

УДК 566.468 + 532.5

**ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ СМЕСЕЙ
ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ С МАГНИЕМ**

Е. В. Черненко, Л. Ф. Афанасьева, В. А. Лебедева

(Черноголовка)

Широкое использование смесей окислов металлов (Me_xO_y) с магнием в качестве высокоэнергетических топлив и с целью восстановления металлов из их окислов, а также для получения сложных композиционных материалов делает необходимыми исследования процессов воспламенения этих смесей. Подобные исследования могут помочь как в достижении оптимальных режимов в процессе использования шихтовых составов, так и в обеспечении их пожаровзрывобезопасности. В настоящей работе рассматривалась система $Me_xO_y + Mg$, в которой при нагревании возможно одновременное протекание различных процессов: фазовые превращения, разложение, окисление, восстановление. Интересно было выяснить, какие протекающие в смесевых системах процессы инициируют воспламенение.

Эксперименты проводили на установке, схема которой приведена на рис. 1. Образцы насыпной плотности помещали в капсулы из латунной сетки с внутренними размерами: диаметр — 6, длина — 20 мм. В опытах определяли критическую температуру воспламенения $T_{кр}$ (температура внутри металлического блока, куда вводился образец, ниже которой воспламенения не наблюдалось). Предварительно нагретый газ продували через металлический блок со скоростью 8,7 см/с. Величину $T_{кр}$ определяли в серии опытов с точностью $\pm 5^\circ C$ с доверительным уровнем отклонения результатов от среднеарифметического 95 %.

Параллельно исследовали образцы методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке ПРТ-1000М [1] в режиме линейного нагрева со скоростью 10 град/мин. Эксперименты на обоих установках проводились при температурах до $1000^\circ C$ с обдувом образцов потоками воздуха или аргона.

Исходные компоненты для приготовления смесей: Mg МПФ-3, NiO ТУ-6-09-4125-75, TiO_2 ТУ-6-09-2166-77, WO_3 ТУ-6-09-397-75, Nb_2O_5 РЭТУ 48-0583-199-80, Ta_2O_5 ТУ-48-4-408-78, MoO_3 ТУ-6-09-4471-77, V_2O_5 ТУ-6-09-4093-78, FeO ТУ-6-09-1404-76, Fe_2O_3 ЧДА, Cr_2O_3 ГОСТ 3776-78, Cr_2O_3 ТУ-6-09-4272-76, B_2O_3 ГОСТ 10068-75, Li_2O_2 ТУ-6-02-770-79, BaO_2 ГОСТ 6054-75, MgO ЧДА ГОСТ 4526-75.

Рассмотрим отдельно каждый компонент. Основываясь на проведенных исследованиях методом ДТА и на литературных данных [2, 3], все приведенные окислы металлов можно разделить на группы. По характеру поведения в процессе нагрева в атмосфере воздуха до $1000^\circ C$ выделяются четыре основные группы окислов металлов: стабильные (NiO , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO), претерпевающие фазовые превращения (плавящиеся или возгоняющиеся, B_2O_3 , MoO_3 , WO_3), разлагающиеся с выделением кислорода (V_2O_5 , CrO_3 , Li_2O_2 , BaO_2), доокисляющиеся до более высших окислов (FeO).

На рис. 2 приведены термограммы, где ΔT — разница между температурами порошка магния и эталона (Al_2O_3). При нагревании в атмосфере аргона уже при $T_{Ar} \sim 510^\circ C$ отчетливо проявляется эндотермиче-

