

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIX

№ 9

Москва
2025

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

У78 **Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXIX,
№ 9 (292). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2025. – 156 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XXI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «UCChT-2025», XXXIX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2025», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

| | |
|--|----|
| М.В. Матвеева, В.М. Сандалов, В.П. Дорофеева | |
| Изучение теплофизических свойств, влияющих на пожароопасность новых композиционных материалов на основе целлюлозы | 7 |
| Николаева А.В., Васин А.Я., Миловидов П.Д. | |
| Пожаровзрывоопасность полупродукта синтеза афобазола | 11 |
| Власкин И.А., Савлов Н.А., Мельников Н.О., Шалабин М.В. | |
| Оценка долговечности конструктивных и тонкослойных огнезащитных покрытий при ускоренном климатическом старении | 14 |
| Игамбердиев Т.Б., Чаплыгин А.Е., Гаджиев Г.Г. | |
| Оценка пожаровзрывоопасных характеристик метронидазола с использованием различных расчетных методов | 17 |
| Колесова В.Ю., Мельников Н.О., Монахов А.А. | |
| Термический анализ древесины, пропитанной хлористым аммонием | 21 |
| Гуреева В.Г., Султанов Е.В., Михеев Д.И. | |
| Исследование поглощения диоксида азота парами воды в атмосферных условиях | 24 |
| Солодухин Е.С., Шушпанов А.Н., Франтов А.Е. | |
| Испытание на детонацию модельной системы аммиачная селитра/биодизель | 27 |
| Сорокин И.О., Бредихина К.А., Райкова В.М., Шушпанов А.Н. | |
| Исследование влияния состава смеси на температуру вспышки неидеальных растворов | 29 |
| Терентьева А.А., Сергунова А.Э., Панфилов С.Ю., Мельников Н.О., Михеев Д.И. | |
| Свойства промышленных эмульсионных взрывчатых веществ, полученных на основе регенерированных исходных компонентов | 33 |
| Хайретдинов С.Р., Гаджиев Г.Г. | |
| Влияние величины скорости воздушного потока на нормы хранения горючих жидкокомпозиций в помещениях пожароопасной категории | 36 |
| Заборский С.А., Михалёв Д.Б., Готфрид С.Д. | |
| Влияние конструктивных особенностей и технологических параметров сборки на надежность воспламенения замедлительного узла средств инициирования | 39 |
| Степанов Я.В., Тихонова Д.А., Ильичева Н.Н., Кондакова Н.Н. | |
| Исследование реологических свойств композиций на основе разных марок бутадиен-нитрильного каучука | 43 |
| Жуков М.Ю., Раков А.В. | |
| Модификация пороховых зарядов для стрелкового оружия | 47 |

УДК 614.835

Сорокин И.О., Бредихина К.А., Райкова В.М., Шушпанов А.Н.

Исследование влияния состава смеси на температуру вспышки неидеальных растворов

Сорокин Иван Олегович – магистр 1 года обучения инженерного химико-технологического факультета, e-mail: vs40kn@gmail.com;

Бредихина Кристина Алексеевна – магистрант 1 года обучения инженерного химико-технологического факультета, e-mail: christinabredikhina@gmail.com;

Райкова Влада Мирославовна – доцент, канд. техн. наук, доцент кафедры техносферной безопасности;

Шушпанов Александр Николаевич – канд. техн. наук, доцент кафедры техносферной безопасности.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Температура вспышки является одним из основных показателей пожаровзрывоопасности легковоспламеняющихся жидкостей и их смесей. В статье приведены результаты экспериментального измерения и расчета температуры вспышки бинарных смесей изопропилового спирта с ацетоном. Показано, что изученные смеси относятся к неидеальным растворам, при этом наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля. Для расчета температуры вспышки таких смесей, нельзя применять расчетные уравнения, приведенные в ГОСТ 12.1.044-2018.

Ключевые слова: пожаровзрывоопасность, температура вспышки, давление насыщенного пара, изопропиловый спирт, ацетон.

