

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ**

**Факультет оперативно-рятувальних сил**

**Кафедра спеціальної хімії та хімічної технології**

## **Пояснювальна записка**

**до кваліфікаційної роботи  
за освітнім ступенем магістра**

на тему:

**«Розробка засобу виявлення речовин окисного характеру на об'єктах транспорту  
при поводженні з небезпечними речовинами»**

Виконав: здобувач вищої освіти 2 курсу,  
групи ЗМХТ-18  
спеціальності 16 «Хімічна та біоінженерія»  
спеціалізація – 161 «Хімічні технології та інжене-  
рія»

Рибка Анатолій Радійович

Керівник: Тарахно О.В.

Рецензент:

**Харків – 2020 року**

# НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

## Факультет оперативно-рятувальних сил Кафедра спеціальної хімії та хімічної технології

Освітній ступінь "Магістр"

Спеціальність 16 "Хімічна та біоінженерія"  
Спеціалізація – 161 «Хімічні технології та інженерія»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Начальник кафедри СХтаХТ  
полковник служби цивільного захисту  
к.т.н., доцент

Олена ТАРАХНО

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2020 року

### ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ ВИЩОЇ ОСВІТИ Рибці Анатолію Радійовичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи: Дослідження процесу займання і горіння горючих газів в різних окисних середовищах

керівник роботи Розробка засобу виявлення речовин окисного характеру на об'єктах транспорту при поводженні з небезпечними речовинами, к.т.н., доцент

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом університету від “02” березня 2020 року №28

2. Строк подання студентом роботи “13” травня 2020 року

3. Вихідні дані до роботи: Книги, статті, нормативно-технічні документи, звіти про науково-дослідну роботу, дисертації, техніко-економічні нормативи та норми, преїскуранти, реферати і рецензії, опубліковані у вигляді окремих документів, а також інформація наведена на WEB-saite INTERNET

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

1. Безпека поводження з небезпечними речовинами на транспорті.

2. Речовини окисного характеру і засоби їх транспортування.

3. Вибір способу і механізму експрес- виявлення речовин окисного характеру.

4. Методи попереднього дослідження особливостей обраної індикаторної реакції.

5. Охорона праці працівників ДСНС України.

6. Висновки та пропозиції.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових слайдів)
1. Аварії на залізничному транспорті
  2. Мета роботи
  3. Небезпечні речовини, що перевозяться залізничним транспортом та основні причини виникнення аварій і пожеж на залізниці
  4. Небезпечні речовини, що перевозяться залізничним транспортом та основні причини виникнення аварій і пожеж на залізниці
  5. Аналіз аварійних ситуацій при перевезенні небезпечних вантажів залізничним транспортом – 2 шт.
  6. Зони потенційно можливих витоків на цистерні
  7. Вимоги до засобу експрес-виявлення речовин окисного характеру
  8. Кольорові реакції декстринів з йодом
  9. Спосіб експрес-виявлення речовин окисного характеру на основі йод-крохмальної реакції
  10. Реакція окислення
  11. Зміна деяких властивостей крохмалю в процесі декстринізації
  7. Висновки та пропозиції.
6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання 02.03.2020р.

### КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Вступ	08.03.2020	
2	Безпека поводження з небезпечними речовинами на транспорті.	13.03.2020	
3	Речовини окисного характеру і засоби їх транспортування	20.03.2020	
4	Вибір способу і механізму експрес- виявлення речовин окисного характеру	30.03.2020	
5	Методи попереднього дослідження особливостей обраної індикаторної реакції	10.04.2020	
	Охорона праці працівників ДСНС України		
6	Висновки та пропозиції	20.04.2020	
7	Виконання графічної частини	13.05.2020	

Здобувач вищої освіти \_\_\_\_\_ Юрій ЗІНЧЕНКО  
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник роботи \_\_\_\_\_ Олена ТАРАХНО

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП .....</b>	<b>5</b>
<b>Розділ 1. БЕЗПЕКА ПОВОДЖЕННЯ З НЕБЕЗПЕЧНИМИ РЕЧОВИНАМИ НА ТРАНСПОРТІ.....</b>	<b>8</b>
<b>1.1</b> Можливість виникнення надзвичайних ситуацій, що виникають при перевезенні вантажів залізничним транспортом .....	8
<b>1.2</b> Небезпечні речовини, що перевозяться залізничним транспортом та основні причини виникнення аварій і пожеж на залізниці .....	9
<b>1.3</b> Причини аварій і пожеж залізничних цистерн, що перевозять нафтопродукти .....	12
<b>1.4</b> Оцінка пожежної небезпеки при перевезенні небезпечних вантажів залізничним транспортом .....	17
<b>1.5</b> Стан та якість залізничних котлів цистерн, що експлуатуються в Україні.....	22
<b>1.6</b> Забезпечення безпеки поведження з небезпечними вантажами на транспорті.....	25
<b>1.7.</b> Загальні принципи забезпечення безпеки при поведженні з небезпечними речовинами .....	26
<b>1.8</b> Скринінг при обороті речовин окисного характеру.....	29
<b>Розділ 2. РЕЧОВИНИ ОКИСНОГО ХАРАКТЕРУ І ЗАСОБИ ЇХ ТРАНСПОРТУВАННЯ.....</b>	<b>33</b>
<b>2.1</b> Хлор .....	34
<b>2.2</b> Бром.....	37
<b>2.3</b> Сірчана кислота .....	39
<b>2.4</b> Вимоги до засобу експрес-виявлення речовин окисного характеру.....	43
<b>Розділ 3. ВИБІР СПОСОБУ І МЕХАНІЗМУ ЕКСПРЕС- ВИЯВЛЕННЯ РЕЧОВИН ОКИСНОГО ХАРАКТЕРУ .....</b>	<b>47</b>
<b>3.1</b> Способи якісного виявлення речовин окисного характеру.....	47
<b>3.2</b> Механізм йод-крохмального взаємодії .....	50
<b>Розділ 4. МЕТОДИ ПОПЕРЕДНЬОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ОБРАНОЇ ІНДИКАТОРНОЇ РЕАКЦІЇ.....</b>	<b>60</b>
<b>Розділ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ ПРАЦІВНИКІВ ДСНС УКРАЇНИ .....</b>	<b>73</b>
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>81</b>
<b>ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ.....</b>	<b>83</b>
<b>ДОДАТКИ .....</b>	<b>91</b>

					<b>НУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01</b>			
<i>Зм.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>№ документа</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>	<i>Розробка засобу виявлення речовин окисного характеру на об'єктах транспорту при поведженні з небезпечними речовинами</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Розробив</i>	<i>Рибка А.Р.</i>					<i>М</i>	<i>Р</i>	<i>Р</i>
<i>Перевірів</i>	<i>Тарахно О.В.</i>						<i>4</i>	<i>91</i>
<i>Н. контр</i>	<i>Скородумова О.Б</i>					<b>ЗМХТ-18</b>		
<i>Затвердив</i>	<i>Тарахно О.В.</i>							

## ВСТУП

**Актуальність проблеми.** На долю залізничного транспорту припадає до 70 % від загальної кількості перевезень і з кожним роком їх доля а також обсяги зростають. Відповідно зростає і кількість надзвичайних подій, аварій та відмов на залізничному транспорті, та зростають масштаби таких подій. Особливо небезпечними є надзвичайні події, які супроводжуються пожежами (вибухами) цистерн з легкозаймистими і горючими рідинами та зрідженими вуглеводневими газами, а також розливанням (викиданням) горючих рідин і сильнодіючих отруйних речовин.

Такі події призводять до порушення нормальних умов життя і діяльності людей на об'єкті або території, загибелі людей, тварин і рослин, родючого шару ґрунту та значних матеріальних збитків та (або) завдають шкоди довкіллю.

У період з 2000 по 2010 рр. сталося більше 6500 інцидентів з цистернам, що перевозять нафтопродукти, з них більше 2700 пов'язані з витіканнями внаслідок дефектів котлів цистерн.

Вагома частка в обсягах перевезень небезпечних вантажів (НВ) і статистиці пригод з ними доводиться на аварійно хімічно небезпечні речовини (АХНВ) окисного характеру (окислювачі, що окислюють речовини), такі як сірчана і азотна кислоти, азотнокислі окислювачі ракетного палива, зріджений хлор, пероксид водню та інші великотоннажні продукти, що представляють високу небезпеку при витіках і аварійних розливах [1, 2].

Для сталого розвитку транспортного комплексу необхідне гармонійне поєднання технічного розвитку рухомого складу та інфраструктури залізниць з розвиненою системою реагування на пожежі та інші надзвичайні ситуації, які можуть виникати під час перевезень небезпечних вантажів.

Відповідальність за безпеку перевезення, навантаження і вивантаження небезпечних хімічних вантажів покладено на вантажовідправника і вантажоодержувача, які повинні мати необхідні сили і засоби для ліквідації надзвичайних ситуацій (НС) і їх наслідків. Однак, у зв'язку з відсутністю технічного регламенту забезпечення хімічної безпеки, до сих пір не сформовано цілісну

					ЛУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01	Лист
Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		5

нормативну та технічну базу, необхідна для формування централізованої системи забезпечення безпеки поводження з небезпечними речовинами (в тому числі і при їх транспортуванні).

З появою на ринку залізничних послуг великого числа незалежних учасників перевізного процесу ускладнився контроль за безпекою на всіх його етапах, виникають нові ризики прояви транспортних небезпек вантажів. Більш того, в останні десятиліття парк технічних засобів залізничного транспорту (ЗТ) фізично і морально застарів. Відзначаються факти приховування випадків порушень правил безпеки при роботі з НВ, недостатнього контролю за їх обліком і розслідуванням, часті випадки використання підприємствами спеціалізованого рухомого складу для НВ не за призначенням. В цілому, на думку фахівців, що існувала раніше система управління безпекою та державного нагляду зруйнована [3-5].

З викладеного вище випливає, що тема даної роботи, спрямованої на вирішення згаданих завдань, є актуальною.

**Метою роботи** є підвищення рівня безпеки робіт при зверненні на об'єктах ЗТ з небезпечними речовинами (при зберіганні, транспортуванні, вантажно-розвантажувальних роботах) і ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій, пов'язаних з їх транспортуванням.

**Об'єкти дослідження:**

- засоби і способи забезпечення безпеки технічних працівників підприємств, аварійно-рятувальних підрозділів, задіяних в АРР на об'єктах ЗТ, пов'язаних з перевезенням небезпечних вантажів окисного характеру;

- способи попередження НС при перевезенні небезпечних вантажів на ЗТ;

**Предмет дослідження** - методи і засоби виявлення витоків, прокидання і протікання окислюють речовин, негерметичність запірної арматури ємностей, тріщин, пробоїн, корозійних та інших наскрізних пошкоджень тари, фактів неякісної очищення її поверхонь, технічних агрегатів і робочих поверхонь після контакту з окислюючими речовинами.

**Задача** полягає в теоретичному обґрунтуванні ефективного і простого в застосуванні способу експрес виявлення речовин окисного характеру в умовах перевізного процесу з метою запобігання НС і при проведенні АРР в зоні НС.

					НУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01	Лист
Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		7

# Розділ 1. БЕЗПЕКА ПОВОДЖЕННЯ З НЕБЕЗПЕЧНИМИ РЕЧОВИНАМИ НА ТРАНСПОРТІ

## 1.1 Можливість виникнення надзвичайних ситуацій, що виникають при перевезенні вантажів залізничним транспортом

Розвиток ринкової економіки та стратегічний курс на європейську інтеграцію держави визначають пріоритетні напрямки розвитку залізничного транспорту України, ставлять завдання забезпечення високої конкурентоздатності та ефективності діяльності за рахунок зростання обсягів перевезення вантажів і пасажирів, раціонального використання основних фондів, удосконалення роботи всіх служб та підвищення продуктивності перевезень.

Залізничний транспорт є нині важливою ланкою народного господарства України, на долю якої припадає до 70% перевезень, що здійснюється в країні усіма видами транспорту.

Для сталого розвитку транспортного комплексу необхідне гармонійне поєднання технічного розвитку рухомого складу та інфраструктури залізниць з розвиненою системою реагування на надзвичайні ситуації, які можуть виникнути при перевезенні небезпечних вантажів.

Особливо небезпечними є надзвичайні події, які супроводжуються пожежами (вибухами) цистерн з легкозаймистими і горючими рідинами та зрідженими вуглеводневими газами, а також розливанням (викиданням) горючих рідин і сильнодіючих отруйних речовин.

Чимала небезпека також від пожежі твердих горючих матеріалів у рухомому складі та на виробничих об'єктах залізничного транспорту.

Найбільшу небезпеку при перевезенні складають вантажі, які містять речовини, матеріали, вироби, відходи виробничої та іншої діяльності, що (за наявності певних факторів) можуть під час перевезення спричинити вибух, пожежу, пошкодження технічних засобів, приладів, споруд та інших об'єктів, заподіяти матеріальні збитки

					НУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01	Лист
Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		8



та шкоду довкіллю, а також призвести до загибелі, травмування, отруєння людей і тварин.

## 1.2 Небезпечні речовини, що перевозяться залізничним транспортом та основні причини виникнення аварій і пожеж на залізниці

Речовини та вироби, залежно від ступеня небезпеки їх властивостей поділяються на 9 класів [6]:

1-й клас - вибухові матеріали;

2-й клас складають стиснені, скраплені та розчинені під тиском гази;

3-й клас - легкозаймисті рідини;

4-й клас - легкозаймисті тверді речовини, самозаймисті речовини та речовини, що виділяють займисті гази при взаємодії з водою;

5-й та 6-й класи відповідно складають окисники і органічні пероксиди та отруйні речовини;

7-й клас - радіоактивні речовини;

8-й клас - їдкі та (або) корозійні речовини;

9-й клас складають речовини, які не ввійшли в жоден з перших восьми класів.

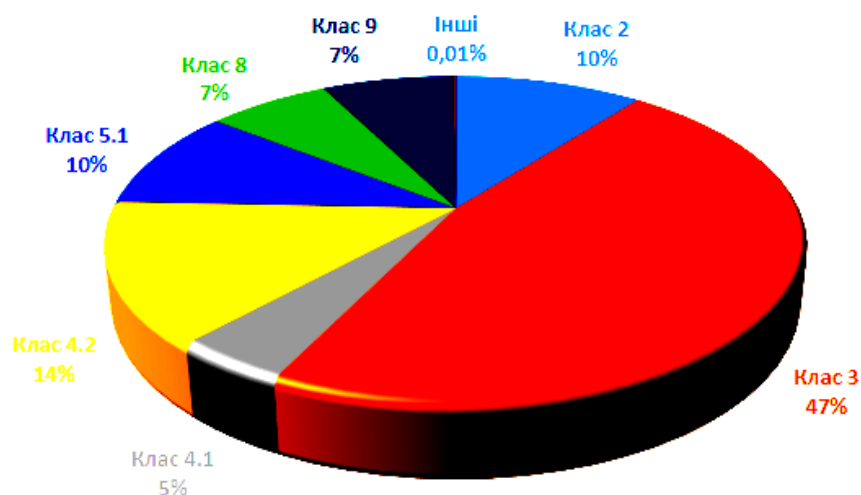


Рис. 1.1

Співвідношення кількості перевезених у 2018 році вантажів за класами небезпеки

Відносна кількість речовин різних класів, що перевозиться залізничним транспортом становить[7]:

1 клас - 6,4 %; 4 клас - 10,3 %: 7 клас - 1,5 %;

2 клас - 7,3 %; 5 клас - 8.9 % : 8 клас - 12,5 %;

3 клас-23,7%; 6 клас-20,4%; 9 клас-9.0%;

Розглянемо можливі наслідки аварій з небезпечними вантажами при перевезенні їх залізничним транспортом.

Аварії на залізничному транспорті являють собою небезпечні події техногенного характеру, що призводять до загибелі людей, або створюють на об'єкті чи окремій території загрозу життю та здоров'ю людей, призводять до руйнування будівель, споруд, обладнання і транспортних засобів. порушення виробничого або транспортного процесу, або завдають шкоду довкіллю.

Надзвичайні ситуації, які спричиняються аваріями, являють собою порушення нормальних умов життя і діяльності людей на об'єкті або території та можуть призвести до загибелі людей, тварин і рослин, значних матеріальних збитків та (або) завдати шкоду довкіллю.

Необхідно відзначити, що нині в Укрзалізниці приділяється значна увага проблемам безпеки при перевезенні вантажів, в тому числі й небезпечних, та організації ліквідації аварій, що супроводжуються пожежами [8].

Розгляд причин виникнення аварій, які мали місце на залізничному транспорті при перевезенні небезпечних вантажів, показує, що кожна аварія може мати два принципових варіанти розвитку [8, 9]:

1) аварія без пожежі (перекидання вагону, сходження з рейок, розливання або витік небезпечних вантажів тощо);

2) аварія, яка супроводжується пожежею (горіння цистерни, горіння продукту, що витікає або розливається, горіння інших вагонів і стаціонарних споруд тощо).

Найбільш важкими та небезпечними випадками аварій є такі, що пов'язані з пожежами, бо у цьому випадку ліквідація наслідків аварій пов'язана, у першу чергу, з необхідністю ліквідації горіння. Тільки після ліквідації пожежі можливе проведення

усього комплексу робіт, необхідних для ліквідації наслідків аварії та відновлення руху поїздів.

При аваріях на залізничному транспорті можливі [10-12]:

- скупчення великої кількості рухомого складу із різноманітними вантажами;
- швидке розповсюдження полум'я всередині вантажних вагонів, перехід полум'я на сусідні вагони, цистерни, будівлі та споруди;
- вибухи та інтенсивне горіння залізничних цистерн з ЗВГ, ЛЗР та ГР;
- вилив легкозаймистих, горючих, отруйних та інших токсичних рідин з цистерн та утворення загазованих зон на прилеглий території;
- загрози для людей, які знаходяться у сусідніх вагонах, що горять, виробничого персоналу та населення при виникненні паніки;
- інтенсивний рух поїздів та локомотивів, який не можна припинити;
- складність встановлення виду речовини та матеріалів, які горять та знаходяться в сусідніх вагонах;
- обмежена кількість під'їздів та підступів до рухомого складу, який горить, складні умови прокладання рукавних ліній;
- відсутність або віддаленість джерел водопостачання;
- наявність контактних мереж, що знаходяться під великою напругою;
- значне забруднення довкілля: атмосфери, ґрунту, підземних та поверхневих вод.

Основними причинами надзвичайних ситуацій із ЗВГ, ЛЗР і ГР є пробій корпусу цистерни при зіткненні, відмова запірної арматури цистерни, схід з рейок цистерни з подальшим розливанням небезпечного вантажу, розрив та розгерметизація трубопроводу, що з'єднує цистерну з резервуаром на зливно-наливній естакаді, розгерметизація та зрив кутового вентиля цистерни з небезпечним вантажем.

Вивчення аварій без пожежі дозволило встановити, що при їх розвитку можливе утворення вибухонебезпечних зон загазування при розливанні та витіканні ЗВГ і ЛЗР, зон розповсюдження токсичних продуктів з небезпечними концентраціями.

					Лист
Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата	11

НУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01

При цьому розміри вибухонебезпечних зон при розливанні та витіканні ЗВГ, ЛЗР і ГР на сортувальній станції можуть сягати до 330 м, а висота вибухонебезпечної зони - до 10 м. Площа аварійного розливу від однієї цистерни з ЗВГ, ЛЗР та ГР залежить від метеоумов, стану баласту, ухилу колії, рельєфу місцевості та може складати 160-300 м<sup>2</sup>. Площа розливу ЛЗР та ГР на станціях залежить від місця аварії та кількості цистерн, які отримали пошкодження. Для найбільш несприятливих сценаріїв аварії площі розливу можуть складати для станцій, на яких здійснюються накопичення та транспортування рідин, до 3000 м, а для інших станцій - 1500 м. Ймовірні зони розповсюдження хмар деяких токсичних речовин з вражаючими концентраціями на відкритій місцевості залежить від маси розливу рідини, швидкості вітру і стану атмосфери та можуть сягати кількох кілометрів.

### **1.3 Причини аварій і пожеж залізничних цистерн, що перевозять нафтопродукти**

Під аварійними подіями розуміються випадки крушіння і аварій, а також зіткнень і сходу рухомого складу, в якому перевозилися нафта і нафтопродукти.

На підставі статистичних даних було виділено чотири основні типи інцидентів при перевезенні нафтопродуктів на залізничному транспорті [8, 13]. Результати представлені в таблиці 1.1.

Найбільш небезпечні по своїх наслідках випадки, які відбуваються із-за зіткнення або сходу з рейок рухомого складу і, особливо, при аваріях і крахах поїздів, у складі яких опинилися вагони або цистерни з нафтою і нафтопродуктами [14].

Таблиця 1.1

Інциденти з цистернами, що перевозять нафтопродукти

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	1998-
Тіч з-за дефекту котла	124	133	297	236	313	314	258	261	280	292	236	2744
Тіч зливного	413	302	254	221	204	224	221	245	266	182	197	2729

приладу												
Тінь скрізь арматуру котла	36	41	52	45	32	33	36	41	31	32	35	414
Тінь скрізь Нещільн о люк	104	42	30	40	29	30	45	39	65	47	52	523

Згідно даних наданих АТ «Укрзалізниця» за 2018 рік було перевезено 12378,147 тис. т вантажу, з яких 2365,654 тис. т відправлено на експорт, 2525,776 тис. т імпорتنі перевезення та 2001,570 тис. т транзитні перевезення. Всього було перевезено 295445 вагонів та 22868 контейнерів з небезпечними вантажами. Порівняльний аналіз вантажообігу небезпечних вантажів за 2017-2018 роки наведено у таблицях 1.2 - 1.4.

Таблиця 1.2

Порівняльний аналіз вантажообігу небезпечних вантажів за 2017-2018 роки.

Вид перевезень	Звітний рік	
	2017	2018
Експортні перевезення, тис. т	2 470,879	2 365,654
Імпорتنі перевезення, тис. т	1 915,785	2 525,776
Транзитні перевезення, тис. т	2 150,457	2 001,570
Внутрішні перевезення, тис. т	5 589,101	5 485,147
Всього, тис. т	12 126,422	12 378,147

Таблиця 1.3.