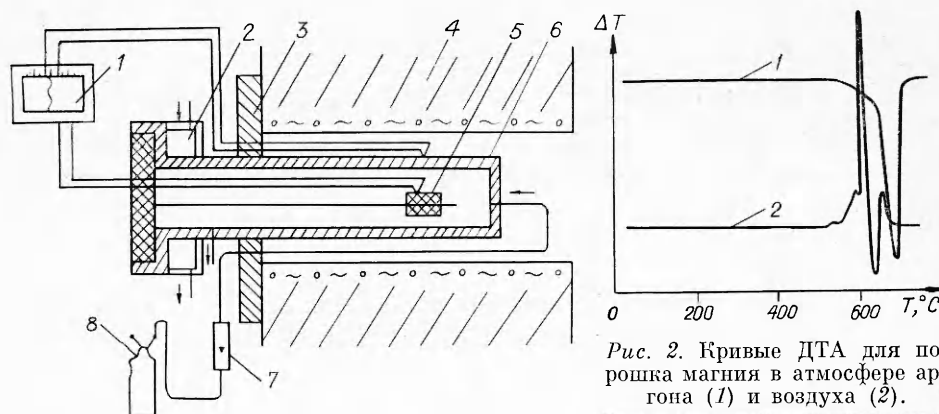


Рис. 1. Схема установки для исследования воспламеняемости смесевых систем. 1 — самописец; 2 — водяной холодильник; 3 — тепловой экран; 4 — печь; 5 — капсула с образцом; 6 — металлический блок.

ский эффект, обусловленный испарением Mg, при $T \sim 640^\circ\text{C}$ — интенсивное испарение, после чего происходит плавление Mg. В атмосфере воздуха наблюдается экзотермический эффект, интенсивность которого спадает при $T = 595^\circ\text{C}$, что доказывает наличие в данном случае защитного механизма окисления магния [4]. При $T \sim 601^\circ\text{C}$ начинается интенсивное окисление Mg, которое несколько тормозится плавлением из-за эндотермичности этого процесса и за счет уменьшения реакционной поверхности.

Наиболее подробно переход от защитного механизма окисления к пезащитному исследовался в [5], где показано, что на начальных стадиях окисления при обдувании пластины из Mg нагретым до 745°C воздухом на поверхности магния нарастает защитный слой (при температуре пластины $T_n \sim 600^\circ\text{C}$), структура которого неясна. Слой нарастает до нескольких микрон, после чего не меняется, а на поверхности защитного слоя образуется рыхлый слой MgO. В данном случае при более медленном темпе нагрева образца можно сказать, что формирование защитного слоя на частицах порошка Mg заканчивается не раньше, чем образец нагреется до 595°C (см. рис. 2). Исследования на установке по воспламеняемости дали значение $T_{кр} = 545^\circ\text{C}$, т. е. воспламенение Mg начинается в тот момент, когда защитный слой на поверхности частиц еще полностью не сформировался.

В настоящей работе использовались окислы металлов, термодинамическая прочность которых меньше прочности MgO, т. е. Mg в смесях с окислами металлов может играть роль восстановителя. Соотношения компонентов в смесях выбирались близкими к стехиометрическим в предположении полного восстановления металла из окисла.

Смеси Mg со стабильными окислами металлов. В таблице приведены значения $T_{кр}$ смесей магния со стабильными окислами металлов в атмосфере воздуха и аргона. Экспериментально получено, что некоторые системы воспламеняются в инертной атмосфере даже при более низких температурах, чем на воздухе. Для наглядности значения $T_{кр}$ показаны

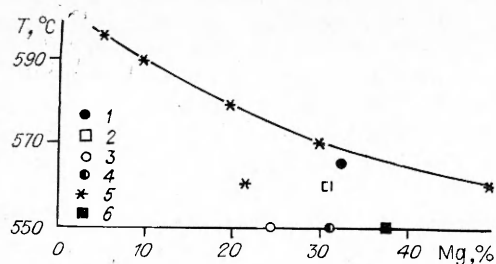


Рис. 3. Зависимость $T_{кр}$ (кривая) от содержания Mg в смеси Mg + MgO (в воздухе). 1 — Mg + Cr₂O₃; 2 — Mg + Fe₂O₃; 3 — Mg + NiO; 4 — Mg + Nb₂O₅; 5 — Mg + Ta₂O₅; 6 — Mg + TiO₂.