Investigation of effect mixture composition on flash point of non-ideal solutions

Study of the influence of mixture composition on the flash point of non-ideal solutions

Sorokin I.O. Bredikhina K.A., Raikova V.M., Shushpanov A.N.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Flash point is one of the main indicators of fire and explosion hazard of flammable liquids and their mixtures. The paper presents the results of experimental measurement and calculation of the flash point of binary mixtures of isopropyl alcohol with acetone. It is shown that the studied mixtures are non-ideal solutions with negative deviations from Raoul's law. To calculate the flash point of such mixtures impossible to use the calculation equations given in standard document GOST 12.1.044-89.

Keywords: fire and explosion hazard, flash point, saturated vapor pressure, isopropyl alcohol, acetone.

Введение

Органические растворители и их смеси применяются в химической, нефтехимической, лакокрасочной и других отраслях промышленности в качестве технологических сред, что указывает на большой объем их потребления. Большинство технологических процессов с их участием, а также их транспортировка и хранение потенциально пожаровзрывоопасны. Для таких процессов характерно испарение, способствующее образованию паровоздушного облака – основного фактора опасности. Важно знать как физико-химические свойства, так и показатели пожарной опасности органических растворителей и их смесей, чтобы минимизировать возможные последствия аварий на производстве.

Температура вспышки – один из основных показателей пожароопасности органических жидкостей. Значения температуры вспышки в закрытом тигле используются в качестве критерия для классификации воспламеняющихся жидкостей на легковоспламеняющиеся и горючие, для определения категорий помещений и зданий по взрывопожарной опасности, а также для разработки мероприятий по обеспечению пожаровзрывобезопасности технологических процессов [1].

Температура вспышки жидкого горючего вещества или смеси определяется величиной давления насыщенного пара. Давление насыщенного

пара – это давление, при котором паровая фаза вещества находится в состоянии равновесия с его жидким состоянием при определенной температуре. С ростом температуры жидкости давление насыщенного пара растет. Для практических расчетов давления насыщенного пара применяется уравнение Антуана:

$$\log P = A - \frac{B}{t + C_A}, \quad (1)$$

где t – температура, $^{\circ}\text{C}$; A , B и C_A – постоянные Антуана.

Для идеальных растворов, согласно закону Рауля, парциальное давление компонента раствора пропорционально его концентрации, тогда общее давление бинарной смеси можно рассчитать по уравнению:

$$P_{cm}(t_{cm}) = P_1(t_{cm}) \cdot x + P_2(t_{cm}) \cdot (1-x) \quad (2)$$

где x – мольная доля 1-го компонента в смеси; P_1 , P_2 – парциальное давление компонентов смеси.

Компоненты неидеальных растворов не подчиняются закону Рауля. При этом наблюдаются положительные или отрицательные отклонения от закона. Системы, в которых истинные парциальные давления паров компонентов над смесью, больше вычисленных по закону Рауля, называют системами с положительными отклонениями, если парциальные давления меньше вычисленных – с отрицательными отклонениями. Чем больше отклонение от закона Рауля, тем больше вероятность появления экстремума

на зависимости давления насыщенного пара от состава смеси.

В данной статье представлены результаты исследования смеси изопропилового спирта (изопропанол, пропанол-2) с ацетоном. Эти смеси образуются в жидкофазном синтезе ацетона из изопропилового спирта или, наоборот, при гидрировании ацетона и получении изопропилового спирта. Проведено экспериментальное и расчетное исследование зависимости температуры вспышки от состава смеси.

Характеристика веществ

В таблице приведены некоторые физико-химические свойства и показатели пожарной опасности изопропанола и ацетона.

Таблица 1. Физико-химические свойства и температура вспышки изопропанола и ацетона.

| Характеристики | Изопропанол | Ацетон |
|---------------------------------|-------------|-------------|
| Брутто-формула | $C_3H_8O_1$ | $C_3H_6O_1$ |
| Молекулярная масса, г/моль | 60,09 | 58,08 |
| Температура кипения, °C | 82,3 | 56,5 |
| Коэффициенты уравнения (1) [4]: | | |
| A | 6,86634 | 6,25017 |
| B | 1360,183 | 1214,208 |
| C _A | 197,593 | 230,002 |
| Температура вспышки, °C (з.т.) | 14 | -18 |

Ацетон имеет отрицательные значения температуры вспышки и воспламенения и по этим показателям является более опасным веществом по сравнению с изопропанолом. В то же время, для него температура самовоспламенения выше, чем для изопропанола.