Кількість небезпечних вантажів перевезених за 2018 рік з урахуванням класу вантажу (вагони)

Клас небезпеки	Всього вагонів	Всього перевезено, тис. т.	Відправлено				Імпортні перевезення		Транзитні перевезення	
			всього		в т.ч. на експорт		ваг.	тис. т.	ваг.	тис. т.
			ваг.	тис. т.	ваг.	тис. т.				
Клас 1 <i>Вибухові матеріали</i>	34	1,456	34	1,456	2	0,126	0	0	0	0
Клас 2 <i>Гази</i>	88709	1293,394	31743	316,562	21990	122,577	14043	414,674	42923	562,157
Клас 3 <i>Легкозаймісті рідини</i>	120405	5654,032	69284	3037,67	15049	323,098	29654	1684,39	21467	931,971
Клас 4.1 <i>Легкозаймісті тверді речовини</i>	8110	542,571	80	5,105	24	1,519	1957	131,027	6073	406,439
Клас 4.2 <i>Речовини, здатні до самозаймання</i>	28928	1683,647	28197	1682,61	22549	1412,68	409	0,794	322	0,247
Клас 4.3 <i>Речовини, які виділяють займісті газу, взаємодіючі з водою</i>	33	1,853	33	1,853	0	0	0	0	0	0
Клас 5.1 <i>Речовини, що окиснюють</i>	18573	1236,816	17305	1157,86	150	4,308	924	56,479	344	22,473
Клас 5.2 <i>Органічні пероксиди</i>	15	1,022	15	1,022	0	0	0	0	0	0
Клас 6.1 <i>Токсичні речовини</i>	368	5,956	33	0,064	32	0	270	2,859	65	3,034
Клас 6.2 <i>Інфекційні речовини</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Клас 7 <i>Радіоактивні матеріали</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Клас 8 <i>Корозійні речовини</i>	12794	584,727	11524	520,154	680	25,69	1229	63,132	41	1,441
Клас 9 <i>Інші небезпечні речовини</i>	17476	851,607	16445	812,089	4420	242,481	595	22,327	436	17,191
Разом	295445	11857,08	174693	7536,445	43173	2132,479	49081	2375,682	71656	1944,954

Таблиця 1.4.

Кількість небезпечних вантажів перевезених за 2018 рік з урахуванням класу вантажу (контейнери)

Клас небезпеки	Всього контейнерів	Всього перевезено, тис. т.	Відправлено				Імпортні перевезення		Транзитні перевезення	
			всього		в т.ч. на експорт		конт.	тис. т.	конт.	тис. т.
			конт.	тис. т.	конт.	тис. т.				
Клас 1 <i>Вибухові матеріали</i>	3	0,083	0	0	0	0	3	0,083	0	0
Клас 2 <i>Гази</i>	332	2,176	238	1,282	236	1,224	6	0,133	88	0,761
Клас 3 <i>Легкозаймісті рідини</i>	6192	135,056	1884	55,835	1701	51,735	1867	32,371	2441	46,85
Клас 4.1 <i>Легкозаймісті тверді речовини</i>	691	20,657	684	20,513	684	20,513	3	0,041	4	0,103
Клас 4.2 <i>Речовини, здатні до самозаймання</i>	955	30,9	955	30,9	925	29,885	0	0	0	0
Клас 4.3 <i>Речовини, які виділяють займісті газу, взаємодіючі з водою</i>	20	0,477	4	0,069	0	0	7	0,144	9	0,264
Клас 5.1 <i>Речовини, що окиснюють</i>	17	0,445	7	0,181	0	0	10	0,263	0	0
Клас 5.2 <i>Органічні пероксиди</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Клас 6.1 <i>Токсичні речовини</i>	526	12,247	115	2,981	74	2,005	44	1,021	367	8,246
Клас 6.2 <i>Інфекційні речовини</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Клас 7 <i>Радіоактивні матеріали</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Клас 8 <i>Корозійні речовини</i>	11652	266,257	9009	178,258	5942	110,925	2633	87,759	10	0,24
Клас 9 <i>Інші небезпечні речовини</i>	2480	52,767	970	24,335	610	16,888	1501	28,28	9	0,152
Разом	22868	521,065	13866	314,356	10172	233,175	6074	150,094	2928	56,616

ЗМ	Арк.	№ документа	Підпис	Дата
----	------	-------------	--------	------

НУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01

Лист

14

Всі випадки течі цистерн з нафтою або нафтопродуктами відбулися в поїздах, а так само при маневрових операціях і в своїй більшості із-за несправностей рухомого складу.

Причини таких несправностей наступні:

1. не завжди якісно ведеться розслідування цих випадків, у зв'язку з чим, не встановлюються першопричини події;
2. порушення, що допускаються при маневровій роботі на сортувальних горках. Допускаються удари, що приводять до пошкодження цистерн;
3. невчасне усунення несправностей, що з'явилися;
4. неякісна підготовка цистерн для перевезення нафти і нафтопродуктів;
5. неякісна підготовка цистерн в депо або при огляді на пункті технічного огляду (ПТО) станцій;
6. недоліки в розробці місцевих інструкцій по маневровій роботі з рухомим складом, завантаженим нафтою і нафтопродуктами;
7. моральний і фізичний знос, старіння рухомого складу для перевезення нафти і нафтопродуктів.

Аналіз аварійності на залізницях показує, що однією з основних причин крушінь, аварій, сходу пасажирських і вантажних поїздів, а також зіткнень поїздів були низька технологічна дисципліна і недостатній професійний рівень персоналу залізниць при виконанні технологічних процесів.

Система управління безпекою перевезень, що діє в даний час, не забезпечує необхідної зацікавленості працівників в якісному і своєчасному виконанні технологічних процесів, не розкриває порушення і не запобігає їх наслідкам. На залізних дорогах:

- систематично порушується встановлений порядок забезпечення вимог безпеки в ім'я виконання плану перевезень (графіка надання необхідних «вікон» для ремонту; режиму праці і відпочинку локомотивних бригад), недостатньо виділяються необхідні ресурси відповідно до встановлених вимог технологічних регламентів;

Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата

- є пріоритет об'ємних (кількісних) показників при ремонті технічних засобів залізничного транспорту (рухомого складу, шляху і ін.) перед якісними показникам і, зокрема забезпеченням безпеки руху;

- відсутній механізм раціонального використання ресурсів перевезень, що виділяються на забезпечення безпеки, який міг би ґрунтуватися на кількісній оцінці ефективності методів, систем і пристроїв забезпечення безпеки перевезень.

В результаті реформування залізничного транспорту України на ринку транспортних послуг крім «Укрзалізниці» з'являється велике число незалежних учасників перевізного процесу, діяльність яких впливає на безпеку руху поїздів. Будучи комерційними організаціями, вони схильні до здійснення своєї діяльності по витяганню максимального прибутку, часто в збиток забезпеченню безпеки руху.

Система якості перевізного і процесів, що забезпечують його, повинна гарантувати виконання обов'язкових норм і правил в області безпеки руху, а самі ці норми і правила повинні розроблятися з урахуванням захисту від всіх виявлених в експлуатації і можливих в майбутньому неприпустимих ризик виникнення транспортних подій і пов'язаних з ними шкоди для життя і здоров'я людей, майна і навколишнього середовища.

Необхідно прагнути до того, щоб ризик виникнення транспортної події, збитку, що супроводжується спричиненням, був достатньо малий, а ефект від підвищення безпеки руху - незрівнянний з витратами на реалізацію додаткових заходів по підвищенню безпеки руху [15].

У випадках порушення безпеки руху при перевезенні нафти і нафтопродуктів мали місце такі події:

15.06.2005 р. на 220 км. ПК 4 перегони Зубцов-Арістово у вантажному поїзді допущений схід 31 навантаженого вагону. В результаті пошкоджені: 25 вагонів до ступеня виключення з інвентаря, один вагон - в об'ємі капітального ремонту і 5 вагонів - в об'ємі поточного відцепного ремонту, 625 метрів шляху, втрачено 862,1 т топкового мазуту, забруднено близько 2 га землі [16].

10.10.2005 р. на станції Кочетовка Південно-східної залізниці відбувся схід на сортувальній горці восьмівісьної цистерни з бензином з подальшим зіткненням з



наступною цистерною і спалахом вантажу в обох вагонах з втратою 104 тон бензину [16].

03.08.2007 у Львові близько 6 ранку на складах нафтобази "Галнафтогазу", що знаходиться неподалік старовинної центральної частини міста на вул. Пластовій, виникла пожежа [17].

На нафтобазу заїхав маневровий локомотив з трьома платформами щебеню попереду. Локомотив на швидкості в'їхав в цистерни з бензином А-95, які стояли на тупиковій колії (12 одиниць) та чекали розвантаження. Внаслідок зіткнення цистерни деформувалися та відбулося загорання трьох із них.

08.11.2010 На перегоні Білосток-Варшава зіткнулися 2 вантажних потяги. Внаслідок аварії спалахнула одна із цистерн. Згодом вогонь перекинувся на інші вагони. В результаті повністю знищені 17 залізничних цистерн з дизельним паливом та бензином. Надзвичайним службам також вдалося вберегти від займання ще шість цистерн поїзда. Внаслідок інциденту постраждали дві людини. Ремонт залізничного полотна займе щонайменше місяць [8].

#### **1.4 Оцінка пожежної небезпеки при перевезенні небезпечних вантажів залізничним транспортом**

Руйнування залізничних цистерн із зрідженим вуглеводневим газом (ЗВГ), легкозаймистими рідинами (ЛЗР) та горючими рідинами (ГР) може призвести до надзвичайних ситуацій природного та техногенного характеру, які, згідно з [18], належать до аварій одного з рівнів: А, Б або В.

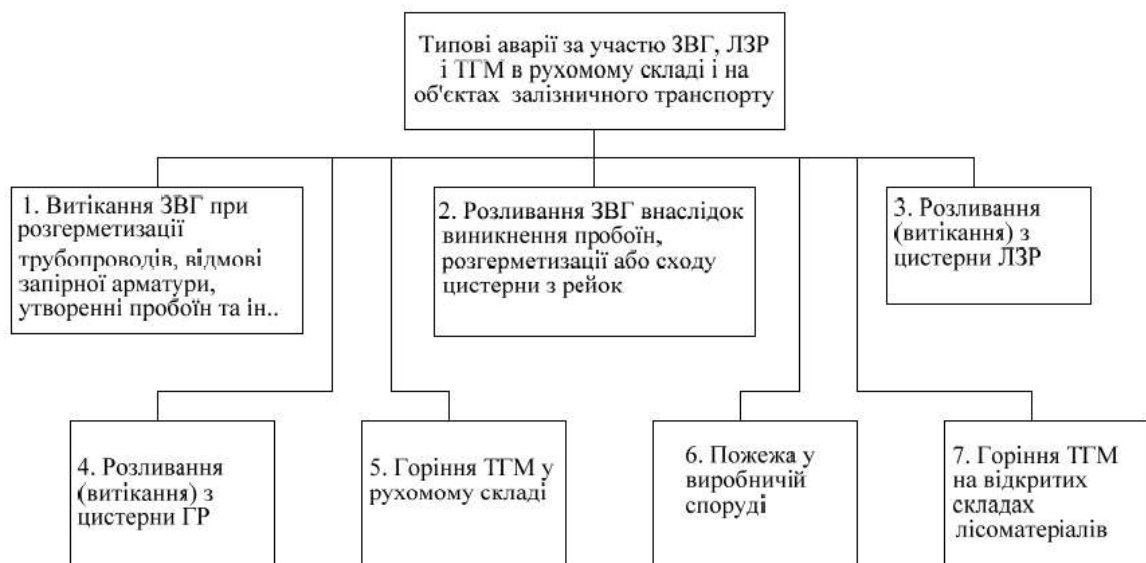
На рівні „А” аварія характеризується розвитком у межах одного виробництва (цеху, відділення, виробничої ділянки), яке є структурним підрозділом виробництва, що має під’їзні залізничні колії.

На рівні „Б” аварія характеризується переходом за межі структурного підрозділу та розвитком її в межах підприємства . На рівні „В” аварія характеризується розвитком та переходом за межі території підприємства,

можливістю впливу вражаючих чинників аварії на населення розташованих поблизу населених пунктів та інші підприємства (об'єкти), а також на довкілля.

Необхідно відзначити, що нині в Україні, на жаль, відсутні єдині підходи до оцінювання обстановки, яка складається в результаті надзвичайних ситуацій, що супроводжуються пожежами небезпечних вантажів, які можуть бути використаними безпосередньо для прийняття обґрунтованих рішень на ліквідацію надзвичайних ситуацій з такими вантажами, що впливають на об'єкти інфраструктури залізничного транспорту, а саме: вантажні і сортувальні станції, контейнерні площадки, локомотивні і вагонні депо, склади зберігання небезпечних вантажів, станції наливання та зливання нафтопродуктів, шпалопросочувальні заводи тощо.

Аналіз аварій, які сталися з небезпечними вантажами в рухомому складі та на об'єктах залізничного транспорту, дозволили виявити аварії з максимально можливими негативними наслідками їх реалізації при розвитку за найнесприятливішим сценарієм [19]. Такі аварії отримали назву типових. Класифікація типових аварій за участю ЗВГ, ЛЗР, ГР і ТГМ надана на рис. 1.2.



**Рис. 1.2. Типові аварії в рухомому складі та на об'єктах залізничного транспорту за участю небезпечних вантажів**

Як бачимо з рис. 1.2., до аварії першого типу належать витікання ЗВГ при розгерметизації трубопроводів, відмові запірної арматури, утворенні пробоїн тощо.

Аварія другого типу пов'язана з розливанням ЗВГ внаслідок виникнення пробоїн, розгерметизації або сходу цистерни з рейок. Ці аварії пов'язані з цистернами (резервуарами), що містять у собі ЗВГ. До аварії третього типу належить розливання (витікання) з цистерни легкозаймистої рідини. Аварія четвертого типу пов'язана з розливанням (витіканням) з цистерни горючої рідини. Ці аварії виникають з цистернами, які, відповідно, містять у собі ЛЗР і ГР.

Аварія п'ятого типу виникає при горіння у вагонах (платформах) твердих горючих матеріалів. З пожежами у виробничих спорудах залізничного транспорту, які містять у собі ТГМ, пов'язана аварія шостого типу. До аварії сьомого типу належить горіння ТГМ на відкритих складах лісоматеріалів, наприклад, на шпалопросочувальних заводах. Аварії восьмого – десятого типів пов'язані з сильнодіючими отруйними речовинами [19]. До аварії восьмого типу належить розливання (витікання) скрапленої СДОР з цистерни (резервуару). Аварія дев'ятого типу виникає при викиданні (витіканні) з цистерни стисненої СДОР.

З розливанням (витіканням) з цистерни рідкої СДОР пов'язана аварія десятого типу. Розглядання умов виникнення типових аварій дозволило виявити можливі місця їх протікання [20]. Так, на станціях наливання та зливання нафтопродуктів можливе виникнення аварій 1 – 4 типів, на сортувальних станціях можуть статися аварії 1 – 5 типів, ці аварії можливі також на вантажних станціях і контейнерних майданчиках, у локомотивних депо можуть відбутися аварії 3, 4 та 6 типів. Аварія 6 типу може також виникнути у складах зберігання ТГМ, а аварія 7 типу – на шпалопросочувальних заводах. Необхідно також відзначити, що за підрахунком усіх найменувань небезпечних вантажів, які надані в [21], на ЗВГ припадає 7,3 % найменувань небезпечних вантажів, ЛЗР складають 23,7 % від усієї кількості небезпечних вантажів, а ТГМ та СДОР утворюють відповідно 10,3 % і 20,4 % від небезпечних вантажів усіх класів, що перевозяться залізницею.

Саме тому розглянемо особливості розвитку та утворення аварійних ситуацій за участю зріджених вуглеводневих газів, легкозаймистих і горючих рідин, твердих горючих матеріалів та сильнодіючих отруйних речовин. При з'ясуванні особливостей типових аварій за участю ЗВГ необхідно враховувати низку специфічних

особливостей [20]: – при будь-якій температурі докiлля вміст цистерни, як правило, уявляє собою двофазне середовище (рідина–пар) з тиском, який перевищує атмосферний (іноді у 7– 8 разів); – розгерметизація цистерни у будь-якому її місці призводить до витоку рідкого та (або) пароподібного середовища з утворенням у докiллі вибухонебезпечної пароповітряної хмари; – при витоку рідкої фази одна її частина (у деяких випадках до 40%) миттєво випаровується, інша частина утворює дзеркало розливу, з якого відбувається інтенсивне випаровування речовини; – ЗВГ, що перевозяться, є займистими речовинами, мінімальні енергії займання їх пари з повітрям дуже низькі.

Виходячи з цього, найбільш ймовірним завершенням аварії з розгерметизацією цистерни є займання через деякий час речовини, що витікає з цистерни; – згоряння вибухонебезпечних пароповітряних хмар паливно-повітряних сумішей може призвести до утворення ударних хвиль та, у подальшому, руйнування навколишніх об'єктів; – при нагріванні цистерни із ЗВГ у вогнищі пожежі відбувається підвищення температури рідини з відповідним збільшенням тиску парів всередині ємності, а також збільшення температури стінок цистерни, особливо у верхній її частині, яка не омивається рідкою фазою. Запобіжні клапани не встигають стравлювати газ і тому через 15 – 25 хв. цистерна руйнується з вибухом, викидом полум'я на висоту до 150 м та утворенням нових вогнищ горіння на відстані до 150 м. [20].

Аналіз аварій, які відбувалися з наявністю легкозаймистих і горючих рідин, показав, що основними причинами аварій з такими небезпечними вантажами можуть бути: витікання речовини в результаті розгерметизації, відмови запірної арматури, виникнення пробоїн та ін.; розливання речовини в результаті виникнення пробоїни, розгерметизації або сходу з рейок; утворення вибухонебезпечної концентрації речовини у цистерні (резервуарі) [20]. Можливі варіанти розвитку аварій з ЛЗР і ГР надані на рис. 1.3.



**Рис. 1.3. Варіанти розвитку аварії з легкозаймистими та горючими рідинами**

Як видно з рис. 1.3, у варіанті 1лг можливе виникнення таких надзвичайних ситуацій [20]: - ситуація 1.1лг – стійке факельне горіння; - ситуація 1.2лг – утворення вибухонебезпечної хмари з наступним вибухом ППС. У залежності від умов горіння ситуація 1.1лг може мати такі наслідки:

1) безпосередній контакт полум'я з корпусом аварійної або сусідньої цистерни відсутній. У цьому випадку небезпека руйнування цистерни незначна;

2) факел полум'я обтікає корпус аварійної або сусідньої цистерни з ЛЗР. У такому випадку можливе руйнування цистерни з розливом продукту, що горить.

При ситуації 1.2лг можна очікувати на такі наслідки розвитку пожежі:

1) пожежі у сусідній будівлях та спорудах, коли величина густини теплового випромінювання факела полум'я більша за допустиму величину теплоти займання матеріалу цих об'єктів, тобто ( $q_{ф.п.} > q_{з.м.}$ );

2) пожежа на місці розливу, коли густина теплового випромінювання факела полум'я більша за допустиму величину теплоти займання розлитої речовини ( $q_{ф.п.} > q_{з.м.}$ );

Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата
----	------	-------------	--------	------

3) руйнування сусідніх цистерн, будівель та споруд, коли надлишковий тиск при вибуху ППС перевищує надлишковий тиск, на який розрахована будівля або споруда, тобто  $\Delta P > \Delta P_{\text{доп.}}$ .

При розливанні ЛЗР у результаті виникнення пробоїн, розгерметизації або сходу цистерни з рейок (варіант 2лг) можливий такий розвиток пожежі [20]:

- ситуація 2.1лг – пожежа на місці розлитого продукту;
- ситуація 2.2лг – утворення вибухонебезпечної хмари з наступним вибухом ППС;
- ситуація 2.3лг – пожежа на території об'єкта внаслідок попадання нафтопродукту в систему промислової каналізації.

У залежності від умов горіння ситуація 2.1лг може мати розвиток аналогічній ситуації 1.1лг. Ситуація 2.2лг розвивається за сценарієм ситуації 1.2лг. Ситуація 2.3лг можлива за наявності на об'єкті джерела займання речовини, який потрапив у промислову каналізацію об'єкта.

При утворенні вибухонебезпечної концентрації ЛЗР у цистерні (резервуарі), тобто при варіанті 3лг, можливе утворення таких аварійних ситуацій [20]:

- ситуація 3.1лг – займання ППС з наступною пожежею цистерни;
- ситуація 3.2лг – вибух (займання) ППС з наступним руйнуванням цистерни при вибуху.

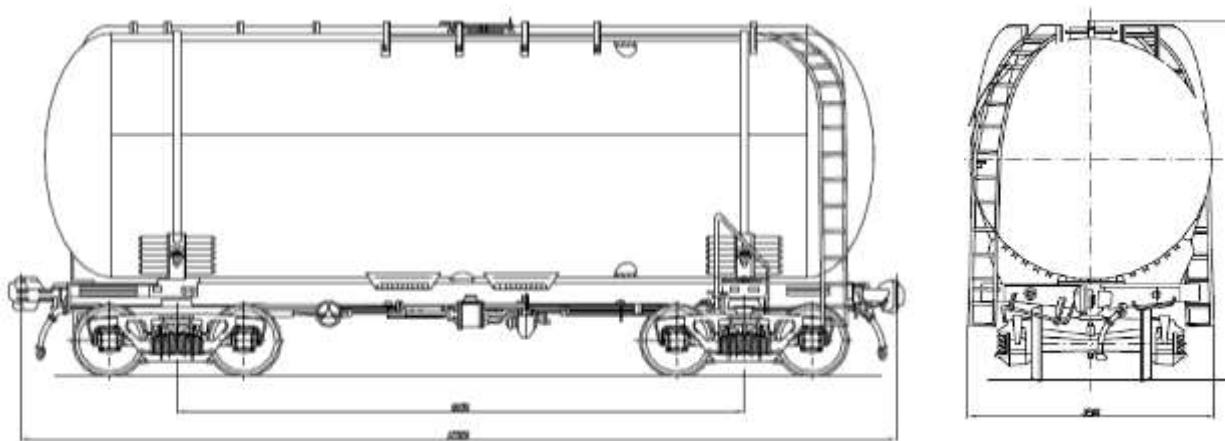
Виникнення великої кількості різноманітних аварійних ситуацій з небезпечними вантажами вимагає від посадових осіб залізниці проведення оцінки обстановки та вироблення своєчасних, обґрунтованих рішень, спрямованих на ліквідацію наслідків аварій.