Смесь	Соотношение компонентов	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$		$T_{max}, ^\circ\text{C}$	
		Воздух	Аргон	Воздух	Аргон
$\text{Mg} + \text{Cr}_2\text{O}_3$	32 : 68	565	540	600	510
$\text{Mg} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	31 : 69	560	610	505 550 590	595
$\text{Mg} + \text{NiO}$	24,8 : 75,8	550	560	510 520	595
$\text{Mg} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	31 : 69	550	540	610	515
$\text{Mg} + \text{Ta}_2\text{O}_5$	21,3 : 78,7	560	550	630	610
$\text{Mg} + \text{TiO}_2$	37,5 : 62,5	550	830	600	730
$\text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$	30 : 70	>1100	>1100	—	—
$\text{Mg} + \text{MoO}_3$	33,3 : 66,7	545	580	640 695 770	480 600 705
$\text{Mg} + \text{WO}_3$	23,7 : 76,3	550	590	595	525
$\text{Mg} + \text{Li}_2\text{O}_2$	34,2 : 65,8	440	590	440 490 640	440 600 650
$\text{Mg} + \text{CrO}_3$	42 : 58	640	640	640	630 640
$\text{Mg} + \text{V}_2\text{O}_5$	39,8 : 60,2	555	570	620	550
$\text{Mg} + \text{BaO}_2$	29,6 : 70,4	510	480	515	510 690
$\text{Mg} + \text{FeO}$	23,1 : 76,9	500	560	615	590
$\text{Mg} + \text{MgO}$	30 : 70	565	—	609	—
Mg	100	545	—	600	—

на рис. 3, 1—6. Видно, что $T_{кр}$ составов со стабильными окислами меньше, чем смесей $\text{Mg} + \text{MgO}$ (в данном случае инертным материалом). Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о значительной роли в процессе воспламенения смесей Mg со стабильными окислами окислительно-восстановительных реакций.

Исследования в атмосфере воздуха показали (рис. 4), что температура, при которой начинаются экзотермические эффекты, значительно меньше для составов (в основном 440—460 °C), чем для отдельно взятого порошка Mg (510 °C). Эндотермические эффекты в атмосфере аргона, наблюдаемые для порошка Mg и $\text{Mg} + \text{MgO}$ при $T < T_{пл} \text{Mg}$, в смесях магния с окислами металлов не обнаружены. Экспериментальные результаты свидетельствуют, что процессы окисления Mg и взаимодействия Mg с окислами металлов при низких температурах определяются испарением Mg . В образце, состоящем только из порошка Mg или из $\text{Mg} + \text{MgO}$, испарившийся Mg частично окисляется кислородом воздуха, если образец находится в воздухе, а остальная часть уходит в газовую фазу. MgO оседает на поверхности частиц Mg и препятствует его испарению. В системе, содержащей кроме Mg окись металла, появляется дополнительное тепловыделение за счет окислительно-восстановительной реакции. При-

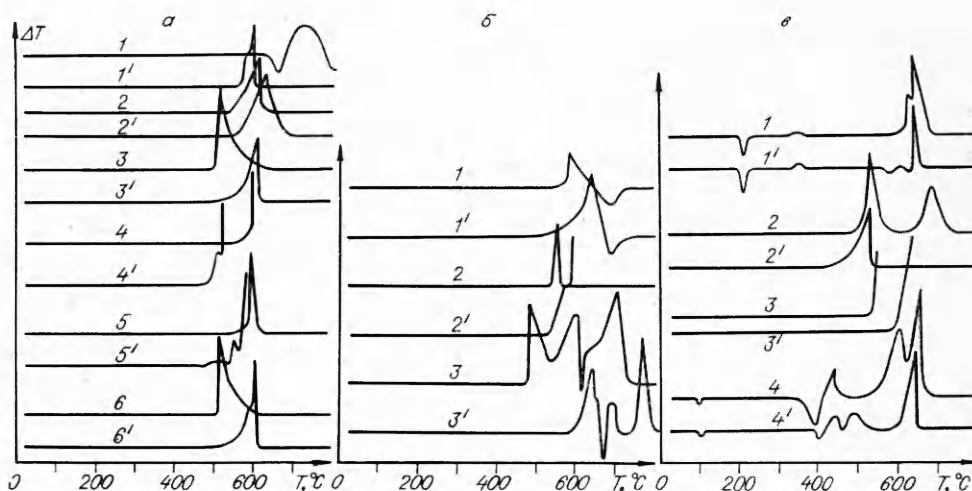


Рис. 4. Кривые ДТА смеси $Mg + Me_xO_y$.