На рис. 1 в координатах $\log P_h - 1/T$ приведены зависимости давления насыщенного пара от температуры

для изопропанола и ацетона, рассчитанные по уравнению (1). При одинаковой температуре давление насыщенного пара ацетона выше, чем изопропанола.

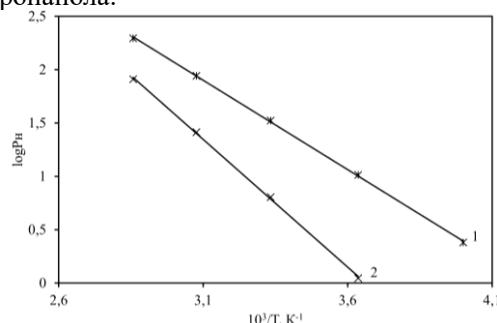


Рис. 1. Зависимость давления насыщенного пара от температуры ($\log P_h - 1/T$) для ацетона (1) и изопропанола (2)

Экспериментальная часть

Исследовали зависимость температуры вспышки в закрытом тигле от состава смеси изопропанола с ацетоном.

Опыты проводили на лабораторной установке по определению температуры вспышки в закрытом тигле согласно ГОСТ 12.1.044-2018 [1]. Установка для проведения эксперимента включает следующие элементы: термометр со шкалой 1 °C (от -35 °C до +75 °C), тигель, крышку с поворотным механизмом (рукойтка), мешалкой и фитилем.

Для проведения опытов готовили смеси изопропанола с ацетоном с заданными мольными концентрациями, переведенными в массовые проценты. Измерение массы компонентов производилось на аналитических весах с последующим соединением компонентов в колбе с пробкой. В течение 30 минут осуществлялось перемешивание раствора при помощи магнитной мешалки. Приготовленный раствор в колбе помещали в морозильную камеру и охлаждали до требуемой температуры. Дальнейшие этапы проведения эксперимента осуществлялись в вытяжном шкафу. Охлажденную смесь наливали в сухой тигель до риски. Устанавливали крышку с мешалкой и термометром. Фиксировали температуру смеси. С помощью розжига зажигался фитиль и осуществлялся поворот крышки рукойткой для открытия отверстия. В момент открытия отверстия, фитиль вводился в паровоздушную fazу внутри тигля на 1 с. Испытания на вспышку проводились каждый 1 °C. За температуру вспышки принимали температуру в момент первого появления пламени над поверхностью жидкости.

Перед исследованием смесей были проведены измерения температуры вспышки изопропанола и ацетона (по три опыта в разное время). Для изопропанола температура вспышки составила $12 \pm 0,3$ °C, для ацетона $-22 \pm 0,3$ °C. Всего было исследовано 10 смесей различного состава. Для каждого состава смеси проводили по 2-3 опыта. Средняя погрешность измерения составила 1 °C.

Результаты опытов представлены на рис. 2 в координатах температура вспышки – содержание ацетона (мольные доли). Кривая построена с помощью аппроксимации результатов в программе Origin. В целом наблюдается убывающая зависимость температуры вспышки с ростом содержания ацетона в смеси. Следует отметить отклонения от кривой в сторону повышения температуры вспышки при содержаниях 0,3 и 0,4 ацетона в смеси.

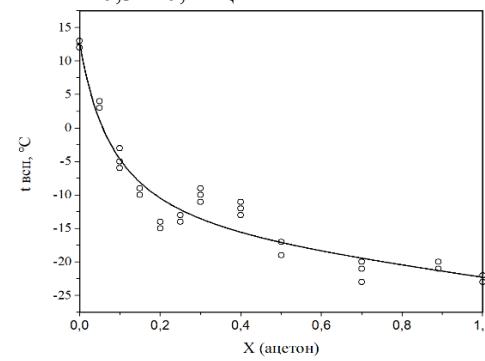


Рис. 2. Результаты измерения зависимости температуры вспышки смеси изопропанола с ацетоном от мольной доли ацетона

Расчетная часть

Для описания неидеальных бинарных растворов в уравнение (2) добавляют коэффициенты активности (γ_1 и γ_2), таким образом, что уравнение (2) принимает вид:

$$P_{cm}(t_{cm}) = P_1(t_{cm}) \cdot \gamma_1 \cdot x + P_2(t_{cm}) \cdot \gamma_2 \cdot (1-x) \quad (3)$$

Существуют различные методы расчета коэффициентов активности для учета отклонения растворов от идеальности, в данной статье они были рассчитаны с применением модели UNIFAC Dortmund [5].