## **1.5 Стан та якість залізничних котлів цистерн, що експлуатуються в Україні**

Залізничні цистерни призначені для перевезення різних по своїх властивостях вантажів. Це обумовлює істотну відмінність їх як по конструкції, так по окремих вузлах і елементах [22].

					Лист
Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата	

НУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01



**Рис. 1.4. Цистерна для перевезення бензину і світлих нафтопродуктів**

Цистерна (рис. 1.4) складається з наступних основних частин: рами 7, ходовій частині 6, ударно-тягових приладів 5, гальмівного устаткування 8, котла 4, внутрішніх 3 і зовнішніх 10 сходів, кріплення котла на рамі 9, пристроїв завантаження і вивантаження 5, запобіжної арматури 2. Цистерна може бути обладнана додатково пристроєм розігрівання вантажу, термоізоляцією і тіньовим захистом. Можливо в цистернах різне поєднання складових частин, а у свою чергу кожна з цих цистерн може бути конструктивного різного виконання.

У зв'язку з цим цистерни можна класифікувати по наступних ознаках [23].

1. За призначенням: для наливних вантажів; для зріджених; для в'язких; для швидкопсувних; для тих, що твердіють; для порошкоподібних.
2. По наявності пристроїв у котла: без додаткових пристроїв; з тіньовим захистом; з трубчастими змійовиками підігріву; з кожухом, що підігріває; з термоізоляцією; з термоізоляцією і кожухом, що підігріває; з термоізоляцією і трубчастими електронагрівачами; з термоізоляцією і трубчастими змійовиками подогреває пристроєм аеропневмовигрузки.
3. По конструкції елементів, що несуть: рамною або безрамною.
4. За способом завантаження вантажу: відкритий, закритий.
5. За способом вивантаження: під тиском (передавлюванням, сифонуванням, аеропневматичний - ніжній і верхній); без тиску (самоплив).

Зм	Арк.	№ документу	Підпис	Дата

6. За станом вантажу при русі: цистерни без тиску; під тиском.
7. За способом розігрівання вантажу в котлі: паропідігрів зовнішній (кожух, змійовики), внутрішній (змійовики) електропідігрів (електронагрівачі).
8. По підтримці температурного режиму вантажу: з термоізоляцією; без термоізоляції.
9. По осності: 4-х, 8-ми вісні.
10. По габариту: ГОСТ 9238-83.
11. По приналежності: парк залізниці; парк промислового транспорту.

У рамної конструкції котел з пристроями встановлюється на платформу, що включає раму, гальмівне і автозчіпне устаткування і ходову частину. У чотиривісних цистерн з відстанню між осями зчеплення автозчеплень 12 020 мм і базою 7800 мм котел встановлюється на типову платформу. Деталі і вузли платформи виконуються з низьколегованих і ливарних сталей підвищеної якості.

У цистерн рамної конструкції для запобігання зсуву котла із-за подовжніх зусиль він кріпиться до рами в середній частині спеціальними болтами, запресованими в лапи рами і лапи котла. Кріплення кінцевих частин котла, лежачих на дерев'яних брусках, прикріплених до жолобів опор шкворневих балок рами, здійснюється чотирма хомутами з муфтами і стяжними болтами. Затягують хомути муфтою, що сполучає їх наконечники із стяжним болтом, що має ліве різьблення. Останніми роками на ряду цистерн встановлено два хомути з тарілчастими пружинами.

Котли цистерн розрізняються по конструкції, лінійними параметрами, підсполучними елементами різних пристроїв і матеріалом. По конструкції вони бувають: безсекційні, секційні, бункерного типу. На більшості цистерн встановлюється безсекційний котел, який складається з циліндрової частини та двох днищ. Циліндрова частина котла складена з подовжньо розташованих листів: нижній - броньовий лист - має більшу товщину, чим верхній, зазвичай рівну товщині днища. Днища котла еліптичної форми із співвідношенням висоти опуклої частини до діаметру, рівним 0,2; вони приварюються до циліндрової частини котла стиковими швами. Таким же способом сполучені між собою листи циліндрової частини.



Перевага стикового шва у порівнянні з нахлесточним у відсутності додаткового напруження в зоні швів, обумовлених місцевим згином оболонки, створення кращих умов контролю за якістю швів.

На цистернах безрамної конструкції встановлені котли, що включають обичайку, днище і що відрізняються від котлів рамних конструкцій підсилюючими шпангоутам й опорними листами.

Безсекційні котли встановлюються на всіх цистернах, окрім цистерн для перевезення молока, полівінілхлориду і цементу моделі 15-854.

У період з 1960 по 1990 р.р. парк залізничних цистерн України інтенсивно розширювався. Проте з 1991-92 р.р. темпи нового будівництва значною мірою знизилися. У результаті, за останні 8-10 років, не отримуючи поповнення, парк помітно «постарілий». На сьогоднішній день близько 75% залізничних цистерн знаходиться в експлуатації більше 20 років, близько 40% більше 30 років і так далі

Можна відзначити, що приблизно така ж картина має місце і у всіх інших країнах СНД. Старіння парку залізничних цистерн так чи інакше приводить до збільшення експлуатаційних витрат і, що ще гірше, до зниження загального рівня надійності. Фактичний ризик тільки крупних аварій в країнах СНД, що складав  $(5-8) \times 10^{-4}$ , останніми роками (1986-96 р.р.) виріс в 2 рази і досяг значення  $(1.5-1.6) \times 10^{-3}$  руйнувань від всього об'єму парку залізничних цистерн [24]. Ситуація, що склалася, з одного боку, примушує істотно підсилити контроль за технічним станом ємкостей і шукати нові аргументи і можливості для повнішого використання їх технічного ресурсу, з іншого боку, необхідно критично проаналізувати ситуацію, що склалася, з метою внесення певних корективів до їх проектних рішень.

## **1.6 Забезпечення безпеки поводження з небезпечними вантажами на транспорті**

Дослідники відносять перевезення небезпечних вантажів до основних факторів ризику на залізничному транспорті [25]. Частка небезпечних вантажів в загальному обсязі вантажоперевезень усіма видами транспорту становить близько 20% [1]. В

останні роки спостерігалось значне зростання кількості організацій, що здійснюють діяльність, пов'язану з транспортуванням небезпечних речовин (рисунок 1.1), що стабілізувався в останні 2 роки. Таке зростання обумовлюється, в тому числі, і реорганізацією найбільшого перевізника - ВАТ «РЖД». Найбільша частина в загальному обсязі перевезень ОГ припадає на нафтопродукти. У менших обсягах транспортуються зріджені гази, що окислюють речовини, вибухові матеріали і ін.

У період найбільшого загострення світової економічної кризи фіксується зниження обсягів перевезень НВ, що може бути пов'язано здебільшого з скороченням споживання нафтопродуктів в кризовий період. У міру подолання наслідків кризи з 2012-2013 року можна знову очікувати зростання обсягів перевезених НВ. При цьому в період з 2006 по 2011 рік спостерігається активне (більш ніж в 5 разів) зниження кількості фіксованих цією службою інцидентів, аварій і нещасних випадків з НВ на транспортних об'єктах. У той же час ряд дослідників відзначають почастищення випадків приховування фактів порушень правил безпеки при роботі з НВ і недостатній контроль за їх обліком і розслідуванням [7, 9].

### **1.7. Загальні принципи забезпечення безпеки при поводженні з небезпечними речовинами**

Об'єкти, на яких утворюються, використовуються, переробляються, зберігаються, знищуються, транспортуються небезпечні речовини (в т. ч. і речовини, що окислюють), відносяться до небезпечних виробничих об'єктів і підлягають реєстрації в державному реєстрі.

Першочерговими заходами забезпечення безпеки, як зазначається в [28], є заходи попередження аварійних ситуацій технічного та організаційного характеру. Пріоритет, як правило, віддається розробці найпростіших і пов'язаних з найменшими витратами технічних рішень або організаційних заходів, здатних компенсувати обмежені можливості реалізації великих технічних рішень. Серед найбільш пріоритетних заходів виділяють:

- заходи щодо зменшення ймовірності виникнення інциденту;

- заходи щодо зменшення ймовірності переростання інциденту в аварійну ситуацію;
- заходи щодо зменшення масштабів і тяжкості наслідків аварії, в тому числі що відносяться до систем протиаварійного захисту і контролю;
- інші.

Ухваленню будь-яких організаційно-управлінських і технічних заходів передують ідентифікація потенційних небезпек і оцінка ризику їх виникнення. Одним із значущих способів зниження ризику прояви небезпечних для навколишнього середовища і людини факторів на об'єктах транспорту є своєчасне виявлення порушень в технології перевезення небезпечних вантажів і технічний стан об'єктів транспортної інфраструктури, задіяних в їх перевезенні. В іншому випадку, коли аварійну ситуацію з поширенням на місцевості небезпечних речовин запобігти не вдалося, реалізації захисних заходів має передувати визначення масштабів забруднення навколишнього середовища [29]. Забезпечення безпеки, в тому числі і екологічної, при поводженні з небезпечним вантажем є продуктом синтезу великої кількості різнорідних чинників і зв'язків між ними. Дослідники, що спеціалізуються на питаннях управління безпекою поводження з небезпечними речовинами при транспортуванні небезпечних вантажів, з огляду на характер явищ і об'єктів, виділяють структуру керованих факторів, що включає «мега-», «макро-» і «мікрорівні» [30].

На «мегауровне» представлена система законодавчого і нормативно технічного регулювання соціально-економічних і екологічних інтересів виробників, перевізників, адміністрації та населення територій, одержувачів, уповноважених державних органів.

«Макрорівень» розглядається як технічні системи та засоби керування ними. «Мікрорівень» об'єднує фізичні, хімічні, біохімічні процеси, пов'язані з проявом небезпечних властивостей речовини.

Оптимізація управління безпекою передбачає узгоджене вдосконалення управління рівнями і об'єктами, процесами і явищами. Під такою оптимізацією найчастіше розуміється перегляд схем маршрутів руху вантажів, винесення

підприємств за межі густонаселених районів на «мегауровне», поліпшення експлуатаційних характеристик і надійності роботи рухомого складу, виробничого обладнання на «макро» і «мікрорівнях» [30, 31].

На жаль, останнім часом незаслужено забувають про необхідність проведення модернізації не тільки технічних засобів і реорганізації маршрутів, але і засобів постійної діагностики (моніторингу) прояви фізичних і хімічних чинників, пов'язаних безпосередньо з характером, природою вантажу. Найгостріше це упущення проявляється в транспортній галузі. Значущим є не тільки виявлення або прогнозування передумов, але і своєчасне виявлення самого факту виникнення небезпечного інциденту або аварії. Аналітична система виявлення загрози і встановлення факту виникнення хімічних аварій повинна виявити потенційну аварію ще на стадії її «зародження». В області хімічного виробництва такі системи з тим чи іншим ступенем ефективності вже давно реалізовані, але в транспортному комплексі, в основному через високу специфічність його організації, аналогічні системи малозастосовні [31].

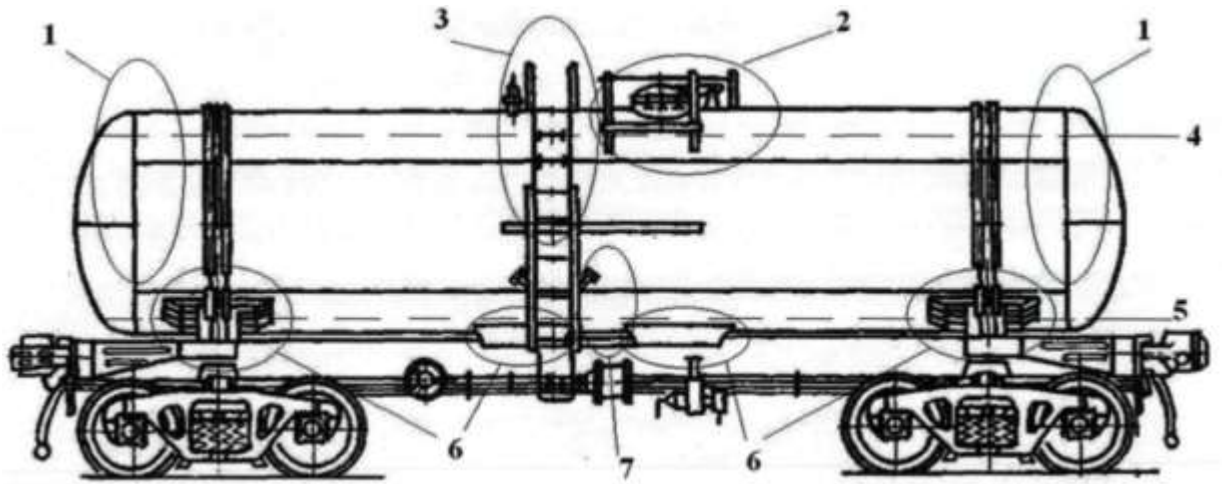
Такий недолік пов'язаний перш за все з тим, що аналіз об'єктів техносфери і навколишнього середовища - завдання для висококваліфікованих фахівців, в той час як в транспортній галузі основні операції з небезпечними речовинами та вантажами виконує персонал, який не має спеціальної підготовки в цій галузі, а кошти аналізу невиправдано дороги для оснащення ними всієї мережі магістралей, задіяних в перевезенні НВ. Важливо відзначити, що в більшості випадків в умовах роботи транспортних підприємств немає необхідності в проведенні кількісної оцінки небезпечних факторів при роботі з небезпечними речовинами. Набагато частіше в умовах транспортування небезпечних речовин необхідно буває на початковому етапі зареєструвати аварійний викид або витік, після чого має слідувати прийняття рішення про подальші дії. У виробничих умовах це завдання вирішують автоматизацією аналізу, але вона доступна тільки при однотипності контрольованих показників. В умовах поточної роботи залізничного транспорту цей спосіб непридатний. Більш складні засоби кількісного визначення застосовують вже, як правило, при оцінці

наслідків для навколишнього середовища і розслідуванні подій. Тут вже виникає потреба в детальному лабораторному аналізі [31].

### 1.8 Скринінг при обороті речовин окисного характеру

Рішення аналітичних задач в ході поточної роботи транспорту і в умовах розвитку і ліквідації НС можна досягти за допомогою методу скринінгу - попереднього експрес-обстеження. Засобами скринінгу при поводженні з окислюючими речовинами можна оснастити персонал пунктів вантаження (наливу) і вивантаження (злиття) окислюють речовин на вантажних станціях, підприємствах вантажовідправників і вантажоодержувачів, станційних пунктів технічного обслуговування (ПТО), провідників і представників вантажовідправника, які супроводжують вантаж, підрозділи хімічної розвідки та інші підрозділи аварійно-рятувальних формувань, задіяні в АРР в зоні НС, пов'язаних з транспортуванням небезпечних речовин.

Наприклад, при огляді завантаженого вагона-цистерни для перевезення рідких окислюють продуктів перед її передачею для перевезення на залізницю, вантажовідправнику доцільно провести повне або вибіркоче експрес-обстеження (скринінг) поверхні котла, рами, візків на предмет наявності витоків в потенційно небезпечних зонах. Найбільш характерні з них показані на прикладі залізничної цистерни моделі 15-1548 [33] для перевезення поліпшеною сірчаної кислоти (рисунок 1.6): 1 - зварні шви з'єднання листів обичайки і днищ, 2 - зливу наливне обладнання, люк-лаз і місця прикріплення елементів їх захисту, 3 - місця прикріплення сходи, 4 - зона кордону рідкої фази всередині котла залитої цистерни, 5 - придонний шар залишків продукту після зливу, 6 - елементи кріплення котла до рами (опорні бруски, лапи, стягнуті хомути), 7 - серединна зона котла.



**Рис. 1.6 Зони потенційно можливих витоків на котлі цистерни моделі 15-1548 для поліпшеної сірчаної кислоти**

Витоку в зонах 1-6 обумовлюються в більшості випадків наскрізними пошкодженнями котла, що викликаються підвищеною корозійною активністю зварних і болтових з'єднань, точок дотику металевих деталей, а також пошкодженням елементів або виходом з ладу зливо-наливної обладнання (в зоні 2). У зоні 7 існує підвищений ризик поперечного тріщиноутворення і поперечного зламу котла при сильних механічних впливах (особливо для цистерн безрамній конструкції).

Засіб має бути досить дешевим, простим, не вимагає спеціальної кваліфікації виконавця і передбачає проведення мінімуму операцій, і головне - допускати можливість масовості, тобто швидкої обробки великої кількості проб. При такому обстеженні можливі два результати - позитивний і негативний.

Негативний результат вважається правильним і остаточним. Проби, що дали позитивний результат, стають основою для прийняття рішення про реалізацію невідкладних заходів щодо усунення небезпечного фактору, наприклад, затримки відправлення вантажу, затримки вагона в ПТО, відставлений на спеціальний шлях до прибуття представників вантажовідправника, виклик аварійно-рятувальних служб і т.д. Або вони передаються для аналізу з використанням більш точних методів, результати яких можуть мати, якщо необхідно, і юридичну силу. Тут скринінг особливо ефективний, оскільки попередня підготовка великої кількості проб і їх доставка - трудомістка й витратна справа. Іншими словами, бажані «польові»

прийоми скринінгу і відповідні експрес-тести для цього [31, 33]. Алгоритм прийняття управлінських рішень, що передбачає використання коштів експрес-контролю наявності небезпечних речовин в повсякденній роботі транспортних підприємств у вигляді блок- схеми представлений на рис. 1.7.

Припущення, що негативний результат розглядається як точний і остаточний, пред'являє високі вимоги до надійності засобів, використовуваних для скринінгу. Довгий час тест-методи хімічного аналізу не входили в число офіційно дозволених, наприклад, для контролю об'єктів навколишнього середовища. Однак в останні роки в багатьох країнах вони атестуються і включаються до списків рекомендованих для широкого використання.

Правильність і відтворюваність отриманих експрес-методами результатів повинна оцінюватися атестованими приладовими засобами кількісного аналізу. Головне завдання перевірки методики - переконатися в тому, що вона дає результати, досить надійні для області застосування. В умовах перевізного процесу прийнятними будуть напівкількісні і часто навіть просто методи якісного визначення [31, 34].

Розробка і оцінка такого засобу для експрес-виявлення (скринінгу) речовин, що окислюють, і є основним завданням цієї роботи. Для успішного розв'язання якої необхідне в першу чергу вивчити інформацію про засобах зберігання і перевезення окислювачів, можливі небезпеки для людини і навколишнього середовища, пов'язаних з їх хімічними і токсичними властивостями, а також розглянути найбільш значимі і поширені методи і засоби виявлення таких речовин.

## 1.9. Висновки до розділу

1. Проаналізовано статистичні дані про безпеку транспортування небезпечних вантажів. Встановлено, що перевезення небезпечних вантажів продовжує залишатися одним з найбільш значущих чинників ризику на залізничному транспорті. Описано основні причини виникнення інцидентів з небезпечними вантажами при їх перевезенні залізничним транспортом.

					Лист
					31
Зм	Арк.	№ документу	Підпис	Дата	

2. Визначено, що використовуються на підприємствах ЗТ способи і засоби попередження інцидентів, аварійних ситуацій, ураження людей не дозволяють своєчасно і оперативно виявляти факти протоків, розсипів і витоків небезпечних речовин, негерметичність запірної арматури транспортних ємностей, наскрізних пошкоджень тари і неякісної очищення різних поверхонь після контакту з небезпечними речовинами.

3. Запропоновано розробити і оснастити працівників підприємств, задіяних в роботі з НВ, аварійно-рятувальні та відновлювальні підрозділи засобами експрес-виявлення (скринінгу) небезпечних речовин, що дозволить на ранньому етапі виявити потенційну загрозу виникнення надзвичайної ситуації (на етапі зародження) і прийняти оперативні заходи по усунення загрози її розвитку. Також показано, що використання засобу скринінгу дозволить запобігти ураженню людей в ході поточної роботи з НВ або при проведенні АРР.

4. Запропоновано алгоритм прийняття рішень про необхідність реалізації підвищених заходів безпеки при проведенні робіт з небезпечними вантажами, заснований на застосуванні засобів скринінгу.

						Лист
						32
Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата	НУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01	



## Розділ 2. РЕЧОВИНИ ОКИСНОГО ХАРАКТЕРУ І ЗАСОБИ ЇХ ТРАНСПОРТУВАННЯ

До речовин окисного характеру, включаються відповідно до ДСТУ 4500-3:2008 «Грузы опасные. Классификация» [36] в 5 клас (підклас 5.1) небезпечних вантажів, відносять речовини, здатні викликати займання інших речовин в результаті екзотермічної окисно-відновної реакції, підтримувати горіння інших речовин. Багато з окиснювачів в певних умовах або в суміші з іншими речовинами можуть викликати вибух. До сильних окиснювачів можна віднести і прості речовини - галогени, які також досить легко вступають в реакції окислення.

Значна частина речовин, що окислюють, високотоксичні для людини і навколишнього середовища. Серед них зустрічаються з'єднання різних хімічних класів і різного ступеня токсичності. При цьому майже всі вони характеризуються високою реакційною здатністю, загальнотоксичною і місцевою дратівливою дією. Тому, за своїми суміжних властивостям окремі речовини можуть бути віднесені і до 2, 7 і 8 класів. Це означає, що при їх виробництві, зберіганні, транспортуванні та застосуванні слід дотримуватися особливих заходів безпеки і використання в технологічних процесах апаратів, виготовлених із стійких до агресивного впливу матеріалів [36-384].

У 5 клас небезпечних вантажів входять також органічні пероксиди (підклас 5.2), що містять у структурі групи ROOR. Їх можна розглядати як похідні пероксиду водню (H-O-O-H). Подібно до нього, органічні пероксиди термічно нестійкі, легко піддаються розкладанню, а також чутливі до ударів і тертя, що може призвести до вибуху.