Добавки (%): а) 1, 1' — TiO_2 (62,5), 2, 2' — Ta_2O_5 (78,7), 3, 3' — Nb_2O_5 (69), 4, 4' — NiO (75,8), 5, 5' — Fe_2O_3 (69), 6, 6' — Cr_2O_3 (68); б) 1, 1' — FeO (76,9), 2, 2' — WO_3 (76,3), 3, 3' — MoO_3 (66,7); в) 1, 1' — CrO_3 (58), 2, 2' — BaO_2 (70,4), 3, 3' — V_2O_5 (60,2), 4, 4' — Li_2O_2 (65,8). Кривые 1 — 6 относятся к составам в воздухе, 1'—6' — в аргоне.

чем, вероятно, образовавшаяся MgO конденсируется на поверхности частиц окисла и не участвует в формировании защитной пленки на частицах магния.

В таблице приведены температуры T_{max} , при которых происходит максимальное тепловыделение в образцах, исследованных методом ДТА. В силу различных условий проведения экспериментов величины T_{max} не совпадают с $T_{кр}$, полученными на установке по воспламеняемости. Однако некоторые качественные зависимости сохраняются. Например, если улучшается (или ухудшается) воспламеняемость составов Mg со стабильными окислами при замене инертной среды на воздух, то уменьшается (или увеличивается) и T_{max} . Такое качественное совпадение результатов не может быть общим для всех возможных смесей $Mg + Me_xO_y$. При нагревании в системах $Mg + Me_xO_y$ могут одновременно протекать процессы, как стимулирующие воспламеняемость (растворение окисной пленки на частицах Mg , появление в системе жидкой фазы за счет образования легкоплавкого эвтектического состава и т. д.), так и пассивирующие (нарастание защитного слоя на частицах Mg в результате реакции окисления Mg в кислороде воздуха или взаимодействия Mg с газообразным окислом, изолирование частиц магния от доступа внешнего газообразного окислителя спекающимся окислом и т. д.). Поэтому у некоторых составов $Mg + Me_xO_y$ при одних скоростях нагрева улучшается воспламеняемость в воздухе по сравнению с воспламеняемостью в аргоне, при других скоростях возможен обратный эффект (см. таблицу).

Смеси Mg с окислами, претерпевающими фазовые превращения. Состав 30% $Mg + B_2O_3$ не воспламеняется при температурах до $T \leq 1100^\circ C$. Это связано с тем, что в области достижимых на установках температур реакция Mg с B_2O_3 идет с очень малой скоростью, а реакция Mg с кислородом воздуха невозможна, так как расплавленный B_2O_3 изолирует частицы Mg от доступа внешнего кислорода.

Заметное тепловыделение в $Mg + WO_3$ (см. рис. 4) наблюдается при температурах, близких к температуре начала интенсивного испарения Mg (см. рис. 2), а в $Mg + MoO_3$ на воздухе при более высоких температурах, чем в аргоне. Это можно объяснить торможением за счет низкотемпературного окисления Mg кислородом воздуха и влиянием окислительно-восстановительной реакции. Воспламенение $Mg + MoO_3$ и $Mg + WO_3$ в воздухе происходит при $T \approx T_{кр} Mg$ (см. таблицу). $Mg + MoO_3$ и $Mg + WO_3$ также хорошо воспламеняются в аргоне. Можно предположить, что основной вклад в воспламенение этих систем в атмосфере

воздуха вносит реакция окисления Mg кислородом воздуха, при этом заметно влияние и окислительно-восстановительной реакции. Воспламенение в данном случае приводит к разбрасыванию образцов. Этот факт объясняется тем, что при горении достигается температура интенсивного испарения окисла. Окислительно-восстановительная реакция переходит в газовую фазу, а из-за близкого расположения частиц Mg и окисла и за счет того, что продукты реакции в основном конденсированные, диффузионные затруднения незначительны.

