АТЫРАУСКОЙ ОБЛАСТИ <i>Щербакова Е.А., Ержанов Н.Д., Толешов А.К.</i>	60
АНАЛИЗ БЕЗОПАСНОСТИ ШАХТОСТРОИТЕЛЬНОГО ЦЕХА ДОНСКОГО ГОКа <i>Щербакова Е.А., Аскарлов Н., Толешов А.К.</i>	63
ДИНАМИКА ПРОФЕССИОНАЛЬНЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ И АНАЛИЗ ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ СРЕДЫ ПРЕДПРИЯТИЙ ВОРОНЕЖСКОГО РЕГИОНА <i>Митусова В.Е., Дорохина А.А.</i>	66
СРАВНЕНИЕ ОТЕЧЕСТВЕННОГО И ЗАРУБЕЖНОГО ОПЫТА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ОХРАНЫ ТРУДА <i>Кандрашова Е.О.</i>	70
РАЗРАБОТКА СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ ПРЕДПРИЯТИЯ <i>Мурадов Н. М.</i>	72
АНАЛИЗ ПРИЧИН ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ТРАВМАТИЗМА НАЦИОНАЛЬНОЙ КОМПАНИИ КАЗАХСТАН ТЕМИР ЖОЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОГО МЕТОДА <i>Имангазин М.К., Кожамуратова Л.К., Жанаева Н.З., Унайбаев А.А.</i>	76
АНАЛИЗ ПОКАЗАТЕЛЕЙ БЕЗОПАСНОСТИ ДОРОЖНОГО ДВИЖЕНИЯ МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ <i>Масленников П. В.</i>	80
КЛАССИФИКАЦИЯ И АНАЛИЗ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ В КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКЕ НА ТРАНСПОРТЕ <i>Темирбек уулу Кубаныч</i>	84
секция 2. ПОЖАРНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ	
СРАВНЕНИЕ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ СВОЙСТВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ D-ЦИКЛОСЕРИНА И ФОНТУРАЦЕТАМА <i>До Т. Х., Макарова В.О., Васин А. Я., Шушпанов А.Н.</i>	88
ВЛИЯНИЕ МАЛОТОКСИЧНОГО КАТАЛИЗАТОРАНА ПАРАМЕТРЫ ГОРЕНИЯ ВЫСОКОКАЛОРИЙНОГО БАЛИСТИЧНОГО ПОРОХА <i>Сидорова П.Г., Сизов В.А., Зар Ни Аунг, Рукина А.М.</i>	91
ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К МЕХАНИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ D-ЦИКЛОСЕРИНА, ТЕРИЗИДОНА И ИХ ПОЛУПРОДУКТА СИНТЕЗА <i>Игамбердиев Т. Б., Гаджиев Г. Г., Васин А. Я., До Т.Х.</i>	94
ТЕРМОАНАЛИЗ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ДВУХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ <i>Казантинова М.М., Шушпанов А.Н., Васин А.Я.</i>	98
ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ КРАСИТЕЛЯ ОРАНЖ Ж <i>Терехова М.А., Шушпанов А.Н., Колосков С.А., Васин А.Я.</i>	102
АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ЧЕТЫРЕХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ <i>Безалтынных А. С., Райкова В. М., Васин А. Я., Шушпанов А.Н.</i>	105

АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ЧЕТЫРЕХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Безалтынных А. С., Райкова В. М., Васин А. Я., Шушпанов А.Н.
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Рассчитаны энтальпии образования и термодинамические параметры горения четырех азокрасителей. Проведен анализ термической опасности красителей в рамках теории адиабатического теплового взрыва. Показано, что адиабатический период индукции расплава этих веществ может меняться от 100-500 до нескольких минут.

Ключевые слова: азокраситель, термическая опасность, адиабатический тепловой взрыв.

THERMAL HAZARD ANALYSIS OF FOUR AZO DYES WITH DIFFERENT STRUCTURE

Bezaltynnykh A. S, Raikova V. M., Vasin A. Ia., Shushpanov A.N.
D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The enthalpy of formation and thermodynamic combustion parameters of four azo dyes were calculated. Thermal hazard of azo dyes was analyzed by adiabatic thermal explosion theory. It has been shown that adiabatic induction period of molten substances was varied from 100-500 to few minutes.