В рамках даної роботи основна увага приділена великотоннажним і застосовуваним в різних галузях господарства окиснювачам: сірчана кислота, азотна кислота, азотнокислі окиснювачі, пероксид водню, хлор, бром, кисень з'єднання хлору і хрому (VI).

## 2.1 Хлор

Хлор є сильнотоксичною отруйною речовиною, що надає загальнотоксичну і подразнюючу дію, а також викликає хімічні опіки, при попаданні великих кількостей в навколишнє середовище призводить до ураження рослинних покривів, загибелі тварин, деградації ґрунтів і водойм (при змиві атмосферними опадів). Він може надходити в організм через органи дихання і шкірний покрив. Чутливість до хлору різна у різних людей і залежить, перш за все, від концентрації хлору в повітрі і тривалості перебування в зараженій зоні. Хлор відноситься до задушливим отрут. Він викликає різке подразнення слизових оболонок очей, дихальних шляхів і легенів. Проникаючи в глибокі дихальні шляхи, хлор вражає легеневу тканину, викликаючи набряк легенів. Отруєння високими концентраціями хлору призводить до смерті, що настає через кілька хвилин після вдихання газу. При ураженні середніми і низькими концентраціями хлору у людини може розвинути токсичний набряк легенів, спостерігається сльозотеча, печіння очей, нежить, відчуття сильного здавлювання в грудях, задишка, безперервний або нападаподібний сухий кашель, синюшність. Смертельна доза при декількох глибоких вдихів досягається при концентрації хлору в  $3 \text{ г/м}^3$ . Гранично допустима концентрація хлору в атмосферному повітрі населених пунктів складає: середньодобова -  $0,03 \text{ мг/м}^3$ , максимальна разова  $0,1 \text{ мг/м}^3$  [39].

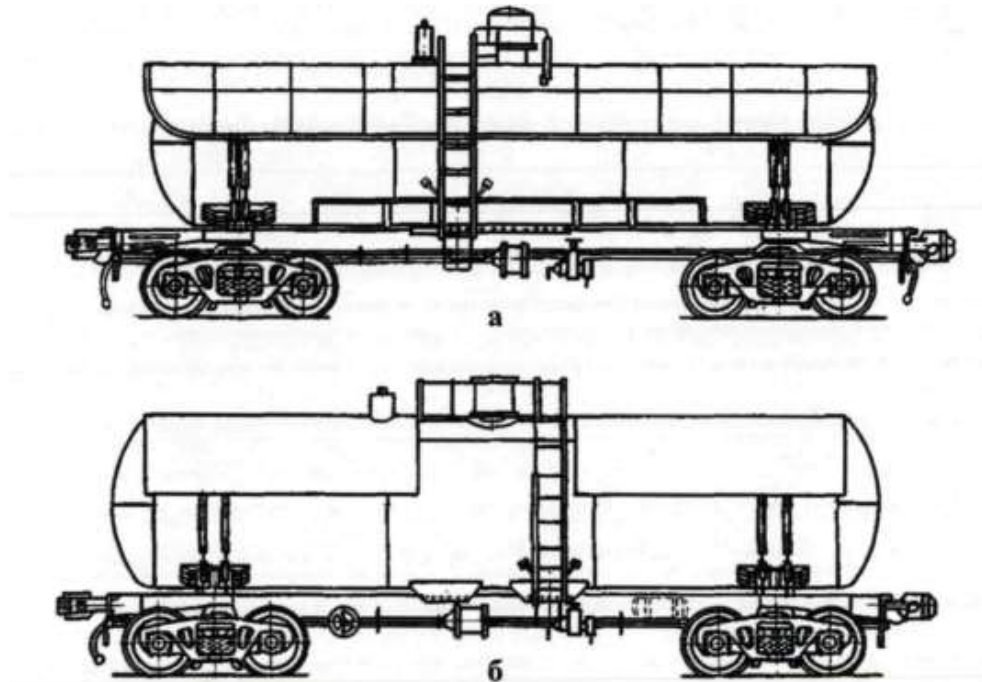
Зберігання та перевезення хлору до місць споживання здійснюється тільки в зрідженому стані. Як судин для цього застосовують хлорні танки, залізничні хлорні цистерни, автоцистерни для хлору, хлорні контейнери (бочки) і балони. Судини для перевезення хлору експлуатуються під тиском понад  $1,0 \text{ МПа}$ .

Зберігання в одному місці великих мас хлору представляє високу потенційну небезпеку для працюючих з ним, а також для жителів довколишніх територій. Ще більшу небезпеку становить перевезення зрідженого хлору різними видами транспорту. Небезпека зберігання великих мас рідкого хлору пов'язана з можливістю витоку хлору в газоподібному і рідкому станах при виникненні аварійних ситуацій. При зріджуванні хлору і на місцях його споживання завжди прагнуть до зменшення обсягів зберігання. Правилами безпеки встановлені максимальні кількості рідкого

						Лист
						34
Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата	НУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01	

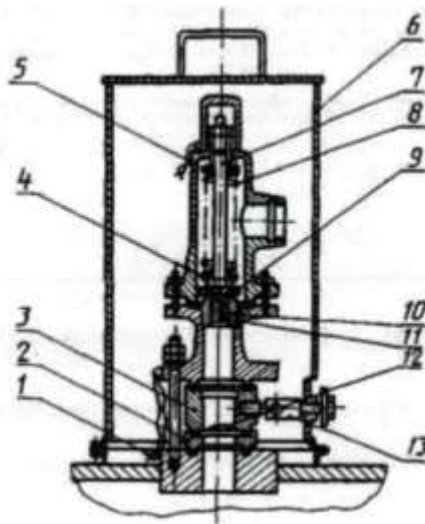
хлору на підприємствах: з виробництва хлору - не більше тридодової вироблення (не більше 2000 т); для споживають підприємств - не більше 15-додової потреби [40].

Для перевезення великих мас рідкого хлору застосовуються залізничні цистерни моделей 15-1409 і 15-1556 (рис. 2.1), вантажопідйомністю 47,6 т і 57, 5 т відповідно. Товщина листів котла в циліндричній частини 20 мм, для днищ - 22 мм. Особливістю цистерн для хлору є наявність тіньового захисту котла і запобіжного клапана на верхній поверхні котла поруч з люком [32, 41].



**Рис. 2.1 Цистерни для перевезення зрідженого хлору [32]: а - модель 15-1409; б - модель 15-1556**

У моделі 15-1556 встановлено запобіжний вузол з руйнується діафрагмою (рис. 2.2). На крищі люка діаметром 500 мм встановлена зливоналивна арматура, що складається з двох рідинних і двох газових вентилів, а також манометр для контролю тиску в котлі з вентилям для його включення і виключення. Контроль наповнення і зливу проводиться засобами складу продукту, конструкцією цистерни контрольні вентилі і трубки не передбачаються [32].



**Рис. 2.2 Запобіжний вузол з діафрагмою, що руйнується, цистерни моделі 15-1556 [32]: 1 - пломба; 2 - кільце; 3, 4, 5 - втулки; 6 - ковпак; 7 - гвинт; 8 - пружина; 9 - прокладка; 10 - сідло клапана; 11 - клапан; 12 - руйнована мембрана; 13 - вентиль**

Заповнення і спорожнення котла ведуться під тиском зверху. При наливанні цистерни на 1 м<sup>3</sup> ємності котла має припадати не більше 1,25 т продукту. У разі переповнення понад встановлену маси надлишки продукту зливаються назад в ємність складу. Після зливу хлору в пункті вивантаження в котлі забезпечується надлишковий тиск не менше 0,05 МПа [32, 41].

Обсяг перевезень хлору залізничними цистернами в кілька разів перевищує обсяги перевезень в контейнерах і балонах (понад 600 тис. т/рік до 100 тис. т/рік для останніх) [42].

Існують два способи зберігання зрідженого хлору: під високим тиском і під невеликим надлишковим тиском при низькій температурі.

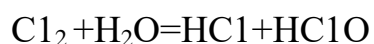
Зберігання під високим тиском здійснюють при температурі навколишнього середовища під тиском вище 1,0 МПа в механічно міцних судинах і ємностях. Як правило, при такому способі зберігання застосовується тара не використовується в якості випарника хлору і не має відведення для парів.

Ізотермічне зберігання при зниженій температурі здійснюють в хлорних судинах при температурі, наближеною до точки конденсації хлору при атмосферному тиску. Хлор заливається в ємність попередньо охолодженим. При природному нагріванні ізотермічного посуду частина продукту постійно випаровується. Пари, що

утворюються повинні безперервно відводитися для повторної конденсації або виробничих потреб. Такий спосіб зберігання хлору являє собою складний технологічний процес. Однак витік з таких сховищ, обладнаних згідно з вимогами безпеки, менш небезпечна, ніж в разі аварійної ситуації з хлором під тиском.

При розливі хлору з посудини під високим тиском або витік або прориві трубопроводу під тиском відбувається миттєве його закипання і потужний викид в атмосферу, званий «хлорного хвилею», що представляє вкрай високу небезпеку для персоналу і населення прилеглих районів. У другому ж випадку буде спостерігатися поступове нагрівання і випаровування газу, якщо температура середовища значно вище температури зберігання. Крім того, в більшості випадків при аварії посудини під тиском відбувається викид значно більшої кількості продукту, ніж при протоці охолодженого хлору. Тому великі обсяги хлору безпечніше зберігати ізотермічним способом при невеликому тиску. Особливо це актуально в густонаселених районах, поблизу від шкіл, лікарень, великих магістралей [42, 43].

При проектуванні та експлуатації об'єктів, задіяних в обороті хлору, вкрай важливо правильно вибирати конструкційні та захисні матеріали. Як дуже реакційно речовина, хлор може взаємодіяти практично з усіма металами і більшістю органічних полімерів. У присутності вологи хімічна активність зростає за рахунок часткового гідролізу:



Утворені в результаті продукти - соляна і хлорноватиста кислоти - ще більш агресивні по відношенню до металевих поверхонь, а ступінь агресивності, головним чином, визначається вмістом вологи в газоподібному хлорі.

## 2.2 Бром

Підвищена небезпека бромової обумовлюється, перш за все, його високою летючістю, а головним фактором його шкідливого впливу на людину і об'єкти навколишнього середовища вважається сильна окислююча здатність, що призводить навіть при невеликих концентраціях до подразнень і опіків дихальних шляхів,

					Лист
					37
Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата	

слизових оболонок, шкірних покривів. Через легкої випаровування в разі аварійного витоку допустимі норми його вмісту в атмосфері перевищуються дуже швидко.

При підвищенні концентрації бром у повітрі його дію різко посилюється і призводить до сльозотеча, носових кровотеч, задухи, набряку легенів, шлунковим болів, поносу і смерті. При попаданні на шкіру  $Br_2$  викликає опіки з омертвінням шкіри (некрози).

Тому проблемам безпеки виробництва, зберігання, перевезення і застосування незв'язаного бром необхідно приділяти велику увагу. В окремих випадках вартість спеціальної тари і транспортування стає вирішальним фактором у загальній вартості продукту, так як бром дуже агресивний по відношенню до більшості металевих виробів [44].

Звернення з бромом вимагає ретельної герметизації апаратури та ємностей, що виключає можливість попадання парів в виробничі приміщення або навколишнє середовище. Найчастіше порушення герметичності відбуваються в результаті корозійних пошкоджень. Приміщення для роботи з бромом повинні бути забезпечені надійною системою вентиляції. До місць потенційних витоків, як правило, підводиться місцева витяжна вентиляція.

Бром - негорючий речовина, однак, будучи сильним окислювачем, контактуючи з деякими органічними речовинами або металевими порошками, може викликати їх займання. У свою чергу, нагрів в навколишньому середовищі прискорює процес випаровування рідкого бром і викид отруйних парів. Крім того, для уникнення підвищення тиску в судинах з бромом, забороняється їх нагрівання до температур вище  $70^{\circ}C$ .

Невеликі партії, як правило, можна транспортувати в скляній тарі. За ГОСТ 454-76 «Бром технический. Технические условия» [45] для цього використовують чисті сухі помаранчеві або безбарвні склянки зі стінками товщиною не менше 3 мм, місткістю 1 л з кришкою, що нагвинчується з фторопласту. Склянки упаковують по 4 або 6 штук в дерев'яні ящики. Простір між склянками в ящику засипають поглинаючим матеріалом (вермикуліт, трепельних глини), який повинен

						Лист
						38
Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата	НУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01	

забезпечувати повне поглинання  $\text{Br}_2$ , якщо під час перевезення склянка виявиться розбитою [46].

Для перевезення великих партій застосовується металева тара. При цьому необхідно виключати можливість попадання вологи в металеві ємності з бромом і забезпечувати максимальну осушку продукту перед завантаженням. В іншому випадку міститься вода призводить до активної електрохімічної корозії внутрішньої поверхні металевої тари. В окремих випадках застосовується спосіб зберігання бром у подібно хлору - в сталевих балонах (24 л). Однак при цьому спостерігається деяке забруднення продукту сполуками заліза і утворення плівки бромистий сполук на внутрішній поверхні балона. Після його спорожнення, ці сполуки, в силу своєї гігроскопічності, активно поглинають атмосферну вологу, що в свою чергу призводить до прискорення корозійного руйнування. Крім того, маса стали в цьому випадку наближається до 50% від бруто-маси всього вантажу.

Широко застосовують контейнери для перевезення рідкого бром у ємністю 320 л, виготовлені зі сталі СТ.3 з товщиною стінок 6 мм з внутрішнім свинцевим покриттям товщиною 1,5 мм. Контейнери закріплюються на залізничній платформі в кількості до 38 штук. Подібним чином влаштовані і контейнери на 400 л продукту з емалевим покриттям замість освінцювання [44].

### 2.3 Сірчана кислота

Сірчана кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і олеум (розчин триоксиду сірки  $\text{SO}_3$  в концентрованої сірчаної кислоти) широко застосовуються в промисловості і лабораторній практиці. Являють собою маслянисті безбарвні (без домішок) рідини, майже в 2 рази важча за воду і змішуються з нею у всіх співвідношеннях з виділенням великої кількості тепла. За обсягами перевезень вони займають провідні позиції серед продуктів хімічної промисловості. Основні фактори небезпеки для людини і навколишнього середовища при поводженні з сірчаною кислотою обумовлені:

- її вкрай високу гігроскопічність - здатність поглинати вологу з атмосфери, рідин, вологих тіл, в тому числі тварин і рослинних об'єктів. Активне поглинання

						Лист
						39
Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата	НУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01	

вологи при контактi концентрованої кислоти або олеума з іншими продуктами або природними об'єктами супроводжується сильним розігрівом, іноді обвуглюванням тканин і займанням;

- сильними окисними властивостями триоксида сірки, середньо- і висококонцентрованою сірчаної кислоти, що проявляються в можливості руйнування багатьох, стійких навіть в сильноокислому середовищах металів і сплавів, легкому запаленні багатьох горючих продуктів, детонації потенційно-вибухонебезпечних речовин і ін.;

- кислотними властивостями розведеної водою сірчаної кислоти (і олеума, який при розчиненні у воді утворює кислоту), здатної активно руйнувати більшість металів і металевих сплавів з виділенням вибухонебезпечного водню, високотоксичних сірководню і сірчистого газу.

Вдихання парів кислоти або потрапляння її на слизові оболонки, шкіру людини і тварин викликає хімічні опіки різного ступеня тяжкості в залежності від концентрації продукту і часу контакту, набряк гортані, утруднення дихання, кашель, захворювання легенів. Смертельна доза сірчаної кислоти при попаданні в організм в рідкому вигляді становить 5-10 мл. Попадання крапель в очі викликає важкі ураження слизової оболонки з можливою повною втратою зору. При короткочасній дії на шкіру виявляються почервоніння, при тривалому впливі проникає вглиб тканин, утворює струпи і глибокі виразки. Поразки великих поверхонь шкіри може призводити до смертельного результату [47].

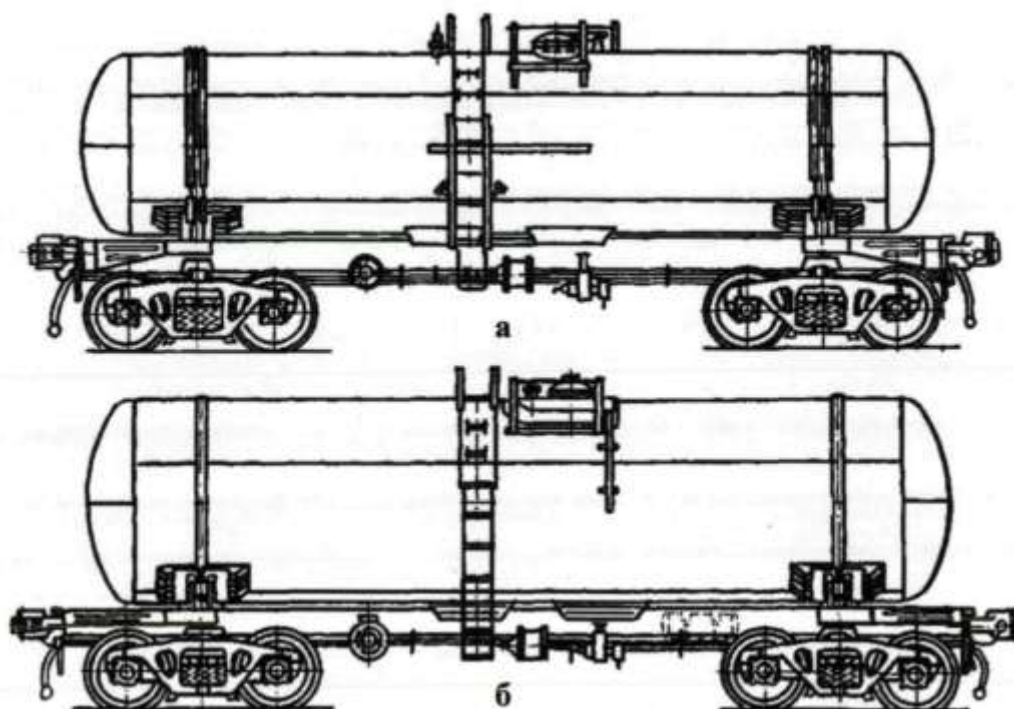
Як уже було відзначено вище, найбільш активна взаємодія сірчаної кислоти з металами протікає, якщо вона знаходиться в розведеному вигляді, а значить дісоційована в досить високому ступені. Тому перевезення у великих обсягах розведеної кислоти неможлива. Концентрована кислота і олеум утворюють на багатьох металевих поверхнях щільну захисну плівку з'єднань, яка пасивує метали, що дозволяє забезпечити одночасне перевезення великих обсягів продукту.

Основним засобом транспортування концентрованої сірчаної кислоти є залізничні цистерни з котлами, виготовленими з легованих сталей різних марок, в залежності від якості перевезеного продукту. Для перевезення поліпшеною сірчаної



кислоти подають цистерни моделей 15-1548 і 15-1601, вантажопідйомністю 67 і 77 т відповідно, виготовлені з високолегованих сталей. Під продукт нижчої якості використовують цистерни 15-1401 та 15-Ц854. Листи обичайки виготовляються товщиною 9 мм (верхні і середні) і 11 мм (нижні), товщина днищ становить 10 мм [32].

Всі ці моделі оснащені однотипною арматурою, що складається з люка діаметром 570 мм, зливноналивних пристроїв з приєднувальних фланцем, патрубком для відбору проб і підведення повітря при зливні кислоти передавлювання. Для захисту рами і автогальмового обладнання від розлилася при зливноналивних роботах кислоти встановлюються захисні козирки в моделі 15-1548 (рисунок 2.3 а) або загороджувальні жолоби в моделі 15-1601 (рис. 2.3 б) [32, 41].



**Рис. 2.3** Цистерни для перевезення поліпшеною сірчаної кислоти [32]: а - модель 15-1548; б - модель 15-1601

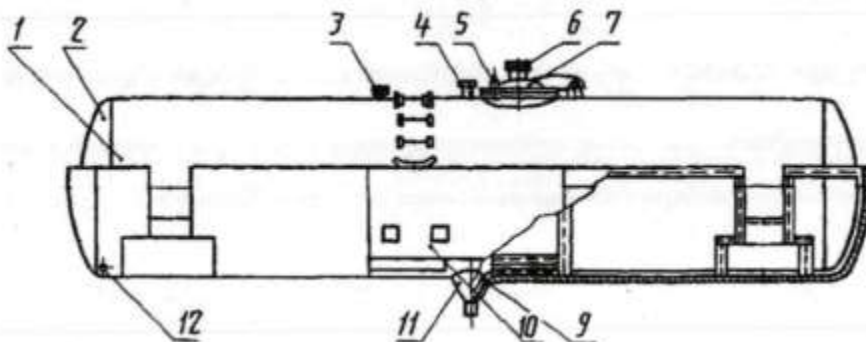
Олеум в залежності від вмісту  $SO_3$  має різні температури кристалізації, що змінюються в межах від мінус 11 до плюс 33°C, тому його транспортують в

Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата

спеціалізованих цистернах з паробігрівальним кожухом 15-Ц855, 15-Ц856, 15-Ц857, 15-1402 і 15 1424 . Налив і злив продукту з яких виробляється через люк зверху котла.

Котел цистерни моделі 15-1424 (рисунок 2.4) складається з циліндричної обичайки і двох днищ. Товщина нижнього листа - 11 мм, середніх і верхніх - 8 мм. Матеріал - сталь марки 09Г2С. У середній частині котла розташований люк діаметром 570 мм, що закривається кришкою. Тут же розміщені зливноналивний пристрій, штуцер під манометр і запобіжно-впускний клапан. На кришці люка є патрубок, який служить для відбору проб і може бути використаний для подачі повітря в котел при зливі продукту передавлювання.

Підігрів олеума, залитого в цистерну, здійснюється за допомогою паробігрівального кожуха, що виготовляється зі сталі товщиною 3 мм і охоплює нижню частину котла. Пара подається в простір між кожухом і котлом через штуцер воронки в середній частині кожуха, а вихід пари або конденсату відбувається через два патрубкі, розташованих по кінцях котла в нижній частині кожуха.