Бурный характер протекания воспламенения отмечен и в смеси 31 % Mg + Fe₂O₃. Fe₂O₃ в исследуемом диапазоне температур стабилен, однако при более высоких температурах, достигаемых в процессе горения состава 31 % Mg + Fe₂O₃, он диссоциирует (1350—1500 °C) и плавится с разложением (1562 °C), что приводит к ускорению реакции окисления Mg и, как следствие, к взрыву образца [2].

Смеси Mg с разлагающимися с выделением кислорода окислами. Эксперименты показали, что температура полного разложения Li₂O₂ составляет ~440 °C. На термограммах, полученных для 65,8 % Mg + Li₂O₂ в воздухе и аргоне, имеются три максимума. Первый экзотермический эффект, вероятно, соответствует тепловыделению в результате реакции окисления Mg кислородом, выделяющимся при разложении Li₂O₂, второй можно объяснить протеканием двух экзотермических реакций: окисление Mg в кислороде воздуха и взаимодействие Mg с Li₂O. В аргоне, где окисление Mg невозможно, второй экзотермический эффект (результат взаимодействия Mg с Li₂O) наблюдается в области более высоких температур, чем в атмосфере воздуха (см. рис. 4). В результате нарастания слоя продукта ухудшается контакт Mg с Li₂O, а в воздухе — и с кислородом воздуха, что ведет к уменьшению экзотермического эффекта. При T_{пл} магния и температурах, близких к плавлению, интенсивность испарения Mg возрастает, при этом возможно и растекание Mg. Это ведет к росту скоростей реакций взаимодействия Mg с Li₂O, и если эксперименты проводятся в воздухе, то и к росту скорости окисления Mg. В результате на термограммах проявляется третий экзотермический эффект. T_{кр} смеси 65,8 % Mg + Li₂O₂ в воздухе оказалась равной температуре полного разложения Li₂O₂ (440 °C). В начальный период воспламенения Mg взаимодействует с активным кислородом, выделяющимся при разложении Li₂O₂, что ведет к нагреву образца до температур, при которых уже возможно активное окисление Mg кислородом воздуха.

В атмосфере аргона и при температуре металлического блока 440 °C выделяющийся при разложении Li₂O₂ кислород взаимодействует с Mg и образец разогревается, но не воспламеняется. Вероятно, большая часть выделяющегося кислорода уходит из образца, не успев вступить в реакцию с Mg. Как следствие, воспламенение наступает при более высоких T в результате развития реакции Mg с Li₂O. Для подтверждения сделанного вывода проведен эксперимент: 65,8 % Mg + Li₂O₂ отжигалась в аргоне при 450 °C 10 мин, т. е. до полного разложения Li₂O₂. Затем смесь испытывалась на воспламеняемость в аргоне. Оказалось, что значение T_{кр} совпадает в пределах ошибки эксперимента с T_{кр} неотожженной смеси.

Исследования, проведенные с CrO₃, показали, что при T ~ 200 °C образец плавится и при T ~ 450 °C материал полностью разлагается с образованием Cr₂O₃. ДТА смесей Mg + CrO₃ выявил в аргоне два экзотермических эффекта, а в воздухе один (см. рис. 4). За счет низкотемпературного окисления Mg в кислороде воздуха нарастающая защитная окисная пленка на поверхности частиц Mg препятствует интенсивному испарению магния: реакция взаимодействия Mg с Cr₂O₃ проявляется при температурах, более близких к T_{пл} Mg. Для смеси 42 % Mg + CrO₃ T_{кр} = 640 °C и не зависит от состава газовой фазы. Воспламеняемость Mg + CrO₃ значительно хуже, чем Mg + Cr₂O₃ (см. таблицу), за счет следующих факторов. Во-первых, выделяющиеся кислород из-за низкой температуры разложения CrO₃ не приводит к воспламенению системы, одна-