Key words: azo dye, thermal hazard, adiabatic thermal explosion.

Азокрасители являются самой многочисленной группой органических синтетических красителей, дающих всю гамму цветов – от желтого до черного. Помимо большого цветового спектра, они обладают относительной простотой применения. На их долю приходится почти треть от всего объема производимых красителей.

Азокрасители, как правило, включают в себе одну или две азогруппы -N=N- и обладают термической опасностью при определенных условиях.

Термической опасностью называют опасность, присущую реакционноспособным веществам и экзотермическим химическим реакциям, связанную с тепловым взрывом. Величина термической опасности зависит от множества факторов: природы химических веществ, их реакционной способности, количества вещества, условий процесса (температура, давление и т. д.).

В настоящей статье представлены результаты исследования термической опасности четырех азокрасителей различного строения. Марка красителя, название соединения, брутто-формула, температура плавления ($t_{пл}$), энтальпия образования твердого вещества ($\Delta H_{тв}^{\circ}$) и теплота разложения (Q_r) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика красителей

№	Марка	Название соединения	Брутто-формула	$t_{пл}$, °С [1]	$\Delta H_{тв}^{\circ}$, кДж/кг	Q_r , кДж/кг [1]
1	Алый Ж	4-нитро-4-(этил-β-окси-этил)амино-азобензол	$C_{16}H_{18}N_4O_3$	159	126,8	560
2	Желтый З	4-ацетамино, 2-окси, 5-метил-азобензол	$C_{15}H_{15}N_3O_2$	195	-569,3	652
3	Диазо-черный С	4-амино, анилин-амино-нафтол	$C_{16}H_{14}N_4$	170	1325,2	724
4	Желто-прочный 2К	2,4-динитро, 4-окси-дифенил амин	$C_{12}H_9N_3O_5$	194	-536,1	500

Экспериментальные исследования термического разложения красителей проводились в манометрической установке Бурдона [1]. Изучалось влияние степени заполнения сосуда (m/V) на скорость газовой выделении при разложении красителей.

Проводились также опыты при постоянном значении m/V и различной температуре. По экспериментальным температурным зависимостям начальной скорости разложения (W_n) были определены уравнения Аррениуса для константы скорости реакции первого порядка:

$$K = Ae^{-E/RT}$$

где E – энергия активации, кДж/моль, A – предэкспоненциальный множитель, c^{-1} , R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль К).

Наряду с исследованиями кинетики разложения в работе [1] также были определены температура плавления, энтальпия испарения и теплота разложения красителей.

Энтальпия образования веществ в твердой фазе (кДж/моль) рассчитывали по формуле:

$$\Delta H_{\text{ТВ}}^o = \Delta H_{f298}^o - \Delta H_{\text{исп}} - \Delta H_{\text{пл}}$$

где ΔH_{f298}^o – стандартная энтальпия образования вещества в газообразной фазе, $\Delta H_{\text{исп}}$ – энтальпия испарения вещества, $\Delta H_{\text{пл}}$ – энтальпия плавления вещества.

С помощью программы МОРАС [2] были построены структурные формулы и рассчитана энтальпия образования азокрасителей в газовой фазе несколькими методами. Энтальпия испарения веществ взята из диссертации [1].

Для расчета энтальпий плавления применяли формулу Гамбилла:

$$\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = 4,95 \cdot 10^{0,00324M}$$

где M – молекулярная масса вещества, г/моль, $T_{\text{пл}}$ – температура плавления, К, и формулу Бретшнайдера:

$$\Delta H_{\text{пл}} = 56,5 \cdot T_{\text{пл}}$$

В табл. 1 приведены усредненные значения энтальпий образования $\Delta H_{\text{ТВ}}^o$, кДж/кг.