**Рис. 2.4 - Котел цистерни для олеума моделі 15-1424 [32]:**

1 обичайка; 2 - днище; 3 - патрубок для запобіжно-впускного клапана; 4 - зливноналивний патрубок; 5 - штуцер під манометр; 6 - патрубок для відводу газу; 7 - кришка люка-лазу; 8 - патрубок для підведення повітря; 9 - піддон; 10 - підігрівальні кожух; 11 - воронка для підведення пари; 12 - трубка для відведення конденсату.

Цистерни більш ранніх випусків 15-Ц855, 15-Ц856, 15-Ц857, 15-1402 відрізняються конструкцією і параметрами котла, виконаного з розширювальним

ковпаком, на якому і розташовані люк, запобіжний клапан і приєднувальний фланець зливоналивного пристрою.

## 2.4 Вимоги до засобу експрес-виявлення речовин окисного характеру

Як було показано вище в цьому розділі, всі розглянуті речовини, що окислюють, є токсичними для людини і навколишнього середовища (НС), більшість з них пожежевибухонебезпечної і здатні запалювати інші речовини, матеріали і підтримувати горіння (крім хлору і броду). Для їх транспортування і зберігання застосовуються спеціалізовані цистерни принципово різних конструкцій: цистерни для зріджених газів з тіньовим козирком, кислототривкі цистерни з котлом з нержавіючої сталі, алюмінію, цистерни з паробігрівальним кожухом на котлі, з теплоізоляцією котла. Крім того, широко застосовуються більш дрібні упаковки емальовані контейнери, склянки, скляні бутлі, поліетиленові каністри, полімерні мішки, сталеві барабани та інші.

Виходячи з різноманіття конструкцій транспортних ємностей під окислювачі, стає очевидним, що широке застосування приладових методів контролю в ході поточної роботи з ними пов'язано зі значними технічними труднощами і економічними витратами. У той же час, розширення арсеналу простих засобів візуального контролю стану котлів цистерн або транспортних ємностей інших типів за рахунок впровадження кошти експрес-виявлення (скринінгу) окислюють речовин дозволить скоротити кількість детальних, високоточних і витратних досліджень. При цьому зберігається недолік візуальних способів контролю, обумовлений неможливістю проведення обстеження окремих ділянок поверхонь цистерн, оснащених опалювальними кожухами, термоізоляцією, захисними козирками і екранами без їх демонтажу.

У сучасній аналітичній практиці для експрес-тестування вибираються методи, що дозволяють при мінімальній необхідній кількості обладнання і матеріалів, мінімальній кількості і складності процедур забезпечити достатню швидкість появи, контрастність виникає сигналу і відсутність фонового сигналу [33, 34].

					Лист
Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата	43

Стосовно до умов транспорту ці вимоги необхідно розширити. Метод повинен забезпечувати виявлення речовин на покриттях різних типів і квітів, необроблених металевих поверхнях, в тому числі і в присутності продуктів корозії і забруднень. Крім того, повинні забезпечуватися проведення виявлення в гетерогенних умовах на поверхні розділу фаз в разі роботи з твердими або газоподібними окислювачами і широкий діапазон робочих температур [31, 48].

Чутливість засобів до речовин окисного характеру (межа виявлення) повинна забезпечуватися на рівні, що не перевищує орієнтовно безпечний при контакті оператора з ними без засобів спецзахисту.

Поряд з аналітичними вимогами велике значення мають експлуатаційно-технічні вимоги, розраховані на застосування засобу працівником без спеціальної підготовки в області хімічного аналізу. Тому створювані засоби експрес-виявлення речовин окисного характеру для умов ЗТ повинні бути простими, зручними в експлуатації, дозволяти за короткий проміжок часу проводити виявлення без будь-якої спеціальної підготовки, а масогабаритні характеристики кошти повинні бути мінімальними.

Такий засіб має бути виготовлено з матеріалів, стійких до вологи, органічних розчинників, палив, теплових впливів, корозії, зберігати свою герметичність в умовах експлуатації в агресивних умовах, при зберіганні і транспортуванні.

Для забезпечення низької вартості пристрою і собівартості проведення одного аналізу, матеріали і речовини, використовувані при його виготовленні, повинні бути доступні на вітчизняному ринку (бажано вітчизняного виробництва), нетоксичні для людини і об'єктів навколишнього середовища. Технологія виготовлення повинна бути максимально пристосована до організації масового виробництва з використанням серійно випускається оснащення та обладнання [31,49].

Вимоги до засобу експрес-виявлення узагальнені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Основні вимоги до розробляється засобу експрес виявлення речовин, що окислюють

№ п / п	вимога	Необхідне значення параметра
1	Необхідність безпосереднього контакту оператора з поверхнею, що обстежується	немає
2	Виявлення твердих, рідких і газоподібних окислювачів	да
3	Контроль площі забруднення	да
4	Можливість роботи з вертикальними і похилими поверхнями з різних матеріалів	да
5	Зручні антропометричні параметри	да
6	Герметичність і пиленезахищеність конструкції	да
7	Застосування нетоксичних речовин при виготовленні	да
8	Застосування корозійно-активних речовин при виготовленні	немає
9	Доступність компонентів, матеріалів і пристроїв на вітчизняному ринку	да
10	Можливість швидкої підготувати пристрій до дзвінків	да
11	Необхідність попереднього відбору та підготовки проб	немає
12	Можливість подальшого лабораторного дослідження об'єкта	да
13	Збереження властивостей в присутності забруднень (паливо, масла, продукти корозії)	да
14	Можливість виявлення окислювачів при їх розведенні атмосферними опадами, поверхневими водами	да
15	Можливість багаторазового використання одного пристрою	да
16	Термін зберігання при температурі від 5 до 25 ° С, років, не менше	3
17	Діапазон робочих температур, ° С	мінус 5 ... плюс 50
18	Час прояви індикаційного ефекту, з, не більше	60

## 2.5. Висновки до розділу

1. Розглянуто і узагальнено потенційно небезпечні для людини і навколишнього середовища властивості речовин окисного характеру, способи їх упаковки, зберігання, транспортування.

Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата

НУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01

Лист

45

2. Проаналізовано особливості конструкцій спеціалізованих залізничних цистерн для перевезення окремих речовин, що окислюють. Показані характерні місця появи течі на поверхнях цистерн. Встановлено, що для перевезень розглянутих речовин, що окислюють поряд з цистернами з відкритою зовнішньою поверхнею котла застосовують цистерни: з термоізоляцією котла, з парообігрівальної кожухом, з козирком тіньового захисту. Наявність цих додаткових елементів ускладнює застосування засобів експрес-виявлення течі небезпечної речовини.

3. Показано, що застосування засобів скринінгу наявності небезпечних речовин дозволить в ряді випадків уникнути використання складних і дорогих способів контролю технічного стану цистерн для небезпечних вантажів.

4. Сформульовано експлуатаційні та аналітичні вимоги для засобу скринінгу - пристрою експрес-виявлення речовин окисного характеру на поверхнях різних об'єктів транспорту.

						Лист
						46
Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата	НУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01	

## Розділ 3. ВИБІР СПОСОБУ І МЕХАНІЗМУ ЕКСПРЕС- ВИЯВЛЕННЯ РЕЧОВИН ОКИСНОГО ХАРАКТЕРУ

### 3.1 Способи якісного виявлення речовин окисного характеру

Більшість способів якісного виявлення та кількісного визначення активних окислювачів ґрунтується на протіканні окисно-відновних реакцій (ОВР) з контролем зміни окисно-відновного потенціалу (ОВП) в системі. Для індикації (або контролю величини) ОВП застосовують пряме вимірювання потенціалу окисно-відновного (редокс) електрода щодо електрода порівняння або використовують окисно відновні індикатори. Такі індикатори являють собою речовини, здатні існувати в двох формах з різними забарвленнями - окисленої і відновленої, хімічний механізм переходу між якими часто досить складний [50, 51].

Окислювачі за величиною їх стандартного потенціалу ( $E^0$ ) поділяють на слабкі ( $E^0$  менше 1,0 В), середньої сили ( $E^0$  від 1,0 до 1,4 В) і сильні ( $E^0$  більше 1,4-1,5 В) [50, 51]. Використовуються класифікації і за іншими ознаками. У реальних розчинах з нестандартними умовами формальний (реальний) ОВП речовини приймає інші значення, сильно залежать від типу розчинника, кислотності середовища, присутності інших речовин, температури. Часто окислювачі відносять до сильних або слабких не по величині їх потенціалів, а по їх реальній хімічній активності, агресивності. Наприклад, хлорат калію має стандартний потенціал в розчині  $E^0=0,62$  в (відноситься до слабких окислювача), але сухий  $KClO_3$  здатний запалювати сірку, фосфор, метали, органічні матеріали навіть при слабких механічних впливах на їх суміші. у той же час, дихромат калію з потенціалом в кислому середовищі  $E^0=1,36$  в (відносять до сильних або середньої сили окислювача), в кристалічній формі або нейтральному розчині виявляє помірну активність і ефектів, подібних  $KClO_3$ , що не дає.

В умовах поточної роботи транспорту використання потенціометрів з редоксометричним визначенням, очевидно, утруднене, внаслідок значних складнощів в підготовці і роботі з ними - попередня витримка електродів і калібрування приладу, необхідність відбору проби в ємності т.д. Відомі ОВП-метри

					Лист
					47
Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата	НУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01

спрощеної конструкції (рис. 3.1) і більш прості в зверненні, що застосовуються в побутових умовах для контролю якості води, напоїв, продуктів харчування і біологічних середовищ.

Для визначення потенціалу споряджають прилад елементами живлення, включають, знімають ковпачок, занурюють щуп в випробувану рідину і помішують її. Через деякий час зчитують з цифрового табло стає значення потенціалу. Після вимірювання прилад обов'язково промивають чистою, дистильованою або демінералізованою водою, обтирають паперовою серветкою і закривають ковпачком. Для деяких типів необхідна попередня калібрування по калібрувальним розчинів, а при зберіганні потрібно додавання буферного розчину в ковпачок [73, 74].

Необхідність в проведенні допоміжних процедур, розчиненні твердих або газоподібних речовин, контакт оператора з потенційно небезпечним об'єктом роблять ці пристрої надто складними для застосування в умовах загрози виникнення, розвитку або ліквідації надзвичайних ситуацій.



**Рис. 3.1 Приклади побутових вимірювачів окислювально відновних потенціалів [52]**

Застосування розчинів індикаторів більш раціонально і просто з позицій зручності застосування і контролю результату, проте також може мати ряд істотних недоліків.



У даній роботі для цілей виявлення розглянутих окислювачів потенційно можуть бути застосовні індикатори з переходом забарвлення близько 0,5-0,6 В або нижче. Використання індикаторів з  $E$  переходу менш 0,2-0,3 В недоцільно, так як в область їх дії можуть потрапити процеси відновлення із з'єднань (наприклад, продуктів корозії) деяких поширених в техніці металів, наприклад, міді, вісмуту, вольфраму, свинцю, олова, нікелю.

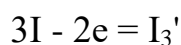
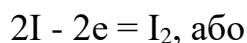
В прийнятний інтервал переходу забарвлення потрапляє кілька широко використовуваних в лабораторній практиці речовин: нейтральний червоний, в окислювальному середовищі змінює забарвлення з безбарвною на червону (в кислому середовищі  $E_{перех} = 0,24$  В), індіготетрасульфорова кислота - дає Перетворення З безбарвної В СИНЮ забарвлення (в Кисле середовище  $E_{перех} = 0,36$  в), метиленовий синій з аналогічним переходом (в кислому середовищі  $E_{перех} = 0,53$  в) і ряд інших, менш поширених [53, 54].

Більшість окислювально-відновних індикаторів є складними органічними сполуками і у вигляді готових розчинів терміни їх зберігання не перевищують 1-3 місяців, в той час як їх розчинення вимагає додаткових реактивів, проведення складних процедур, а сама методика виявлення з їх допомогою в деяких випадках вимагає додаткового обладнання, матеріалів і речовин (крапельниці, фільтрувальна папір, дистильована вода, розчини кислот для створення необхідного рівня кислотності та ін.). Крім того, ці речовини можуть розкладатися під дією забруднень, а також надавати токсичну дію на людину і НС і їх потрапляння на покриви тіла і в організм вкрай небажано.

Крім синтетичних індикаторів в лабораторній практиці для виявлення сильних окислювачів широко використовують специфічні властивості крохмалю до утворення яскравозабарвлених комплексів синього або синьо-фіолетового кольору в присутності вільного йоду  $I_2$  або комплексного трийодид-іона в розчині  $I_3$ . Розчин крохмалю, що містить невеликі кількості йодид-іонів  $I^-$  і  $I_2$  ( $I_3$ ) використовують як загальний окислювально відновний індикатор з потенціалом переходу  $E_{перех} = 0,54$  В при виявленні сильних окислювачів і визначенні їх концентрацій методом титрування (йодометрії). Зміна забарвлення не залежить від природи речовин, що окисляють, а

						Лист
						49
Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата	НУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01	

визначається тільки потенціалом системи. За відсутності речовин окисного характеру в розчині  $E < 0,54 \text{ В}$  він безбарвний, при попаданні сильних окислювачів потенціал зростає, відбувається окислювання йодид-іонів до вільного йоду  $I_2 (I_3)$ :



і проявляється яскраве забарвлення йод-крохмального комплексу [50].

Якісне виявлення окислювачів проводять без добавки вільного йоду в індикаторну систему, а саме воно не вимагає додаткового обладнання і може здійснюватися простим внесенням (або нанесенням) розчину індикатора в пробу або навпаки - при додаванні проби в індикаторний склад. Такий індикатор не токсичний для людини і навколишнього середовища, забезпечує виявлення розглянутих в розділі 2 великотоннажних речовин, але при роботі з ним існує ряд труднощів. Практично завжди аналіз проводять з добавкою в розчин сильних кислот [55], що створюють необхідні умови для швидкої реакції, при тривалому зберіганні в сильноокислому середовищі протікає повільна реакція окислення йодид-іона вже під дією кисню повітря, домішок або забруднень, що призводить до псування складу. Розчинений крохмаль, як відомо, схильний до коагуляції і осадження з розчину.

Йод-крохмальний індикація окислювачів не цілком, але в порівнянні з іншими індикаторами найбільш повно відповідає сформульованим вимогам, і на її основі можлива реалізація кошти експрес- виявлення речовин окисного характеру при більш детальному дослідженні особливостей реакції і підборі оптимальних умов. Очевидно, що підібраний індикаторний склад - рецептура, повинна знаходитися в рідкій фазі для можливості легкого нанесення на поверхню, що досліджується.

### 3.2 Механізм йод-крохмального взаємодії

Крохмаль є сумішшю природних вуглеводневих полімерів - амілопектину (80-90%) і амілози (10-20%), утворених залишками глюкози, із загальною формулою  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , що розрізняються будовою полімерної ланцюга. Ступінь полімеризації  $n$  для молекули амілози лежить в межах до 1000, частка амілопектину складається з

тисяч і десятків тисяч елементарних ланок. Полімерна ланцюг амілози лінійна, а сама молекула за рахунок конфігурації зв'язків між залишками глюкози, має вигляд спіралі (рис. 3.2). Ланцюжок амілопектину має розгалужене деревоподібну будову, відгалуження молекули являють собою укорочені ланцюжка амілози спиралеподібної форми, а складна конфігурація хімічних зв'язків між ланками надає молекулі в цілому кулясту форму. Обидва компоненти нерозчинні в холодній воді, проте амілоза здатна розчинятися в теплій воді, тоді як зерна амілопектину лише набухають в гарячій воді, утворюючи колоїдні розчини [56-58].

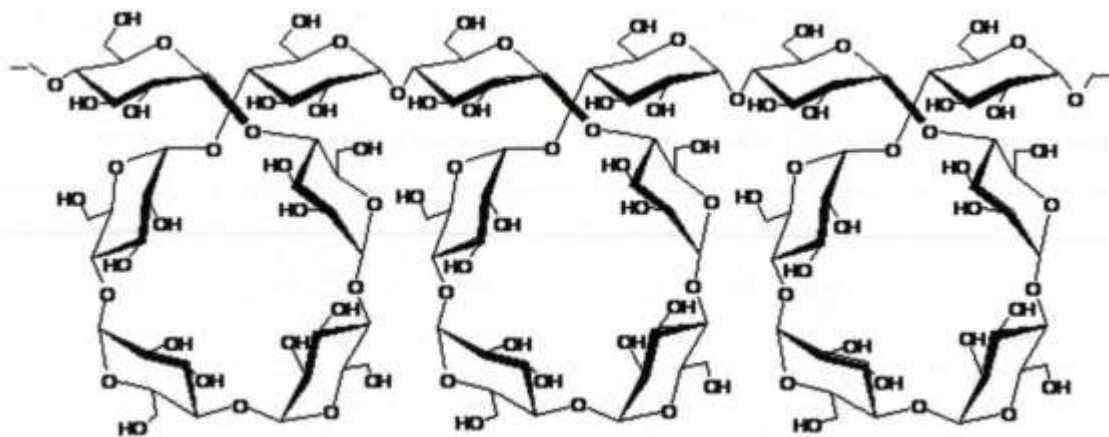
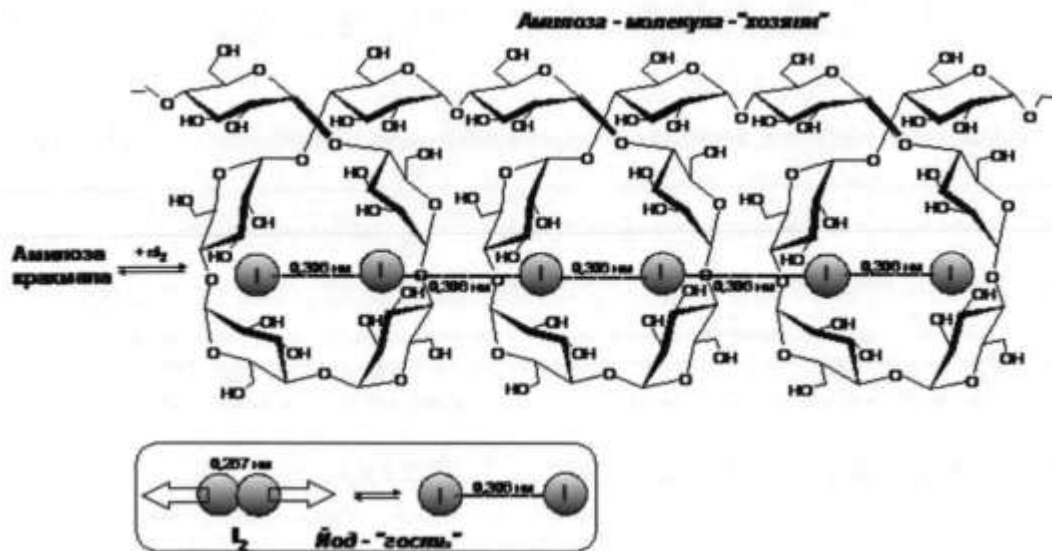


Рис. 3.2 Спіральне будова молекули амілози [59]

Як відомо з [59], при взаємодії йоду з крохмалем утворюється комплексна сполука включення - клатрат. Роль «молекул- господарів» грають молекули амілози, а «гостями» виступають частки вільного йоду. Молекули йоду розташовуються усередині спіралі діаметром  $\sim 1$  нм, утвореною молекулою амілози, у вигляді ланцюгів ---I---I---I---I---I - молекули йоду в спіралі відчують сильний вплив з боку свого оточення, при цьому довжина зв'язку I-I збільшується з 0,267 нм до 0,306 нм (рис. 3.3). Цей процес комплексоутворення супроводжується зміною бурого забарвлення йоду на синьо-фіолетову (з максимумом світлопоглинання  $\lambda_{\text{макс}}=620-680$  нм). Амілопектин, на відміну від амілози, дає з йодом червоно-фіолетове забарвлення ( $\lambda_{\text{макс}} 520-555$  нм).



**Рис. 3.3** Схема утворення комплексу амілоза-крахмаль [59]

Декстрини, що утворюються при термічній обробці крохмалю, кислотному або ферментативному гідролізі, також реагують з йодом. Однак колір комплексу сильно залежить від молярної маси полімеру (таблиця 3.1).

**Таблиця 3.1**

Кольорові реакції декстринів з йодом [59]

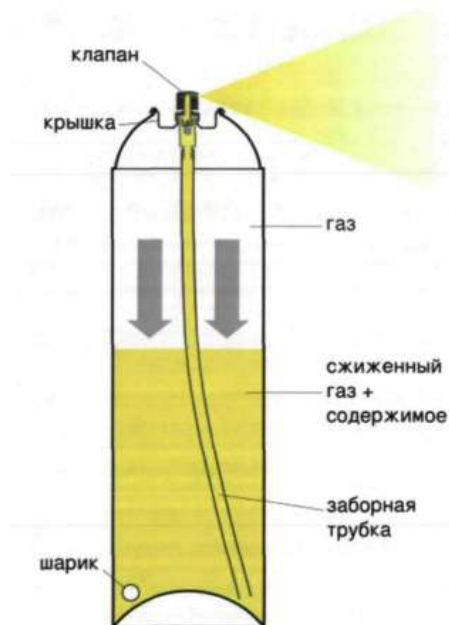
Декстрин (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	Ступінь полімеризації n	Забарвлення комплексу з йодом
Амілодекстрини	> 30	Синя або фіолетова
Ерітродекстрини	25-29	Червона
Охродекстрини	21-24	Жовто-коричнева
Мальтодекстрини	<20	відсутність реакції

Синьо-фіолетове забарвлення амілопектину обумовлена, мабуть, освітою клатратних сполук йоду з короткими спіралевидними відгалуженнями амілози в його молекулі, подібними амілодекстринам.