ко может способствовать нарастанию на поверхности частиц Mg прочной окисной пленки, препятствующей его испарению. Как показал химический анализ, после выдержки CrO_3 в течение 5 мин ($T = 350^\circ\text{C}$) в материале остается только 34 % кислорода. Во-вторых, полученный Cr_2O_3 при разложении CrO_3 находится в спеченном состоянии, т. е. поверхность взаимодействия паров Mg с Cr_2O_3 значительно меньше, чем в смеси Mg с порошком Cr_2O_3 . Анализ порошка V_2O_5 показал, что возгонка V_2O_5 с частичным разложением на O_2 и VO_2 [2] в воздухе и аргоне идет при $\sim 610^\circ\text{C}$. В присутствии Mg по аналогии с перекисными соединениями [6] можно ожидать, что начало этих процессов сместится в область более низких температур. Максимум экзотермического эффекта в смеси Mg + V_2O_5 в аргоне соответствует $\sim 550^\circ\text{C}$. При этой температуре Mg уже интенсивно испаряется (см. рис. 2). Из-за низкотемпературного окисления Mg на воздухе максимум экзотермического эффекта смеси Mg + V_2O_5 смещается в область $T \approx 620^\circ\text{C}$. Наличие кислорода в газовой среде оказывает двойное влияние на воспламеняемость систем Mg с окислами (в частности, с V_2O_5): с одной стороны, оказывает тормозящее влияние за счет окисления Mg в предвоспламенительный период, с другой — присутствие кислорода в момент начала интенсивного испарения Mg должно способствовать воспламеняемости смеси. При высоких скоростях нагрева образца в воздухе (что реализуется на установке по воспламеняемости) первый фактор менее значителен, чем второй, поэтому для 39,8 % Mg + V_2O_5 $T_{\text{кр}} = 555^\circ\text{C}$.

В результате различных условий проведения экспериментов $T_{\text{кр}}$ смеси 39,8 % Mg + V_2O_5 в атмосфере аргона несколько выше T_{max} (см. таблицу). Этот факт можно объяснить следующим образом. При больших размерах образца и скоростях его нагрева в предвоспламенительный период по образцу создаются большие температурные градиенты. Поэтому выделяющееся тепло в результате протекания окислительно-восстановительной реакции в более прогретых внешних слоях частично расходуется на нагрев менее прогретых слоев. Если в начальный период окислительно-восстановительная реакция идет с торможением, то с увеличением темпа нагрева образца будет расти и температура его воспламенения.

Сравнение $T_{\text{кр}}$ смесей Mg + V_2O_5 и Mg со стабильными окислами (см. таблицу) позволяет предположить, что испарение Mg инициирует воспламенение Mg + V_2O_5 на воздухе. Благодаря тому, что V_2O_5 интенсивно возгоняется и разлагается в области температур, при которых идет активное испарение Mg, воспламенение смеси Mg + V_2O_5 протекает бурно, с разбрасыванием образца по объему.

Эксперименты, проведенные методом ДТА, показали, что BaO_2 разлагается при $T \approx 800^\circ\text{C}$, значительно превышающую температуру его плавления [3]. Однако добавки к BaO_2 металлов и их окислов могут значительно снижать температуру выделения активного кислорода. Так, в $\text{BaO}_2 + \text{MgO}$ в мольном отношении 1 : 1 максимум выделения активного кислорода достигается при $T \approx 400^\circ\text{C}$ [6]. ДТА смесей Mg + BaO_2 выявил наличие в атмосфере воздуха одного, а в атмосфере аргона двух экзотермических эффектов (см. рис. 4). В воздухе Mg, окисляясь в активном кислороде, выделяющемся при разложении BaO_2 , и в кислороде воздуха, более полно выгорает в области первого экзотермического эффекта, чем в аргоне. Вероятно, в последнем случае нарастание BaO на поверхности частиц BaO_2 и защитной пленки на частицах Mg тормозит развитие реакции окисления Mg в активном кислороде. С увеличением T интенсивность разложения BaO_2 возрастает, а защитная пленка погружается в расплавленный металл [5]. В результате протекания этих процессов происходит активизация реакции окисления Mg.