Модель UNIFAC Dortmund (UNIversal quasichemical Functional groups Activity Coefficients – универсальная квазихимическая модель для расчета коэффициентов активности с учетом функциональных групп). Суть данной модели – использование существующих данных о фазовых равновесиях для предсказания фазовых равновесий систем, для которых нет экспериментальных данных [6]. Таким образом, главными особенностями данной модели являются:

1. соответствующее сокращение экспериментально полученных данных по коэффициентам активности для получения параметров, характеризующих взаимодействие между парами структурных групп в неидеальных растворах;

2. использование этих параметров для прогнозирования коэффициентов активности систем, не изученных экспериментально, но содержащих те же функциональные группы;

Общая модель для прогнозирования температуры вспышки основана на уравнении Антуана (1) и модифицированном уравнении Ле Шателье:

$$\sum_i x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i / P_{i, \text{всп}}^0 = 1$$

где x_i – мольная доля i -го компонента смеси; γ_i – коэффициент активности i -го компонента; P_i – давление насыщенного пара i -го компонента смеси при заданной температуре; $P_{i, \text{всп}}^0$ – давление пара чистого i -го компонента при температуре его вспышки.

В модели UNIFAC Dortmund вычисление коэффициент активности складывается из двух частей [5,6]:

$$\ln \gamma_i = \gamma_i^c + \gamma_i^R \quad (5)$$

где γ_i^c – комбинаториальная часть; γ_i^R – остаточная часть.

В ходе вычисления комбинаториальной части коэффициента активности необходимы данные об объемах и площадях функциональных групп (R_k и Q_k соответственно), составляющих рассматриваемую смесь. Эти данные опубликованы консорциумом UNIFAC [7], собраны в сводную таблицу 2.

Таблица 2. Объемы R_k и площади Q_k функциональных групп, составляющих смеси ацетона с изопропанолом.

| Вещество | Ацетон | | Изопропанол | | | |
|----------|-----------------------|--------------------|-----------------|-------------------|--------|-------------------|
| | Функциональная группа | CH ₃ CO | CH ₃ | 2×CH ₃ | CH | OH (вторичный) |
| R_k | | 1,7048 | 0,6325 | 0,6325 | 0,4469 | 1,0630 |
| Q_k | | 1,6700 | 1,0608 | 1,0608 | 0,3554 | 0,8663 |

В ходе вычисления остаточной части коэффициента активности γ_i^R необходимы данные о температурно-зависимых параметрах взаимодействия функциональных групп между собой [5]:

$$\psi_{nm} = \exp \left(-\frac{(a_{nm} + b_{nm} \cdot T + c_{nm} \cdot T^2)}{T} \right) \quad (6)$$

где a_{nm} , b_{nm} , c_{nm} – температурно-зависимые параметры взаимодействия; T – температура, К; ψ_{nm} – параметр группового взаимодействия.

Температурно-зависимые параметры взаимодействия a_{nm} , b_{nm} , c_{nm} также опубликованы консорциумом UNIFAC [6], для удобства приведены в матричном виде в таблице 3.

Вычисления производились с помощью программного комплекса MATLAB. За основу модуля для расчета коэффициентов активности была взята калькулятор для расчета активности компонентов смесей с помощью модели UNIFAC [7], впоследствии модифицированный для модели UNIFAC Dortmund в соответствии с ее описанием [5].

В результате проведенных расчетов были получены зависимости температуры вспышки изученных смесей, прогнозированные по моделям идеального (закон Рауля) и неидеального растворов.