### 3.3 Спосіб експрес-виявлення речовин окисного характеру на основі йод-крохмальної реакції

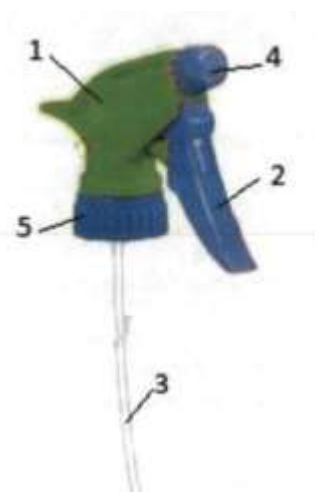
Як спосіб експрес-виявлення окислюють речовин, що задовольняє вимогам щодо розроблюваного засобу зручно використовувати аерозольне розпилення індикаторної рецептури на аналізовану поверхню з наступним візуальним контролем індикаційного ефекту. Використання аерозольного пристрою дозволить забезпечити швидкий контроль значних площ горизонтальних, похилих, вертикальних і викривлених поверхонь. При цьому необхідно забезпечувати однорідність факела розпилювача і сталість розмірів дисперсних частинок аерозолю для уникнення попадання надлишку рецептури. Відомо безліч типів аерозольних балончиків, розпилювачів, обприскувачів, що дозволяють реалізувати такий спосіб. Перед нами стояло завдання вибору конструкції, оптимальної для застосування в специфічних умовах роботи в зоні НС з небезпечними вантажами окисляє дії.

*Металеві аерозольні балончики* з підвищеним внутрішнім тиском на основі легкозріджуючихся фреонових і вуглеводневих пропелентів (рис. 3.4) забезпечують найкращу однорідність частинок і найбільш ефективно диспергування заповнювач. При відкритті клапана, внутрішній тиск в балончику, створюване пропелентом, викидає вміст назовні. При цьому частина зрідженого палива випаровується, повертаючи тиск на вихідну позначку. Однак такі пристрої складні у виготовленні, не призначені для роботи при температурах вище 40-50 ° С, містять небезпечний для ОС фреон або вибухонебезпечні вуглеводневі гази, тому непридатні для умов роботи транспорту і в аварійних ситуаціях. Крім того, їх повторне використання та перезарядка неможливі [60].



**Рис. 3.4** Аерозольний балончик з легкозріджуваним пропелентом [61]

Поширені на ринку *розпилювачі* (рис. 3.6), що застосовуються для побутових і технічних потреб, придатні для перезарядки, не вимагають заповнення вибухонебезпечних газів. Вони виготовляються в різних формах, з різними масогабаритними і ємнісними характеристиками. Основним елементом конструкції розпилювача є накручувати розпорошуються головка (рис.3.5), що включає в себе подає або нагнітає механізм 1, курок 2, забірну трубку 3, розпилюючі форсунку або дюзу 4 і гайку 5 для кріплення на шийці ємності з розпиляним складом.



**Рис. 3.5** Розпорошувальна головка (пояснення в тексті)

Можна виділити два основних типи конструкцій розпилюють головок: з *насосом-нагнітачем повітря* і з *вакуумним парканом рідини* (рис. 3.6). У першому випадку надлишковий тиск в ємності з розпиляним складом створюється шляхом попереднього нагнітання повітря насосом, вбудованим безпосередньо в головку або розташованим в стінці ємності. При натисканні на курок 2 (рисунок 3.6), створене тиск повітря виштовхує рідину з ємності по забірної трубці 3 в механізм, що подає 1, відбувається її розпорошення через дюзу (з можливістю регулювання ширини факела і дисперсності частинок) або форсунку 4. Розпилення відбувається до вивільнення курка або падіння тиску в ємності до атмосферного. Недоліком такої конструкції є необхідність попереднього нагнітання повітря в ємність, що збільшує час підготувати пристрій до дзвінків, а також нестабільний натиск подається на розпилення рідини.

У другому випадку ці недоліки відсутні, так як при натисканні і наступне вивільнення курка 2 (рис. 3.5) в нагнітає механізмі 1 створюється вакуум, що засмоктує в нього рідину по трубці 3. Наступні натискання курка призводять до виштовхування з нагнітає механізму порції рідини через дюзу 4, що дозволяє регулювати дисперсність і ширину факела. При вивільненні курка нова порція рідини засмоктується в нагнітач. Така конструкція дозволяє подавати рідину порціями.

						Лист
						55
Зм	Арк.	№ документу	Підпис	Дата	НУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01	



**Рис. 3.6 Приклади розпилювачів з нагнітачем повітря (а) і з вакуумним ежектором рідини (б) [62]**

Загальними недоліками для обох конструкцій є:

- значні габаритні розміри розпилюючі головки;
- велика витрата індикаторної рецептури і неоднорідність факела, особливо при використанні регулюючої дюзи;
- наявність «стирчать» деталей, що створюють незручності при перенесенні в кишенях спецодягу, сумках і рюкзаках, що також може привести до випадкового натискання курка і протоці рецептури;
- негерметичність деталей конструкції, особливо в другому випадку, коли спостерігається витік рідини, що подається з-під курка на руку оператора;
- необхідність постійного контакту рецептури з повітрям, що може призводити до її псування, особливо при наявності в повітрі газоподібних окислювачів (оксиди азоту, хлор, озон і ін.) [48, 63].

У роботах [48, 64] запропонована оригінальна конструкція аерозольного пристрою (АУ), найбільш відповідна сформульованим вимогам (таблиця 2.2).

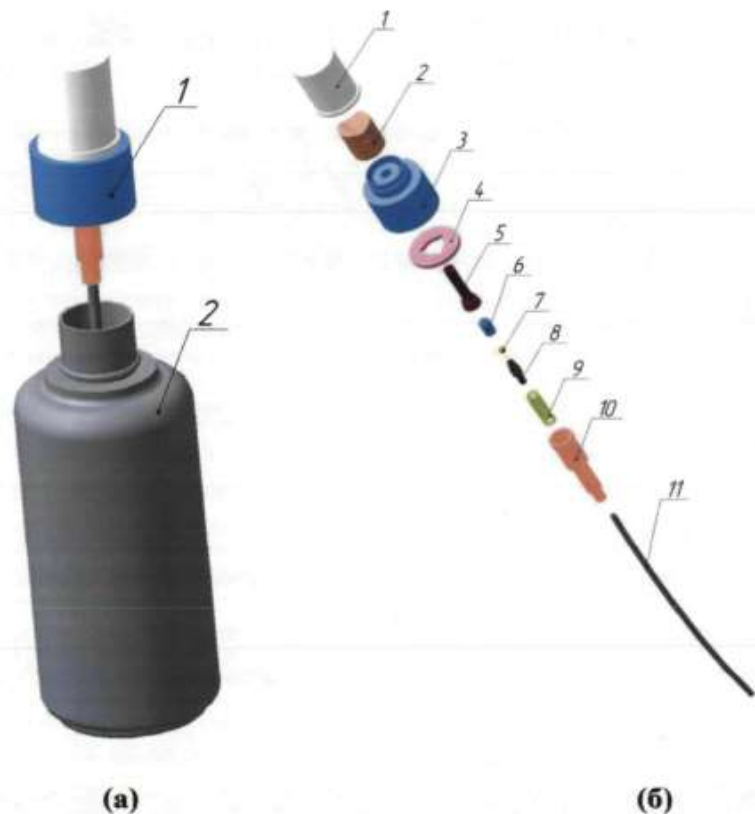


Конструкція АУ представлена на рис. 3.7. Пристрій складається з двох складових частин (рис. 3.7 а) - насоса-розпилювача 1 і флакона 2. У свою чергу, насос-розпилювач (рис. 3.7 б) складається з наступних деталей: ковпачка 1, кнопки 2, корпусу насоса-розпилювача 3, прокладки 4, поршня 5, корпуси запірною пристрою 6, кульки замикаючого 7, підстави запірною пристрою 8, пружини 9, корпусу клапана 10, трубки забірної 11. Необхідна для розпилення індикаторної рецептури тиск створюється шляхом натискання на кнопку 2 насоса-розпилювача. Діаметр корпусу і висота АУ обрані відповідно до ГОСТ В 21114-75 «Система человек-машина. Антропометрические показатели человека-оператора» [65].

Обсяг флакона дорівнює 150 мл, випробування роботи насоса-розпилювача показало, що за одне натискання кнопки 2 відбувається розпорошення ( $1 \pm 0,05$ ) мл рідини. Такий витрата дозволяє забезпечити не менше 100 визначень окислювачів за допомогою одного пристрою без перезарядки флакона. Розмір флакона забезпечує його зручне розташування в руці. Конструкція насоса-розпилювача захищена ковпачком від випадкового спрацьовування, герметична, забезпечує захист вмісту від попадання пилу і бризок, виконана в компактній формі і дозволяє зручно переносити пристрій в кишенях спецодягу, рюкзаках, укладальних сумках.

Для виготовлення елементів пристрою використовуються широко поширені на російському ринку вітчизняні поліетилен, полістирол, поліетилентерефталат і нержавіюча сталь (для виготовлення пружин).

За думку авторів [48, 64], оптимальним варіантом для виготовлення флакона і насоса-розпилювача для рецептур на водній і спиртовій засадах є композиції з поліетилену високої і низької щільності (ПЕВЩ і ПЕНЩ відповідно). Для виготовлення флакона ними використана сумішевих композиція з 55 ... 65% ПЕНЩ і 45 ... 35% ПЕВЩ.



**Рис. 3.7 Конструкція аерозольного пристрою (АП) за [48, 64]**

Для виготовлення прокладки, призначеної для більш герметичного з'єднання флакона і насоса-розпилювача, краще виявилось використовувати спінений ПЕНЦ.

### **Висновки до розділу**

1. Вивчено можливості потенційно придатних для експрес-виявлення речовин окисного характеру приладових способів і окислювально-відновні індикаторів. Встановлено неможливість використання сучасної хіміко-аналітичної техніки для скринінгу в зв'язку з необхідністю проведення процедур її підготовки, калібрування і ін., що вимагає значного часу, додаткових матеріалів і спеціальних знань.

2. Встановлено необхідність обов'язкового підбору умов роботи окислювально-відновних індикаторів і засоби їх нанесення на поверхні для відповідності сформульованим вимогам.

Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата

3. На основі аналізу властивостей ряду індикаторів і засобів їх нанесення на поверхню, запропонований спосіб експрес-виявлення, який передбачає нанесення індикаторної рецептури на основі розчину йод-крохмального індикатора за допомогою підбраного аерозольного пристрою, конструкція якого найбільшою мірою задовольняє висунутим вимогам.

						Лист
						59
Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата	НУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01	

## Розділ 4. МЕТОДИ ПОПЕРЕДНЬОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ОБРАНОЇ ІНДИКАТОРНОЇ РЕАКЦІЇ

Рецептура, дія якої ґрунтується на обраній в розділі 2 йод-крохмальній реакції, що протікає при окисленні йодид-іона до вільного йоду при наявності на поверхні речовин окисного характеру, перед приміщенням в підібране аерозольна пристрій (рисунок 3.7), повинна забезпечувати виконання вимог, сформульованих в п. 2.4. Для вибору оптимального складу рецептури, що відповідає цим вимогам необхідно попереднє проведення досліджень характеристик аналітичної реакції, умов її протікання, стійкості реагентів до розкладання при можливих умовах і ін.

Методиками проведення експериментальних досліджень і випробувань і їх результатами присвячено п. 4.2.

Оскільки в ході індикаторної реакції і на проміжній стадії утворюються яскравозабарвлення речовини, для детектування зміни концентрацій доцільно використовувати метод спектрофотометрії.

Швидкість реакції і вплив на неї різних факторів вивчаються хімічної кінетикою. Для короткого розгляду окремих методів в даній роботі нижче використані джерела [66-72].

### 4.1.1 Метод визначення швидкості реакції

Швидкість хімічної реакції в розчині визначається зміною кількості молекул (або числа молей N) речовини за одиницю часу в одиниці об'єму:

$$v = \pm \frac{1}{V} \frac{dN}{dt}$$

Знак плюс використовують, якщо швидкість визначають по зміні кількості одного з продуктів реакції, а мінус - по одному з вихідних речовин. Якщо реакція протікає при постійному обсязі, то швидкість можна виразити через молярну

концентрацію:  $c=N/V$ , яка має розмірність моль / л. Якщо в реакції бере участь або утворюється кілька речовин, то швидкість можна висловлювати через концентрацію будь-якого з них, так як концентрації інших речовин пов'язані з нею стехіометричeskими співвідношеннями [66, 70].

Більшість хімічних реакцій протікають в декілька стадій, які називаються елементарними реакціями. Під елементарної реакцією зазвичай розуміють одиничний акт освіти або розриву хімічного зв'язку, що протікає через освіту перехідного комплексу. Число частинок, що беруть участь в елементарній реакції, називають молекулярно реакції. Зустрічаються елементарні реакції тільки трьох типів - мономолекулярні, бімолекулярні і тримолекулярного [67, 70].

Складна реакція складається з декількох елементарних реакцій. Сукупність елементарних реакцій називають механізмом складної реакції. Швидкість складної реакції визначається швидкістю самої повільної її стадії. За рівняння хімічної реакції можна визначити, є реакція елементарної або складної [66].

З плином часу швидкість реакції постійно змінюється, так як постійно змінюються концентрації вихідних речовин, можуть змінюватися температура, тиск в реакційній системі та інші фактори, що впливають на процес. Швидкість в даний момент часу (миттєва швидкість) визначають графічним способом по кінетичної кривої. Будують графік залежності  $c = f(t)$ , проводять дотичну до графіка в момент часу  $t_1$ , миттєва швидкість відповідає тангенсу кута нахилу дотичної до осі часу  $v_1 = tg\alpha_1$  [67, 68].

#### **4.1.2 Методи дослідження впливу концентрацій реагентів на швидкість реакції окислення**

Залежність швидкості реакції від концентрації реагенту описується основним постулатом хімічної кінетики - законом діючих мас: *«швидкість хімічної реакції в кожен момент часу пропорційна поточним концентрацій реагуючих речовин»*.

Рівняння, що описує залежність швидкості хімічного процесу від концентрації компонентів реагує суміші, називають **кінетичним рівнянням процесу**:

$$v = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \cdot \dots, \quad (4.1)$$

де  $k$  - константа швидкості, що залежить від температури та інших факторів;

$c_A, c_B \dots$  - молярні концентрації вихідних речовин А, В, ...;

$\alpha, \beta, \dots$  - приватні порядки реакції по речовин А, В, ...

Для елементарних реакцій константа швидкості залежить тільки від температури, а порядок по речовині збігається зі стехіометричним коефіцієнтом в рівнянні реакції. Для складних реакцій експериментально вимірюється константа швидкості є комбінацією констант швидкостей окремих стадій. Порядок складної реакції по речовині, в загальному випадку, не пов'язаний з коефіцієнтами в рівнянні реакції.

Суму показників ступенів ( $\alpha + \beta + \dots$ ) називають загальним порядком реакції. Загальний порядок елементарної реакції відповідає сумі коефіцієнтів перед вихідними речовинами в реакції, для складних реакцій порядок може бути цілим або дробовим. Розмірність константи швидкості залежить від порядку реакції [66, 67, 69].

Для дослідження кінетики окислення йодид-іона в якості окислювача зручно використовувати пероксид водню. Такий вибір пояснюється наступними причинами:

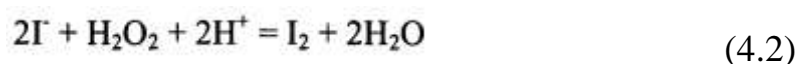
- $H_2O_2$  мало змінює кислотність середовища при попаданні в розчин, на відміну від сірчаної та азотної кислот, галогенів (кисла реакція) і галогенвмісних солей-окислювачів (для більшості - лужна реакція);

- на відміну від окислювачів на основі хрому та марганцю не має забарвлення, що створює фон при спектрометричних визначеннях у видимому спектрі;

- є великотоннажним окислювачем, який перевозиться різними видами транспорту.

Використання пероксиду водню має недолік - легке розкладання при наявності домішок в розчині або при зберіганні на світлі. Однак його можна подолати, проводячи процедуру точного визначення концентрації перед початком роботи з ним.

Реакцію окислення йодид-іона пероксидом водню



відносять до складних реакцій, вона протікає в дві елементарні стадії [58].

Визначення загального та приватних порядків складних реакцій проводять на основі експериментальних даних, використовуючи кілька методів. Для даної роботи було вибрано спільне застосування *диференціального методу Вант-Гоффа і методу ізолювання Оствальда*. В [66] вони описуються наступним чином.

*Метод Вант-Гоффа*. Записавши рівняння основного постулату хімічної кінетики в вигляді  $v = k \cdot c_A^n$ , після логарифмування отримують

$$\ln v = \ln k + n \cdot \ln c_A$$

З двох значень швидкості реакції при двох концентраціях речовини А визначають порядок реакції:

$$n = \frac{\ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)}{\ln\left(\frac{c_{2A}}{c_{1A}}\right)}. \quad (4.3)$$

Можна застосовувати графічний варіант цього методу. Для цього будують залежність  $\ln v$  від  $\ln c_A$ . З тангенса кута нахилу отриманої прямої до осі концентрації ( $\ln c_A$ ) визначають порядок реакції  $n$ , а з відрізка, що відсікається на осі швидкості ( $\ln v$ ) - константу швидкості  $k$ . Різні значення  $v$  і  $c_A$  можуть бути отримані з однієї кінетичної кривої, однак більш надійні результати обчислюються на основі використання значення початкових швидкостей при різних початкових концентраціях реагентів.

*Метод ізолювання* застосовують, якщо кінетичне рівняння реакції має вигляд

$$v = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \quad (4.4)$$

або більш складний (рівняння (4.1)). Принцип визначення полягає в тому, що залежність швидкості реакції від початкової концентрації одного з реагентів (наприклад, А) вивчають при великому надлишку інших реагентів - знижують порядок реакції. В такому випадку концентрації інших реагентів (В, С і т.д.) протягом

реакції залишаються майже незмінними і їх концентрації можна внести в константу швидкості, тоді рівняння (4.4) набуває вигляду

$$v = k^* \cdot c_A^\alpha, \quad (4.5)$$

де  $k^* = k \cdot c_B^\beta \cdot \dots$

Для визначення порядку реакції  $\alpha$  по речовині А можна використовувати метод Вант-Гоффа. Потім аналогічним чином визначають порядки реакції по речовині В і інших речовин.

Визначення швидкості при пошуку приватних порядків (по п. 4.1.1) проводять на початку реакції, апроксимуючи прямий початковий найбільш крутий ділянку кінетичної залежності, так як в початкові моменти часу зміни концентрацій вихідних речовин мінімальні і найбільш наближені до початкових значень (в момент часу  $t=0$ ). Таким чином, в вираз (4.3) можна підставляти значення початкових концентрацій.

#### 4.1.3 Метод дослідження впливу температури на швидкість реакції окислення

Збільшення температури, як правило, збільшує швидкість реакції. Це збільшення описують двома способами [67, 68, 70]. За **правилом Вант-Гоффа** швидкість реакції збільшується в 2-4 рази при збільшенні температури реакційного середовища на кожні 10°C. Математично його висловлюють:

$$\frac{v(T_2)}{v(T_1)} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (4.6 \text{ а})$$

$$k_2 = k_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (4.6 \text{ б})$$

Це правило наближено описує зміни швидкості.

Для більш точного опису впливу температури застосовують **рівняння Арреніуса**:

$$k_T = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad (4.7 \text{ а})$$



Під *енергією активації* розуміють надлишок енергії в порівнянні з середньою енергією частинок при даній температурі, необхідний для того, щоб при зіткненні частинок між ними відбулася хімічна реакція. Її величина визначається властивостями реагують частинок, їх станом і властивостями реакційного середовища. Константу  $k_0$  швидкості при ідеальних умовах, коли кожне зіткнення реагуючих частинок призводить до хімічного перетворення, розраховують з експериментальних даних.

Рівняння (4.7 а) для зручності графічного визначення  $E_A$  представляють в полулогарифмічній формі:

$$\ln k_T = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}. \quad (4.7 \text{ б})$$

Побудувавши графік залежності  $\ln k$  від  $1/T$ , апроксимують його прямою лінією. Тангенс кута нахилу цієї прямої до осі зворотної температури (абсцис) відповідає:  $\text{tg} \alpha = -E_A/R$ . Перетворивши це вираз, отримують необхідну для визначення енергії активації залежність:

$$E_A = -R \cdot \text{tg} \alpha. \quad (4.8)$$

Відрізок, що відсікається прямою на осі ординат ( $\ln k$ ) відповідає значенню  $\ln k_0$ . Таким чином, визначивши з серії експериментальних даних значення  $k_0$  і  $E_A$ , можна розрахувати константу швидкості реакції для необхідної температури.

Поточну константу швидкості реакції при даній температурі можна визначити за формулами [67]:

$$\text{для реакцій 1-го порядку} \quad k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x}; \quad (4.9 \text{ а})$$

$$\text{для реакції 2-го порядку} \quad k = \frac{1}{t(a-b)} \cdot \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}, \quad (4.9 \text{ б})$$

де  $a$ ,  $b$  - початкові концентрації вихідних речовин А і В відповідно,  $x$  - поточна концентрація одного з продуктів реакції, що встановилася за час  $t$ .

#### 4.1.4 Способи оцінки стійкості розчину йодиду калію з різною кислотністю при зберіганні

Відомо, що окислювання йодид-іона до вільного йоду найактивніше протікає в сильноокислому середовищі (зазвичай його підкисляють сірчаною кислотою [55]). Очевидно, що в таких умовах йодид активніше буде піддаватися і дії кисню повітря, інших малоактивних окислювачів, фотохімічним перетворенням при потраплянні світла і іншим впливам. Такі дії потенційно здатні скорочувати термін зберігання рецептури і надійність її роботи при виявленні окислювачів, тому необхідно провести оцінку впливу кислотності передбачуваної рецептури на термін її зберігання, тобто. на стійкість йодиду калію до зовнішніх впливів.

Оскільки в рамках даного дослідження не було можливості провести таке дослідження стійкості протягом 2-3 років, прийнято рішення спрогнозувати терміни зберігання (стійкості) розчинів йодиду калію при різних величинах рН.

До теперішнього часу методики прогнозування термінів придатності щодо широко розробляються і використовуються для продуктів харчування, фармацевтичних препаратів і деяких інших продуктів. Доцільно розглянути деякі з них і оцінити можливість застосування в рамках даного дослідження. У харчовій та фармацевтичній галузях застосовують методи математичного моделювання хімічних і біохімічних процесів, а також способи прискореного старіння (зберігання). Дослідники відзначають, що математичне моделювання не завжди дає достовірні результати [74]. У той же час в [74] вказується на адекватність даних прискореного старіння, заснованого на застосуванні рівняння Арреніуса або температурного коефіцієнта правила Вант-Гоффа, результатами, що отримуються за реальною витримці відповідних продуктів. Найбільш близькі результати отримують при прогнозуванні термінів зберігання продуктів, що містять невелику кількість компонентів.