Для оценки энергоемкости красителей с помощью термодинамической компьютерной программы Real [3] были рассчитаны параметры горения (T_v , P_v) и теплота сгорания (Q_v) веществ в замкнутом объеме. Расчеты проводились по уравнению состояния идеального газа при плотности веществ 1 г/см^3 (удельный объем $V = 0,001 \text{ м}^3/\text{кг}$) и температуре замораживания равновесия продуктов горения 800 К.

Таблица 2. Параметры теплового взрыва красителей

Марка красителя	Q_v , кДж/кг	E_a , кДж/моль	T_o , °C	ω
Алый Ж	3427,9	86,7	160	0,0105
Желтый З	2219,4	142,9	196	0,0115
Диазочерный С	2305,1	91,3	171	0,0156
Желто-прочный 2К	4082,1	164,2	195	0,0054

Результаты расчета теплоты Q_v приведены в табл. 2. Величина теплоты взрыва зависит от состава красителя и меняется почти в два раза. Самое большое значение $Q_v = 4082 \text{ кДж/кг}$ получено для красителя марки Желтый-прочный 2К, в составе которого есть две нитрогруппы.

Термический риск – это риск потери управления химической реакцией, определяющей термическую опасность [4]. Для анализа термического риска необходимо понимать, каким образом экзотермическая реакция переходит из своего нормального режима в режим теплового взрыва. Такое понимание нам дает теория теплового взрыва.

Тепловой взрыв представляет собой резкий переход от медленной химической реакции к быстрому превращению, сопровождающемуся резким подъемом температуры, увеличением объемов газов, а во многих случаях появлением пламени. Большая разница скоростей в предвзрывной период и при взрыве и большая скорость реакции при возрастании температуры в своей совокупности представляют критерий взрывчатости [5]:

$$\omega = \frac{RT_o^2 \cdot C_v}{E \cdot Q_v}$$

где R – универсальная газовая постоянная, $\text{кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, T_0 – начальная температура, К , C_v – теплоемкость вещества при постоянном объеме, $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, E – энергия активации, $\text{кДж}/\text{кг}$, Q_v – теплота взрыва вещества, $\text{кДж}/\text{кг}$.

Исходные данные и результаты расчета критерия взрывчатости изученных красителей представлены в табл.2. Чем меньше критерий взрывчатости, тем сильнее взрывчатые свойства системы. Полученные значения ω меняются в интервале 0,006- 0,016 и сопоставимы с величиной $\sim 10^{-2}$ для типичных взрывчатых веществ.

В качестве общепринятого консервативного индикатора термической безопасности объекта [4] в отечественной и в зарубежной практике применяется адиабатический период индукции теплового взрыва (TMR). Этот показатель в наибольшей степени характеризует потенциальную термическую опасность, присущую опасному химическому веществу, т.к. в адиабатических условиях на развитие теплового взрыва не влияют ни размеры, ни геометрия объекта.

Для расчета адиабатического периода индукции разложения изученных азокрасителей применяли уравнение для скорости реакции первого порядка:

$$\tau_{\text{ад}} = \frac{C_v \cdot R \cdot T_0}{Q_r \cdot E \cdot A} \exp\left(\frac{E}{RT_0}\right)$$

где Q_r – теплота разложения вещества, $\text{кДж}/\text{кг}$.

Были построены зависимости адиабатического периода индукции от температуры в интервале от $t_{\text{пл}}$ до 240-250 °С (рис.1). Следует отметить, что наименьшие значения TMR в изученном интервале температур имеет краситель марки Диазочерный С, в молекуле которого есть азогруппа и две аминогруппы, энергия активации 91,3 $\text{кДж}/\text{моль}$. Самый большой период индукции получен для красителя марки Желто-прочный 2К, в молекуле которого отсутствует азогруппа, но есть две нитрогруппы. Он термостойкий и имеет большую энергию активации 164,2 $\text{кДж}/\text{моль}$.

Зная период индукции адиабатического теплового взрыва, можно рассчитать рост температуры от времени нагревания по формуле:

$$T = T_0 + \frac{\theta RT_0^2}{E}$$

Где θ – безразмерный разогрев.