Значение $T_{\text{кр}}$ 29,6 % Mg + BaO_2 в атмосфере аргона на 30°C меньше $T_{\text{кр}}$ смеси в воздухе и T_{max} в аргоне. Такое улучшение активности состава, вероятно, объясняется отсутствием низкотемпературного окисления Mg кислородом воздуха и влиянием масштабного фактора. Значение $T_{\text{кр}}$

на воздухе для $Mg + BaO_2$ значительно меньше, чем для порошка Mg и смесей Mg со стабильными окислами металлов. Отсюда можно сделать вывод, что инициатором воспламенения $Mg + BaO_2$ на воздухе является окислительно-восстановительная реакция. Процесс воспламенения протекает бурно, с разбрасыванием образца.

Смесь Mg с доокисляющимся окислом. Исследован FeO методом ДТА. Заметный экзотермический эффект, обусловленный реакцией окисления FeO на воздухе, начинает проявляться при $T \approx 430^\circ C$. В экспериментах с 23,1 % $Mg + FeO$ на воздухе обнаружено, что заметное тепловыделение в результате реакций, протекающих в этой системе, происходит уже при $380^\circ C$, а максимум тепловыделения приходится на $T = 615^\circ C$ (см. рис. 4). В атмосфере аргона максимум тепловыделения находится при $590^\circ C$, т. е. при температуре начала интенсивного испарения Mg (см. рис. 2).

Значение $T_{кр}$ смеси $Mg + FeO$ на воздухе значительно ниже, чем в аргоне (см. таблицу). Следовательно, первичное окисление FeO в кислороде воздуха приводит к разогревам образца до температуры, при которой возможно активное окисление Mg и протекание окислительно-восстановительной реакции.

В результате проведенных исследований можно сделать вывод, что в смесях Mg с окислами металлов, термодинамическая прочность которых меньше прочности MgO , окислы не являются инертными разбавителями Mg , а принимают активное участие в воспламенении. Если вплоть до $T_{кр}$ состава $Mg + MgO$ образец Me_xO_y сохраняет дисперсную структуру, то $T_{кр}$ смеси $Mg + Me_xO_y$ всегда ниже, чем у $Mg + MgO$ (при том же процентном содержании Mg). В противном случае возможен и обратный эффект (пример: $Mg + V_2O_5$, $Mg + CrO_3$). Наличие защитного характера окисления Mg на различных стадиях может приводить в некоторых случаях к ухудшению воспламеняемости смесей $Mg + Me_xO_y$ в атмосфере воздуха по сравнению с воспламеняемостью в аргоне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грива В. А., Розенбанд В. И. ФГВ, 1978, 14, 2, 115.
2. Физико-химические свойства окислов: Справочник/Под ред. Г. В. Самсопова.— М.: Металлургия, 1969.
3. Свойства неорганических соединений: Справочник/А. И. Ефимов, Л. П. Белорукова, И. В. Васильева, В. П. Чечев.— Л.: Химия, 1983.
4. Окисление металлов/Под ред. Ж. Бенара.— М.: Металлургия, 1969.— Т. II.
5. Takeno T., Luasa S. Comb. Sci. Techn., 1980, 21, 3, 109.
6. Вольнов И. И. Перекисные соединения щелочных металлов.— М.: Наука, 1983.

*Поступила в редакцию 9/XI 1987,
после доработки — 25/II 1988*

УДК 536.46

ЗАЖИГАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА, ЭКРАНИРОВАННОГО ПОЛУПРОЗРАЧНОЙ ТЕПЛОПРОВОДЯЩЕЙ ПЛАСТИНОЙ

*И. Г. Дик, А. Г. Князева
(Томск)*

Тепловое воздействие на легковоспламеняющиеся вещества возможно и в том случае, когда между источником теплового импульса и конденсированным веществом имеется экран, в роли которого может выступать стенка сосуда. Интенсивность теплового воздействия на экранированное вещество будет смягчаться из-за тепловой инерции экрана, что приводит к затягиванию индукционного периода зажигания. Следовательно, условия пожаробезопасности хранения и эксплуатации химиче-