Оскільки при підготовці індикаторної рецептури не передбачає використання великого числа компонентів, а також речовин, активно піддаються біохімічним перетворенням (за винятком крохмалю), то методика прискореного старіння з

використанням температурного коефіцієнта у дозволить отримати надійні результати.

Якщо використовувати еквімолярних розчини йодиду калію з добавками, що створюють різні рівні кислотності, і витримувати їх при певній температурі, регулярно контролюючи відбуваються зміни, можна оцінити передбачуваний термін збереження ним своїх властивостей без псування рецептури. Однак, більш доцільною буде витримка таких розчинів при обраній температурі протягом попередньо розрахованого терміну, еквівалентного необхідному терміну зберігання рецептури. Після витримки необхідно відсіяти варіанти, котрі проявили ознаки появи вільного йоду в розчині, а для подальшої роботи використовувати розчин з рН, що забезпечує найбільшу швидкість індикаторної реакції і таким, що витримав випробування.

Наприклад, перетворимо відношення (4.6. А) в форму

$$\frac{t(T_1)}{t(T_2)} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (4.10)$$

прийmemo найменше значення температурного коефіцієнта  $\gamma = 2$ , температуру зберігання  $T_1 = 25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$ , а термін зберігання рівний  $t(T_1) = 3\text{ року} = 36\text{ міс.}$  Тоді, для прискореного старіння (зберігання) розчину при температурі  $T_2 = 65^\circ\text{C} = 338\text{ K}$ , необхідна витримка протягом:

$$t(T_2) = \frac{36}{2^{\frac{65-25}{10}}} = \frac{36}{16} = 2,25\text{ мес.}$$

Такий же підхід можна застосовувати і для перевірки відповідності терміну зберігання готової рецептури заданим вимогам.

#### 4.1.5 Способи підготовки крохмалю, підвищення їх розчинності і оцінка стійкості при зберіганні

Іншим важливим фактором, що впливає на терміни зберігання і нормальної роботи засобу експрес-виявлення окислювачів є низька розчинність крохмалю в холодній воді і їх здатність до коагуляції. Що осідають з плином часу частинки або гель крохмалю потенційно здатні забивати забірну трубку, механізм насоса-

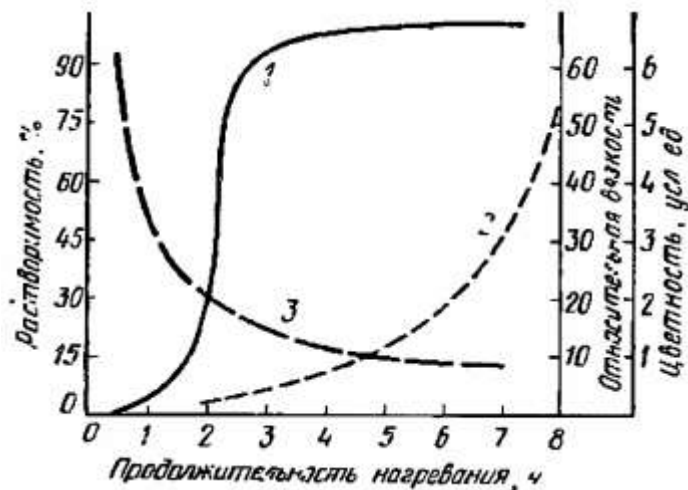
розпилювача і форсунку, що може викликати вихід з ладу аерозольного пристрою. Саме виділення крохмалю з розчину, може погіршитися спроможність рецептури до окислювача або зменшити яскравість і контрастність індикаційного ефекту.

Відомо, що складові крохмалю - амилоза і амілопектин, мають різну здатність до розчинення в холодній і гарячій воді, а також утворюють комплекси з йодом різного забарвлення. Амілоза добре розчиняється в теплій воді, але зберігання при кімнатній і більш низькій температурі призводить до її повільного випадання з розчину. Зерна амілопектину набухають в гарячій воді і утворюють колоїдний розчин. При зберіганні в умовах підвищених температур амілопектин відносно легко піддається коагуляції і осадження з розчину, при кімнатній температурі він більш стійкий [56, 75].

З описаного вище випливає, що доцільно провести дослідну витримку розчинів готуються крохмалів при зниженій, підвищеній і кімнатній температурах протягом декількох тижнів.

Існують кілька способів підвищення розчинності крохмалю. Розглянемо найбільш зручні з них для застосування в лабораторних умовах.

Відомо [57], що при термічній обробці крохмалю (декстринізації) зростає його розчинність, кольоровість (з'являється забарвлення від блідо-жовтого до коричневого), знижується в'язкість клейстеру. Ці явища пояснюються протіканням процесів рекомбінації в крохмальної зерні з утворенням більш простих молекул декстринів. Суть процесу полягає в нагріванні і витримці крохмалю при температурі від 125 до 180°C. Перед термічною обробкою може проводитися попереднє підкислення вихідного крохмалю летючої кислотою (наприклад, соляної). На рис. 4.1 представлені криві зміни властивостей крохмалю при декстринізації: 1 - розчинності, 2 - кольоровості, 3 - в'язкості клейстеру.



**Рис. 4.1** Зміна деяких властивостей крохмалю в процесі декстринізації [57]:

1 - розчинність; 2 - кольоровість продукту; 3 - в'язкість клейстеру

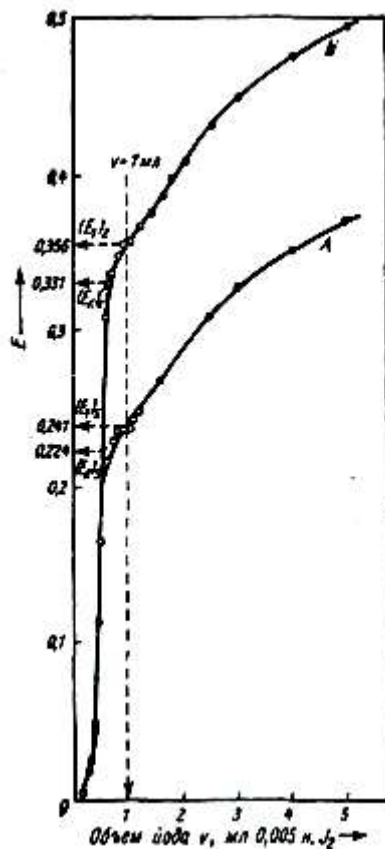
У збірнику [75] наводиться кілька методів підвищення розчинності крохмалю, також пов'язаних з їх частковим перетворенням в декстрини. Найбільший інтерес представляє спосіб, що дозволяє отримати крохмаль, розчинний в холодній воді - крохмаль Зулковського.

Витримка крохмалю в гліцерині при температурі 190°C, якщо її перервати в певний момент, дозволяє отримати білий аморфний продукт, розчинний в холодній воді по [75].

#### 4.1.6 Спосіб оцінки чутливості крохмалів до вмісту йоду (межа виявлення)

В [75] показано, що при титруванні розчину крохмалю йодом, насичення забарвлення (зростання оптичної щільності) розчину відбувається нерівномірно. З рис. 4.2 випливає, що до досягнення певної концентрації йоду оптична щільність (на оригінальному рис. - *E*) зростає практично непомітно, після чого відбувається її різке зростання, швидко змінюється більш плавним збільшенням.

Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата

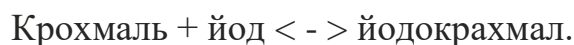


**Рис. 4.2** Криві фотометричного титрування ( $\lambda = 625$  нм) йодом картопляного крохмалю: А - 1 мг крохмалю в 100 мл; В - 1 мг крохмалю і 0,1 мг еталонної амілози в 100 мл [75]

При добавці до крохмалю еталонної амілози в кількості 10% від його маси, спостерігається зростання оптичної щільності більш ніж на третину при тому ж обсязі доданого розчину йоду. Таким чином, можна припустити, що основний внесок в насиченість забарвлення йод-крохмального комплексу вносить амілоза. Тому необхідно провести більш детальне експериментальне дослідження цих перехідних областей, особливо початкової, так як зміни, що відбуваються при додаванні перших порцій йоду, можуть не фіксуватися людським оком і приводити до помилкових результатів виявлення окислювачів при їх малих кількостях на поверхнях. Тобто необхідно провести титрування і визначити межу виявлення йоду розчином крохмалю і порівняти цю межу для різних готуються розчинів.

Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата

Відомо також, що насиченість забарвлення йод-крохмальних комплексів зменшується при підвищенні температури середовища вище 50°C аж до зникнення, внаслідок зміщення рівноваги реакції комплексоутворення вліво:



Тому необхідно було простежити зміна насиченості забарвлення і межі виявлення йоду при різних температурах.

#### 4.1.7 Спосіб розширення температурного діапазону роботи рецептури

На ширину температурного діапазону впливають два фактори. Нижня межа визначається температурою кристалізації рецептури, верхня залежить від температурної стійкості йод-крохмального комплексу.

Для забезпечення відповідності вимогам (п. 2.4) верхньої межі робочих температур - плюс 50°C, необхідно підібрати розчин крохмалю, який показує достатню стійкість утвореного йод-крохмального комплексу.

Відповідності нижньої межі вимогам до рецептури - мінус 5 ° С можна домогтися внесенням в неї етиленгліколю або гліцерину. Розрахунок необхідної кількості добавки проводять за допомогою кріоскопічної формули (другий закон Рауля [76, 77]):

$$\Delta T_{\text{кр}} = \frac{R \cdot T_{\text{кр}}^2}{\Delta H_{\text{кр}}} \cdot x, \quad (4.11)$$

де  $T_{\text{кр}}$  - температура кристалізації чистого розчинника, К;

$\Delta H_{\text{кр}}$  - ентальпія кристалізації (плавлення) чистого розчинника, Дж / моль;

$x$  - молярна частка розчиненої речовини.

Важливо також зазначити, що закон Рауля справедливий тільки для розчинів неелектролітів. Для електролітів додатково вводиться ізотонічний коефіцієнт  $u$  (фактор Вант-Гоффа), що враховує дисоціацію молекул в розчині і освіту в ньому більшої кількості частинок, ніж число розчинених молекул, а також сольватацію утворилися іонів (теорія сильних електролітів Дебая-Хюккеля).

У розробляється рецептурі будуть міститися як неелектролітів - крохмаль (амілоза, амілопектин, декстрини), гліцерин або етиленгліколь, так і електроліти - КІ, регулятор кислотності (компоненти буферного розчину або кислота). Передбачається, що концентрації електролітів в рецептурі будуть невеликі в порівнянні з вмістом протизамерзаючої добавки, тому значеннями їх ізотонічних коефіцієнтів можна буде знехтувати.

### **Висновки до розділу**

1. Визначено послідовність виконання завдання підбору умов оптимальної і стійкої роботи йод-крохмального індикатора в розробляється засобі експрес-виявлення. Розглянуто методи вирішення цього завдання.

					Лист
					72
Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата	



## Розділ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ ПРАЦІВНИКІВ ДСНС УКРАЇНИ

Відповідно до Наказу МНС України № 312 від 07 травня 2007 «Правила безпеки праці в органах і підрозділах МНС України» [78], при гасінні пожеж у холодильниках:

Під час гасіння пожеж у холодильниках за наявності в приміщеннях (холодильних камерах) задимлення необхідно всі роботи особового складу проводити в ізолювальних протигазах, а за наявності аміачного середовища, крім того, застосовувати захисні костюми згідно з Рекомендаціями із захисту особового складу під час гасіння пожеж, що пов'язані з наявністю аміаку [79].

Ці Рекомендації [79] необхідно також враховувати в разі ліквідації пожеж (аварій) на інших об'єктах, що пов'язані з наявністю аміаку. При цьому КГП має право приймати рішення щодо проведення робіт з гасіння пожеж та надання допомоги при ліквідації аварійної ситуації після отримання письмового дозволу від посадової особи, якій підпорядкований об'єкт.

КГП має вжити термінових заходів щодо спускання холодоагенту із системи охолодження до дренажного ресивера, виключаючи вихід аміаку до зони роботи пожежних підрозділів для запобігання можливому обмороженню особового складу.

### **Основні заходи безпеки під час гасіння пожеж за наявності НХР**

Під час гасіння пожеж за наявності НХР необхідно дотримуватися виконання відповідно до вимог [80, 81], а також вимог безпеки праці, викладених у ПЛАС, оперативних планах пожежогасіння, паспортах безпеки речовин, інструкціях з безпеки праці тощо.

КГП відповідає за безпеку особового складу пожежно-рятувальних підрозділів ОРСЦЗ, який бере участь у гасінні пожежі за наявності НХР.

Перед початком робіт КГП повинен отримати від уповноваженого керівника робіт з ліквідації НС (аварії) або штабу з ліквідації НС (аварії) чи адміністрації об'єкта письмовий допуск на гасіння пожежі у зоні хімічного забруднення та із залученням спеціалістів об'єкта і штабу з ліквідації НС (аварії) провести інструктаж особового складу щодо заходів безпеки. Порядок надання допуску необхідно

					Лист
					73
Зм	Арк.	№ документу	Підпис	Дата	

визначати при розробленні оперативно-плануючих документів (оперативний план пожежогасіння, ПЛАС тощо).

Для здійснення контролю за дотриманням особовим складом заходів безпеки КПП призначає відповідального за безпеку праці з числа осіб середнього або старшого начальницького складу.

Вхід до зони хімічного забруднення повинен здійснюватися тільки через КПП, які мають очолювати особи середнього або старшого начальницького складу. Особовий склад, залучений для проведення робіт у зоні хімічного забруднення, повинен мати постійний зв'язок з КПП.

Начальник КПП повинен: організувати роботу КПП;

забезпечити готовність ланок, у тому числі резервних, до роботи в зоні хімічного забруднення;

організувати перевірку засобів індивідуального захисту;

забезпечити дотримання у встановленому порядку доступу в зону хімічного забруднення;

забезпечити ведення обліку перебування особового складу в зоні хімічного забруднення та своєчасну зміну ланок, які працюють в зоні хімічного забруднення;

здійснювати регулярну перевірку постів безпеки та наявність зв'язку з працюючими в зоні хімічного забруднення ланками;

забезпечити постійне інформування командира ланки про обстановку, час перебування та час повернення ланки із зони хімічного забруднення;

здійснювати контроль за недопущенням входу до зони хімічного забруднення особового складу пожежно-рятувальних підрозділів, який не входить до складу ланки, перебуває без ЗІЗ або у випадку, коли у складі ланки перебуває особовий склад з різнотипними ЗІЗ.

Запас повітря для виходу із зони хімічного забруднення повинен визначатися з урахуванням даних прогнозу поширення хмари парів НХР залежно від можливості збільшення зони хімічного забруднення під час проведення оперативних дій. За умови пересування у зоні хімічного забруднення груп на автотехніці запас повітря

засобів захисту органів дихання повинен розраховуватися, виходячи з умови виходу із зони пішки, у разі відмови автотехніки.

Ланка повинна повертатися із зони хімічного забруднення в повному складі. У разі отримання повідомлення про позаштатну подію у ланці або припинення з нею зв'язку необхідно негайно направити резервну ланку для надання допомоги.

Під час виконання захисних заходів у встановленому порядку можуть бути відключені (включені), заблоковані, а у разі необхідності зруйновані обладнання, механізми, технологічні апарати, установки вентиляції та аерації, електроустановки, системи опалення, газопостачання, каналізації та інші джерела небезпеки на місці аварії до рівня, який дозволяє ефективно застосовувати інші заходи захисту.

Робота безпосередньо в місцях розлиття НХР не допускається за винятком надзвичайної потреби (рятування людей, ліквідація витоків НХР тощо). Ці роботи повинні проводитися з обов'язковим урахуванням технічних характеристик засобів індивідуального захисту та із суворим дотриманням заходів безпеки.

Для забезпечення безпеки особового складу та можливості здійснення маневру спеціальною технікою мають бути проведені дії щодо обмеження доступу сторонніх осіб, а також заборони руху транспорту на території поблизу місця аварії (пожежі).

Під час проведення робіт у засобах індивідуального захисту в умовах ліквідації пожежі (аварії) за наявності НХР для забезпечення високої працездатності, ефективності дій та безпеки особового складу необхідно встановити режим роботи, з визначенням інтенсивності, тривалості роботи та відпочинку.

Режими роботи особового складу пожежно-рятувальних підрозділів ОРСЦЗ у засобах індивідуального захисту у зоні хімічного забруднення необхідно встановлювати з урахуванням:

- оцінки часу захисної дії ЗІЗ у порівнянні з тривалістю роботи, яку необхідно виконати;
- складності робіт у ЗІЗ;
- оцінки закономірних фізіологічних особливостей праці в екстремальних умовах та змін функціонального стану людини під час різних фізичних, нервово-емоційних навантажень та за несприятливих кліматичних умов.

При проведенні оперативних дій з гасіння пожежі оптимальний час початку і закінчення робочих циклів або змін необхідно визначати з урахуванням змін функціонального стану організму відповідно до добового ритму фізіологічних функцій організму:

- максимальна працездатність з 9 до 12 години та з 15 до 17 години;
- мінімальна працездатність з 3 до 6 години.

Вночі тривалість роботи особового складу слід зменшувати на 25%, відповідно збільшуючи час на відпочинок.

При виконанні важкої фізичної роботи відпочинок повинен бути пасивним. За умов низьких температур відпочинок особового складу необхідно проводити в теплих приміщеннях, а за температури вище 25°C - у прохолодних приміщеннях або в тіні.

Під час проведення робіт безпосередньо в зоні хімічного забруднення необхідно організувати медичний контроль та спостереження за станом здоров'я особового складу: в перервах для відпочинку і після робочих змін необхідно проводити опитування про самопочуття, візуально контролювати зовнішній вигляд, у разі необхідності організувати проведення медичного огляду. Командир ланки повинен чергувати періоди роботи з фізичним навантаженням та періоди відпочинку (мікропаузи тривалістю 2-3 хвилини) ланки.

Весь особовий склад, який залучений до виконання робіт за наявності НХР, повинен мати засоби індивідуального захисту (газохімзахисний одяг закритого типу, ізолювальні засоби захисту органів дихання). Перебування в зоні хімічного забруднення без засобів індивідуального захисту поверхні тіла та без засобів захисту органів дихання категорично забороняється.

Виконання робіт особовим складом у зоні впливу теплового випромінювання та підвищеної температури пожежі з НХР необхідно здійснювати в газохімзахисному одязі, який, окрім захисних властивостей від впливу НХР, характеризується термостійкістю. Час роботи особового складу в таких умовах слід визначати залежно від характеристик одягу та інструкцій з експлуатації.

Під час роботи в ізолювальному газохімізахисному одязі, не призначеному для використання в умовах впливу підвищених температур і теплового випромінювання, слід передбачити його захист створенням водяних завіс (екранів) або зрошенням за допомогою стволів-розпилювачів.

Засоби індивідуального захисту, рятувальні пристрої, спеціальний дяг та спорядження повинні відповідати вимогам державних стандартів та технічних умов і бути обов'язково сертифіковані в Україні відповідно до Переліку продукції, що підлягає обов'язковій сертифікації в Україні. Порядок їх використання повинен відповідати вимогам нормативних документів до них, які визначають порядок і умови їх використання. Забороняється використовувати засоби індивідуального захисту, рятувальні пристрої, спеціальний одяг і спорядження, які не пройшли перевірку або мають пошкодження.

Для захисту від дії НХР відповідно до складності ситуації та виду робіт, які виконуються, необхідно використовувати:

- ізолювальний газохімізахисний одяг, у конструкції якого передбачено повний захист ізолювального захисного дихального апарату від зовнішнього агресивного середовища;
- ізолювальний газохімізахисний одяг, у конструкції якого передбачено захист ізолювального захисного дихального апарату від бризок НХР за допомогою спеціального жилета.

Не дозволяється використовувати ізолювальний газохімізахисний одяг, який не передбачає повного захисту ізолювального захисного дихального апарату в умовах можливого обливу НХР.

Особовий склад ланки, який працює в зоні хімічного забруднення, повинен мати однотипні засоби індивідуального захисту.

Для збільшення термінів роботи в ізолювальному газохімізахисному одязі за сухої спекотної погоди доцільно періодично охолоджувати засоби захисту, поливаючи їх холодною водою.

Для забезпечення безперервності проведення робіт з гасіння пожежі необхідно створити резерв сил та засобів, газохімізахисного одягу, ізолювальних засобів захисту

						Лист
						77
Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата	НУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01	

органів дихання, задіяти пожежний автомобіль газодимозахисту для перезарядження балонів, у яких запас повітря використано. Резерв сил та засобів, у тому числі індивідуального захисту, повинен знаходитися за межами зони хімічного забруднення.

Під час роботи в зоні хімічного забруднення, враховуючи високі корозійні та токсичні властивості НХР, необхідно забезпечити постійне спостереження за засобами індивідуального захисту, приладами тощо. У разі погіршення самопочуття, просочування парів під маску, поривів, проколів ізолювального газохімічного одягу, несправності ізолювального засобу захисту органів дихання, появи слідів корозії на поверхні елементів засобів захисту, приладів, пошкодження окремих їх частин тощо, слід негайно припинити роботу і залишити зону хімічного забруднення у складі ланки. Потерпілому слід надати першу медичну допомогу і направити до лікувального закладу, пошкоджений засіб індивідуального захисту передати відповідальній особі на дегазацію і обстеження.

З метою забезпечення найменшої кількості особового складу в небезпечній зоні заміну ствольників рекомендується проводити по чергово.

У разі використання електричного, гідравлічного, пневматичного, механізованого інструменту тощо необхідно забезпечити виконання відповідних вимог безпеки праці відповідно до вимог [80] та інструкцій з експлуатації на цей інструмент. Крім цього, під час роботи необхідно:

- уважно слідкувати за обстановкою у робочій зоні, знати та дотримуватися безпечних прийомів роботи з інструментом залежно від виду робіт, матеріалу і особливості конструкції пристроїв, що знаходяться у безпосередньому контакті з інструментом;
- обережно поводитися з інструментом під час виконання робіт, які можуть спричинити пошкодження засобів індивідуального захисту або травмування постраждалих;
- забезпечити контроль за станом інструменту, не використовувати під час роботи пошкоджений, у тому числі і від дії НХР, інструмент.