Таблица 3. Температурно-зависимые параметры взаимодействия для расчета остаточной части коэффициента активности.

| a _{ij} | | | | |
|------------------------------------|-----------------|---------|--------------------|---------|
| Группа | CH ₃ | CH | CH ₃ CO | OH |
| CH ₃ | 0 | 0 | 433,600 | 2777 |
| CH ₂ | 0 | 0 | 433,600 | 2777 |
| CH ₃ CO | 199 | 199 | 0 | 653,300 |
| OH | 1606 | 1606 | -250 | 0 |
| b _{ij} | | | | |
| Группа | CH ₃ | CH | CH ₃ CO | OH |
| CH ₃ | 0 | 0 | -4,674 | 0,1473 |
| CH ₂ | 0 | 0 | -4,674 | 0,1473 |
| CH ₃ CO | -0,8709 | -0,8709 | 0 | -1,412 |
| OH | -4,746 | -4,746 | 2,857 | 0 |
| c _{ij} · 10 ⁻⁴ | | | | |
| Группа | CH ₃ | CH | CH ₃ CO | OH |
| CH ₃ | 0 | 0 | 0 | 15,51 |
| CH ₂ | 0 | 0 | 0 | 15,51 |
| CH ₃ CO | 0 | 0 | 0 | 9,54 |
| OH | 9,181 | 9,181 | -60,22 | 0 |

Сравнение результатов прогнозирования температуры вспышки смесей изопропанола с ацетоном с экспериментальными данными представлено на рис. 3.

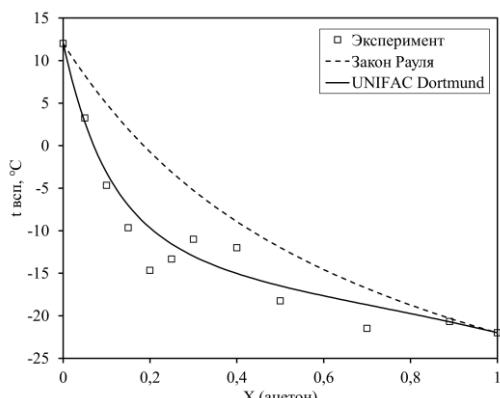


Рис. 3. Сравнение расчетных зависимостей температуры вспышки от мольной доли ацетона в смеси с изопропанолом с экспериментальными данными: точки – результаты опытов (средние значения), сплошная линия – расчет по модели UNIFAC Dortmund, пунктирная линия – расчет по закону Рауля

На рис. 3 точки соответствуют средним значениям температуры вспышки в опытах при данном содержании ацетона в смеси. Зависимость температуры вспышки от состава смеси, рассчитанная по модели UNIFAC Dortmund, согласуется с экспериментальными данными. Расчет температуры вспышки смесей по закону Рауля дает завышенные значения.

Выводы

1. Экспериментально измерены температуры вспышки в закрытом тигле смесей изопропанола с ацетоном и получена зависимость температуры вспышки от состава смеси. С увеличением содержания ацетона в смеси температура вспышки уменьшается, но в интервале 0,3-0,4 отмечается заметное отклонение от монотонной зависимости в сторону увеличения температуры вспышки.

2. С использованием модели UNIFAC Dortmund были рассчитаны температуры вспышки смесей

изопропанола с ацетоном. Результаты расчета согласуются с экспериментальными данными.

3. Можно заключить, что смеси изопропанола с ацетоном относятся к неидеальным растворам. Для изученных смесей наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля.

Список литературы

- ГОСТ 12.1.044-2018. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200160696> (дата обращения 13.05.2025).
- Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: в 2 томах. – М.: ассоциация «Пожнаука». Т. 1. – 2004. – 713 с. Т. 2. – 2004. – 774 с.
- H.J. Liaw, V. Gerbaud, Y.-H. Li, Prediction of miscible mixtures flash point from UNIFAC group contribution methods, Fluid Phase Equilibr 300, 2011. – P. 70 - 82.
- Gaube, J., T. Boublík, V. Fried, E. Hála: The vapour pressures of pure substances-Selected values of the temperature dependence of the vapour pressures of some pure substances in the normal and low pressure region (second revised edition), Vol. 17 aus: Physical Sciences Data, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo 1984. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 89: 352-352.
- Ulrich Weidlich and Juergen Gmehling: A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ . Industrial & Engineering Chemistry Research 1987 26 (7), P. 1372-1381.
- Published Parameters UNIFAC(Do) - DDBST GmbH [Электронный ресурс] / URL: <https://www.ddbst.com/PublishedParametersUNIFACD0.html>. (Дата обращения: 10.05.2025 г.).
- Saeed (2025). UNIFAC group contribution method activity calculator function. MATLAB Central File Exchange URL: <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/64885-unifac-group-contribution-method-activity-calculator-function>. (Дата обращения: 10.05.2025 г.).