Зависимость безразмерного разогрева от времени имеет вид:

$$\theta = \ln \frac{\tau_{\text{ад}}}{\tau_{\text{ад}} - \tau}$$

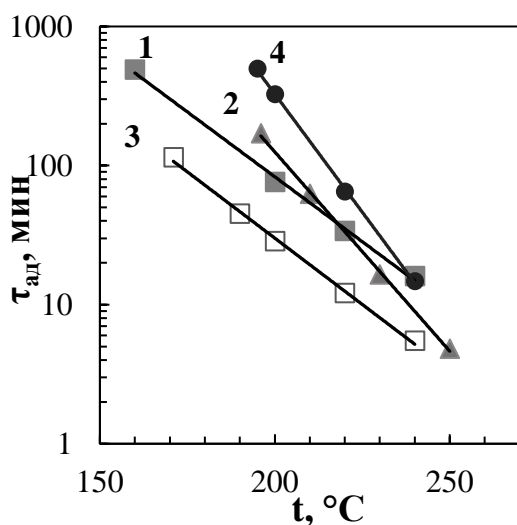


Рис. 1. Зависимость периода индукции от начальной температуры: 1- Алый Ж; 2- Желый Ж; 3- Диазочерный С; 4- Желто-прочный 2К.

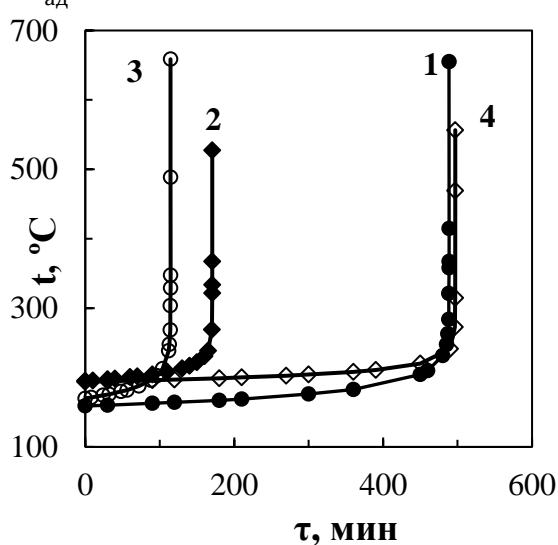


Рис. 2. Зависимость температуры от времени нагревания: 1- Алый Ж; 2- Желый Ж; 3- Диазочерный С; 4- Желто-прочный 2К.

Результаты расчета зависимости температуры от времени нагревания для изученных красителей в расплавленном состоянии показаны на рис.2. Расчеты проводили при $t_0=t_{пл}$. Быстрее всех в расплавленном состоянии разлагается и разогревается краситель марки Диазочерный С, потом следует Желтый З. Красители Алый Ж и Желто-прочный 2К могут находиться при температуре плавления в течение длительного времени (порядка 500 мин). Таким образом на основании проведенных расчетов можно заключить, что изученные азокрасители способны к экзотермическому разложению в режиме теплового взрыва. Величина адиабатического периода индукции зависит от химического строения вещества, кинетических параметров реакции разложения и температуры. При температуре плавления период индукции составляет 100-500 мин, а при дальнейшем нагревании может снижаться до нескольких минут.

Литература:

1. Васин А.Я. Диссертация доктора технических наук. // РХТУ, М., 2008, 320 с.
2. Программное обеспечение / MOPAC2016. Version: 16.060W, James .J. P. Steward. Steward Computational Chemistry // Режим доступа <http://OpenMOPAC.net> (дата обращения 06.04.2022).
3. Belov G. V. Thermodynamic analysis of combustion products at high temperature and pressure // Propellants. Explosive. Pyrotechnics. 1998, V. 23. P. 86-89.
4. Бенин А. И. Программный комплекс «Тепловой взрыв» (TSS). Научные основы и методология / А.И. Бенин. – СПб.: «Литео», 2017. – 672 с.
5. Райкова В.М., Козак Г.Д. / Безопасность экзотермических процессов в химическом производстве: учеб. пособие / В.М. Райкова, Г.Д. Козак -М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2009, -76 с.