Відразу після виходу із зони хімічного забруднення необхідно провести дегазацію та (або) промити ізолювальний газохімічний одяг проточною водою.

У разі потрапляння НХР на відкриті ділянки тіла необхідно негайно провести часткове санітарне оброблення шляхом видалення НХР зі шкіри, змивання водою з милом та звернутися до медичних працівників для отримання необхідної медичної допомоги.

Після проведення робіт у зоні хімічного забруднення особовий склад повинен пройти повне санітарне оброблення.

Повне санітарну оброблення особового складу повинно проводитися на спеціальних пунктах, санітарних пропускниках, у підрозділах, лазнях, приміщеннях, які відповідають чинним санітарно-гігієнічним вимогам і нормам, установленим для приміщень гігієни особового складу. У теплий час санітарне оброблення може проводитися на відкритому повітрі у незабрудненій зоні. Повне санітарне оброблення полягає, як правило, в обмиванні шкіри проточною теплою водою з використанням мийних засобів. Санітарне оброблення повинно тривати 30 - 40 хвилин.

Після виконання робіт у зоні хімічного забруднення необхідно вжити заходів щодо дегазації ізолювальних засобів захисту органів дихання, ізолювального газохімічного одягу, приладів, техніки, обладнання і спорядження. Весь особовий склад, який брав участь у виконанні робіт у зоні хімічного забруднення або проводив роботи із санітарного оброблення і дегазації, повинен пройти медичне обстеження, а в разі необхідності, - лікування та медико-психологічну реабілітацію відповідно до вимог [82].

Засоби індивідуального захисту піддаються дегазації відповідно до інструкцій з їх експлуатації.

Пожежна техніка, яка знаходилась у зоні хімічного забруднення, а також обладнання та інструмент, які перебували у контакті з НХР, повинні пройти дегазацію.

Все обладнання, техніка та інструмент, які перебували у контакті з НХР, повинні пройти позачергову перевірку та, у разі необхідності, технічне обслуговування і ремонт.

До гасіння пожеж з наявністю НХР та ліквідації їх наслідків допускається особовий склад, який має допуск до роботи в ізолювальних протигазах та не має медичних протипоказань.

						Лист
						80
Зм	Арк.	№ документу	Підпис	Дата	НУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01	



## ВИСНОВКИ

Узагальнюючи результати окремих етапів виконаної роботи, можна зробити наступні висновки:

1. Встановлено, що використовуються на підприємствах ЗТ способи і засоби попередження інцидентів, аварійних ситуацій, ураження людей не дозволяють своєчасно і оперативно виявляти факти протікання, прокидання і витоків небезпечних речовин, пошкоджень тари, негерметичність запірної арматури залізничних цистерн та інших ємностей для перевезення небезпечних вантажів. Показано, що підвищення рівня безпеки праці в цих ситуаціях можна досягти шляхом оснащення працівників, задіяних в роботі з НВ, засобами експрес-виявлення (скринінгу) небезпечних речовин.

2. Для розробки ефективного засобу забезпечення безпеки під час перевезення небезпечних вантажів 5 класу були сформульовані і обґрунтовані експлуатаційні та аналітичні вимоги, що пред'являються до засобу експрес-виявлення речовин окисного характеру на поверхнях різних об'єктів транспорту для роботи з НВ. Для цього в роботі досліджені властивості речовин, що окисляють, способи їх упаковки, зберігання, транспортування, особливості конструкцій залізничних цистерн для окремих речовин окисного характеру, способи діагностики їх стану. Показані характерні місця наскрізних пошкоджень котлів залізничних цистерн і недоліки використання коштів скринінгу при обстеженні цистерн з додатковими елементами (козирками, елементами обігріву котла і ін.). Запропоновано алгоритм прийняття рішень про необхідність реалізації підвищених заходів безпеки при проведенні робіт з небезпечними вантажами, заснований на застосуванні засобів скринінгу.

3. Підібрана найбільш адекватна умовам і перспективна для мети даної роботи індикаторна система на основі освіти йод-крохмального комплексу в присутності окислюють речовин. Показано недоліки і обґрунтована необхідність детального дослідження особливостей її дії для створення оптимальних умов роботи цієї системи. Підібрані методи та запропоновано методики експериментальних досліджень особливостей роботи йод-крохмальної системи під дією окислювальних речовин. Для

						Лист
						81
Зм	Арк.	№ документу	Підпис	Дата	НУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01	

нанесення індикатора на поверхню, що досліджується обраний спосіб аерозольного розпилення його розчину. Обґрунтовано вибір оптимальної конструкції аерозольного пристрою для реалізації даного способу.

4. Розглянуто питання охорони праці працівників ДСНС України при ліквідації аварій з хімічно небезпечними речовинами.

									Лист
									82
Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата	НУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01				

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Транспортна екологія: навчальний посібник / О. І. Запорожець, С. В. Бойченко, О. Л. Матвєєва, С. Й. Шаманський, Т. І. Дмитруха, С. М. Маджд; за заг. редакцією С. В. Бойченка. –К.: НАУ, 2017. – 507 с
2. Зеленько Ю.В., Журавель І.Л., О कोरोков А.М., Патласов О.М., Бойченко А.М., Нестеренко Г.І. Посібник для курсу спеціального навчання з питань перевезень небезпечних вантажів на залізничному транспорті. Частина 1. Базовий курс.
3. Кириллова, А.Г. Контейнерные перевозки опасных грузов и методы их страхования / А.Г. Кириллова // Транспорт: наука, техника, управление. - 2009. - №11. - С. 21-24.
4. Калиниченко, Е.А. Безопасность жизнедеятельности и экологическая безопасность на железнодорожном транспорте / Е.А. Калиниченко, В.И.Медведев // Совершенствование работы жел.дор. трансп.: Сб.науч. тр. - Новосибирск: Изд-во СГУПСа, 2009. - С. 17-25.
5. Фадеев М.В. Разработка средства экспресс-обнаружения веществ окислительного характера на поверхностях объектов железнодорожного транспорта / Диссертация. Москва – 2013.
6. Енглезі І.П., Пахно О.Є. Організація перевезення небезпечних вантажів. Підручник / І.П. Енглезі, О.Є. Пахно, — Донецьк: ДІАТ, 2008. — 240 с.
7. Андросюк В.Н., Филиппов В.Н. «Пути решения задач обеспечения безопасности перевозок опасных грузов железнодорожным транспортом». V научно-практическая конференция «Безопасность движения поездов». М. 2004. С. X-1-Ч-4.
8. Аналіз стану безпеки руху на залізницях України у 2010 році / Держ. адмін. залізн. трансп. України. - К. : Алькор, 2010. - 134 с
9. Національна доповідь про стан техногенної та природної безпеки в Україні у 2019 році [Електронний ресурс].
10. Филиппов В.Н., Токарев П.М., Шебеко Ю.И., Навценя В.Ю., Недорчук Б.Л., Розов Н.В. «Обеспечение безопасности перевозок опасных грузов — важнейший фактор ресурсосберегающих технологий». «Ресурсосберегающие технологии на

						Лист
						83
Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата	НУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01	

железнодорожном транспорте». Научно-практическая конференция. Тезисы докладов. М., 1998. С. 1-3-1-5.

11. Y.N. Shebeko, L.A. Bolodian, V.N. Filippov, V.Y. Navzenya, A.K. Kostyuhin, P.M. Tokarev, E.D. Zamishevski. Explosion prevention of LGP vessels using fire retardant coating and safety valves. Proceeding of the fifth asia-pacific international symposium on combustion and energy utilization. Shanghai. 1999. P. 215-226.

12. Проблемы безопасности при чрезвычайных ситуациях: Сборник обзорной информации/Гл. редактор- чл.-корр.РАН Махутов Н.А. -М.:ВИНИТИ,2004.

13. Стансправ при перевезенні небезпечних вантажів за 2018 рік – Київ, 2019.

14. Анненков А.В. «Оптимизация перевозок нефтеналивных грузов на железнодорожном транспорте». - М.: ВИНТИ РАН, 1999.-154 с.

15. Арчegov В .Г., Парфутин М.А. К вопросу комплексной оценки ущерба от катастроф природного и техногенного характера. Сборник материалов Второй Всероссийской конференции "Защита населения итерриторий при чрезвычайных ситуациях в мирное и военное время как составная часть национальной безопасности России"- М.: МЧС России, 1997.

16. «Анализ состояния безопасности движения на железных дорогах России в 2005 г.». Отчет Департамента безопасности движения и экологии ОАО «РЖД». М.: 2006 г.

17. Аналіз стану безпеки руху на залізницях України у 2007 році / Держ. адмін. залізн. трансп. України. - К. : Алькор, 2008. - 119 с.

18. Положення щодо розробки планів локалізації та ліквідації аварійних ситуацій і аварій. ДНАОП 0.00-4.33-99. – К.: Держнаглядохоронпраці України, 1999. – 94 с.

19. Рекомендації з гасіння пожеж на об'єктах та в рухомому складі залізничного транспорту. – К.: Укрзалізниця, 2006. – 175 с.

20. Девлишев П.П., Аксютин В.П., Нестеренко Г.Г. и др. Руководство по определению зон воздействия опасных факторов аварий с сжиженными газами, горючими жидкостями и аварийно химически опасными веществами на объектах железнодорожного транспорта. – М.: МПС РФ, 1997. – 124 с.

21. Плахотник В.М., Сорока Н.Ю., Тригуб Л.М. Правила безпеки та порядок ліквідації наслідків аварійних ситуацій при перевезенні їх залізничним транспортом. – К. : Мінтранс України, 2001. – 885 с.

22. Бубнов В.М. Тенденции в совершенствовании конструктивных схем железнодорожных цистерн для перевозки нефтепродуктов / В.М. Бубнов С.В. Мямлин, Д.Т. Лавренко // Вісник Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна. – 2006. – Вип. 11. – С. 138 – 140.

23. Морчиладзе И.Г. Вагоны для смешанных международных перевозок грузов / Морчиладзе И.Г. – Спб.: Изд-во «ОМ-Пресс», 2004. – 112 с.

24. Основы анализа и управления риском в природной и техногенной сферах. В. А. Акимов, В. В. Лесных, И. И. Радаев. - М.: Деловой экспресс, 2004. - 352 с.

25. Пономарев, В.М. Модель взаимодействия железнодорожной транспортной системы предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций с функциональными подразделениями ОАО "РЖД" / В.М. Пономарев // Транспорт Российской Федерации. - 2011. - №2. - С.60-62.

26. Кириллова, А.Г. Контейнерные перевозки опасных грузов и методы их страхования / А.Г. Кириллова // Транспорт: наука, техника, управление. - 2009. - №11. - С. 21-24.

27. Калиниченко, Е.А. Безопасность жизнедеятельности и экологическая безопасность на железнодорожном транспорте / Е.А. Калиниченко, В.И.Медведев // Совершенствование работы жел.дор. трансп.: Сб.науч. тр. - Новосибирск: Изд-во СГУПС, 2009. - С. 17-25.

28. Меньшиков, В.В. Опасные химические объекты и техногенный риск: Учебное пособие / В.В Меньшиков, А.А. Швыряев. - М.: Изд-во Химич, фак. Моск, ун-та, 2003.

29. Пономарев, В.М. Безопасность транспортирования опасных веществ (на примере железнодорожного транспорта) / В.М. Пономарев, П.П. Щеглов, В.А. Ульянов, А.В. Гаврилова. -М.: МИИТ, 2009.

30. Фесюк, В.О. Оцінка екологічної безпеки під час перевезень небезпечних

вантажів територією міст Північно-Західної України та розробка заходів для її підвищення / В.О. Фесюк, М.М. Мельнійчук // Науковий вісник Волинського державного університету імені Лесі Українки / Серія "Географічні науки". - Луцьк, 2007. Вип. 2. - С. 273-280.

31. Фадеев, М.В. Аерозольні експрес-тести як засоби скринінгу при обігу окислюючих речовин / М.В. Фадеев // Безпека життя і діяльності людини - освіта, наука, практика: Збірка наукових праць X міжнародної науково- методичної конференції. Т.2. - Київ, 2011. С. 658-662.

32. Правила безопасности и порядок ликвидации аварийных ситуаций с опасными грузами при перевозке их по железным дорогам / утв. МЧС РФ 31.10.1996 N 9/733/3-2, МЧС РФ 25.11.1996 N ЦМ-407. - М., 1997.

33. Специализированные цистерны для перевозки опасных грузов: справочное пособие. - М.: Издательство стандартов, 1993.

34. Золотов, Ю.А. Химические тест-методы анализа / Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, В.Г. Амелин. - М.: Едиториал УРСС, 2002.

35. Амелин, В.Г. Химические методы идентификации и полуколичественного экспресс-определения веществ. Учеб, пособие / Владим. гос. ун-т. - Владимир, 2001.

36. ДСТУ 4500-3:2008 Грузы опасные. Классификация.

37. Аварийные карточки на опасные грузы, перевозимые по железным дорогам СНГ, Латвийской республики, Литовской республики, Эстонской республики (утв. 30.05.08). - М., 2010.

38. Опасные грузы. Классификация. Знаки опасности. Идентификация: Справочник / В.В. Андросюк, В.Н. Андросюк, Г.В. Крыжановский, С.А. Попов, Т.А. Ручкина, В.М. Рудановский; Под общ. ред. В.Н. Андросюка. - М.: Маршрут, 2004.

39. Характеристика аварийно химически опасных веществ [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.rhbz.info/rhbz3.1.5.4.html>.

40. Правила безопасности при производстве, хранении, транспортировании и применении хлора (ПБ 09-594-03). Серия 09. Выпуск 5 / Колл. авт. - М.: ГУП «Научно-техн. центр по безоп. в пром-ти Госгортехнадзора России, 2003.

						Лист
						86
Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата	НУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01	

41. Цистерны. (Устройство, эксплуатация, ремонт): Справочное пособие / В.К. Губенко, А.П. Никодимов, Г.К. Жилин и др. - М.: Транспорт. 1990.
42. Тимофеев, А.Ф. Техника безопасности при хранении, транспортировании и применении хлора / А.Ф. Тимофеев, Б.Ю. Ягуд. М. 1996.
43. Безопасность при обращении с хлором / А.А. Шаталов, Б.Ю. Ягуд, В.Я. Перевошиков, М.Д. Сегаль, М. Кёниг; под. ред. А.А. Шаталова. - Институт риска и безопасности. — М., 2000.
44. Ксензенко, В.И. Химия и технология брома, иода и их соединений / В.И. Ксензенко, Д.С. Стасиневич. -М.: Химия, 1995.
45. ГОСТ 454-76 «Бром технический. Технические условия»
46. Правила безопасности для производств перекиси водорода, брома, иода, аминов, фтористого водорода, фреонов и фторполимеров. - М.: Недра, 1973.
47. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7-е, пер. и доп. В трех томах. Том III. Неорганические и элементарорганические соединения / Под ред. Н.В. Лазарева и И.Д. Гадаскиной. - М.: Химия, 1976.
48. Семин, А.А. Средства экспресс-обнаружения токсичных химикатов и взрывчатых веществ на поверхностях объектов / А.А. Семин, В.А. Пашинин, В.Г. Назаров // Второй Московский научный форум: Сборник докладов, Москва, 2005 г. - М.: ОАО «МКНТ», 2005.
49. Пашинин, В.А. Аналитическая система оперативного выявления опасных веществ на объектах железнодорожного транспорта / В.А. Пашинин, А.А. Семин, М.В. Фадеев И Наука и техника транспорта. - 2011. -№1. - С.8-11.
50. Отто, М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. Пер. с нем. под ред. А.В. Гармаша. - М.: Техносфера, 2008.
51. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия - С.-Пб: АНО НПО "Профессионал", 2004.
52. ОВП-метры [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.pitvoda.ru/catalogue.php?sick24>.

						ЛУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01	Лист
Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата			87

53. Аналитическая химия. Химические методы анализа / под ред. О.М. Петрухина. - М.: Химия, 1992.
54. Индикаторы. Т.1 / под ред. Э. Бишопа, пер. с англ. М.: Мир, 1976.
55. Фадеева В.И. Основы аналитической химии, практическое руководство: Учеб, пособие для вузов / В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов и др.; под ред. Ю.А. Золотова. - М.: Высш, шк., 2001.
56. Химия углеводов / Н.К. Кочетков, А.Ф. Бочков, Б.А. Дмитриев, А.И. Усов, О.С. Чижов, В.Н. Шибаев. - М.: Химия, 1967.
57. Технология крахмала и крахмало продуктов / Н.Н. Трегубов, Е.Я. Жарова, А.И. Жушман, Е.К. Сидорова; под ред. Н.Н. Трегубова. - 5-е изд., перераб. и доп. - М.: Легкая и пищевая пром-ть, 1981.
58. Pimstone, N.R. A Study of a Starch-Iodine Complex. A Modified Colorimetric Micro Determination of Amilase in Biologic Fluids / N.R. Pimstone 11 Clinical Chemistry, vol. 10, №10, 1964.
59. Яковишин, Л.А. Избранные главы биоорганической химии / Л.А. Яковишин. - Севастополь: Стрижак-пресс, 2006.
60. Аэрозольные баллончики и комплектующие для их изготовления [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.mmk-luch.ru/information/aerosol/>
61. Aerosol drawing type [Электронный ресурс] - Режим доступа: [http://ru.wikipedia.org/wiki^afin:Aerosol\\_drawing\\_type\\_ru.svg](http://ru.wikipedia.org/wiki^afin:Aerosol_drawing_type_ru.svg)
62. Промышленные распылители [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.euro-pressol.ru/dir/116>
63. Семин, А.А. Малозатратные средства экспресс-обнаружения СДЯВ / А.А. Семин, В.А. Пашинин, Т.П. Лукьяненко // Научная конференция «Методы оценки экологической обстановки на военных объектах»: Тезисы докладов, Москва, ноябрь 2004 г. - М.: ЭЦ МО РФ, 2004.
64. Патент на изобретение №2369444 от 10.10.2009. Аэрозольное устройство и индикаторный состав для экспресс-обнаружения взрывчатых веществ / В.А. Пашинин, А.А. Семин, А.А. Баринов и др.
65. ГОСТ В 21114-75 Система человек-машина. Антропометрические



показатели человека-оператора.

66. Основы физической химии / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. - М.: Издательство «Экзамен», 2005. Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Ю.Д.Третьякова. Т. 2: Химия непереходных элементов / А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. - М.: Издательский центр "Академия", 2004.

67. Семиохин, И.А. Кинетика химических реакций: Учеб, пособие / И.А. Семиохин, Б.В. Страхов, А.И. Осипов. - М.: Изд-во МГУ, 1995.

68. Кубасов, А.А. Химическая кинетика и катализ. Часть 1: Статистически  
69. равновесная и феноменологическая кинетика [Электронный ресурс] / А.А. Кубасов. - М., 2004.- Режим доступа: <http://www.chemnet.ru/rus/teaching/kubasov/all.pdf>.

70. Кубасов, А.А. Химическая кинетика и катализ. Часть 2: Теоретические основы химической кинетики / А.А. Кубасов, под ред. В.В. Лунина. - М.: Изд-во Московского университета, 2005.

71. Эмануэль, Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. М.: Высшая школа, 1984.

72. Быков, В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике / В.И. Быков; предисл. и послесл. Г.Г. Малинецкого. Изд. 2-е испр. и доп. - М.: КомКнига, 2006.

73. Франк-Каменецкий, Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике: Учебник-монография / Д.А. Франк-Каменецкий. - 4-е изд. - Долгопрудный: Издательский Дом "Интеллект", 2008.

74. Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Ю.Д.Третьякова. Т. 2: Химия непереходных элементов / А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. - М.: Издательский центр "Академия", 2004.

75. К вопросу прогнозирования сроков хранения (годности) продовольственных товаров / Ю.И. Сидоренко, К.Б. Гурьева [Электронныйресурс].- Режимдоступа: [http://www.rosreserv.ru/docs/document/show/ru.908.1 .htm](http://www.rosreserv.ru/docs/document/show/ru.908.1.htm).

76. Рихтер, М. Избранные методы исследования крахмала / М. Рихтер, 3.

					ЛУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01	Лист
Зм	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		89

Аугустат, Ф. Ширбаум / Пер. с нем. под. ред. Н.П. Казьминой и В.С. Грюнера. - М.: Пищевая промышленность, 1975.

77. Николаев, Л.А. Физическая химия / Л.А. Николаев. - М.: Высшая школа, 1972.

78. Atkins, P. Physical chemistry. 8-th edition / P. Atkins, J. de Paula. - New York: W.H. Freeman and company, 2006.

79. Наказ МНС України № 312 від 07 травня 2007 «Правила безпеки праці в органах і підрозділах МНС України».

80. Наказ МНС України від 22 вересня 2011 року N 1017 «Про затвердження Рекомендацій щодо організації гасіння пожеж підрозділами МНС на промислових об'єктах підвищеної небезпеки з наявністю небезпечних хімічних речовин».

81. Тимчасовий статут дій у надзвичайних ситуаціях. Частина II (Гасіння пожеж. Органи управління, пожежно-рятувальні підрозділи Оперативно-рятувальної служби цивільного захисту), затверджений наказом МНС від 07.02.2008 № 96.

82. Методика спостережень щодо оцінки радіаційної та хімічної обстановки, затверджена наказом МНС України від 06.08.2002 № 186, зареєстрованим у Міністерстві юстиції України 29.08.2002 за № 708/6996.

83. Методичні рекомендації щодо організації роботи поста радіаційного і хімічного спостереження, затверджені наказом МНС від 11.08.2010 № 649.

84. Методичні вказівки до виконання дипломного проекту /роботи освітньо-кваліфікаційного рівня «спеціаліст» за напрямом підготовки 05.13.01 – «Хімічна технологія» спеціальність 7.05130106 «Природоохоронні хімічні технології» / Уклад. О.В. Тарахно, В.Д. Калугін, М.А. Чиркіна . – Х. : НУЦЗУ, 2015 . – 38 с.

**ДОДАТКИ**

					<i>ЛУЦЗУ.2. 25-13-134.СХтаХТ.РПЗ-01</i>	<i>Лист</i>
<i>Зм</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ документа</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>		<i>91</i>