

Національний університет цивільного захисту України
Державна служба України з надзвичайних ситуацій

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Трегубов Дмитро Георгійович

УДК 614.84:544.169

ДИСЕРТАЦІЯ

**РОЗВИТОК НАУКОВИХ ОСНОВ ПРОГНОЗУВАННЯ
ПАРАМЕТРІВ ПОЖЕЖОВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНОСТІ
ВУГЛЕВОДНІВ ТА ЇХ ПОХІДНИХ**

Спеціальність 21.06.02 – пожежна безпека

Галузь науки 21 – національна безпека

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____Д. Г. Трегубов

Науковий консультант: Кіреєв Олександр Олександрович,
доктор технічних наук, професор

Черкаси – 2025

АНОТАЦІЯ

Трегубов Д. Г. Розвиток наукових основ прогнозування параметрів пожежовибухонебезпечності вуглеводнів та їх похідних. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.02 – пожежна безпека. Національний університет цивільного захисту України, Черкаси, 2025.

Дисертаційна робота присвячена розв’язанню актуальної науково-прикладної проблеми у сфері пожежної безпеки – розвитку наукових основ прогнозування параметрів пожежовибухонебезпечності вуглеводнів та їх похідних. Незважаючи на практичну важливість такого напрямку діяльності, вона, як правило, здійснюється апроксимаційним шляхом зі значними похибками. Застосування фундаментальних підходів передбачає використання складних фізико-математичних моделей, що лише частково вирішує означену проблему. Таке становище пояснюється відсутністю розрахункових механізмів врахування надмолекулярної будови речовин, а також полум’я на стадії ініціювання процесу горіння. Незадовільний стан вирішення проблеми розробки методик практичних розрахунків параметрів пожежної небезпеки обумовив необхідність проведення даної наукової роботи, яка вирішує проблему шляхом розробки методик опосередкованого та прямого врахування особливостей надмолекулярної будови речовини.

Метою роботи є розробка науково-обґрунтованих підходів до прогнозування параметрів виникнення та припинення горіння речовин органічного походження з урахуванням їх надмолекулярної будови. Об’єкт дослідження – пожежовибухонебезпечність основних класів вуглеводнів та їх похідних. Предмет дослідження – вплив фізико-хімічних параметрів на пожежовибухонебезпечність вуглеводнів та їх похідних.

Під час вирішення даної наукової проблеми отримано наступні основні результати.

Розроблено систему рівнів фізико-хімічних властивостей речовини, яка показує послідовність формування параметрів пожежовибухонебезпечності та містить рівень надмолекулярної будови речовини, який в існуючих методиках розрахунків не враховують. Встановлено наявні кореляції для параметрів речовини з кількістю атомів карбону в молекулі та між аналогічними параметрами для гомологічних рядів n-алканів та n-спиртів. На підставі осциляційності та інших аномалій температур плавлення у ряду

н-алканів, н-алкенів, н-алкінів, циклоалканів та н-спиртів проведено моделювання їх надмолекулярних структур у вигляді кластерів. Обрано такий аналіз як індикатор типової міжмолекулярної взаємодії у речовині. Для більшості н-алканів спрацювала будова найменшого кластеру у вигляді димеру, але з чергуванням точки кластеризації на останньому або передостанньому карбоні вуглеводню, для метану – будова гексамеру, для етану – тримеру. На цій підставі та припущенні, що кластери однакової довжини та молярної маси будуть мати однакову температуру плавлення, розроблено показник «легкості плавлення» та формулу для розрахунку температур плавлення, яка працює за умови моделювання надмолекулярної будови для вуглеводнів різних гомологічних класів. Для розчинності у воді, крім довжини кластерів, враховано кількість асоційованих молекул води однією молекулою вуглеводню.

Розроблено методику розрахунку температури спалаху рідин різних гомологічних класів на підставі значень теплот випаровування, температур кипіння та нижньої концентраційної межі поширення полум'я, яка працює з $R = 0,996$. Розроблено методику розрахунку температурних меж поширення полум'я (ТМПП) та температури спалаху сумішей рідин на підставі адаптації законів Рауля та Дальтона стосовно тисків насиченої пари. Розроблено методику розрахунку ТМПП і температури спалаху сумішей горючих рідин із негорючими, критерій негорючості такої суміші та методику оцінки температурної точки самофлегматизації парової фази. Сформульовано теоретичні положення для пояснення отриманих закономірностей.

Створено формули для прогнозування мінімальної енергії запалювання горючих повітряних сумішей на підставі найменшого вибухонебезпечного зазору та температури середовища, а також для енергії насичення джерела запалювання. Розроблено рівняння, які описують зміну концентраційних меж поширення полум'я за зміни температури та за ненасиченості джерела запалювання. Складено нову методику визначення середньої довжини вуглеводнів для розрахунку температури самоспалахування з опосередкованим урахуванням сукупності мезомерного та індуктивного ефектів перерозподілу електронної щільності за довжиною молекули. Створено нову універсальну формулу розрахунку температури самоспалахування, при цьому середня довжина молекули опосередковано враховує надмолекулярні структури.

Удосконалено прилад для диференційно-термічного аналізу у вигляді одночарункової системи для змішаної проби еталонного та досліджуваного матеріалів для можливості оцінки його схильності до самозаймання зернистих органічних матеріалів. Створено методику прогнозування схильності матеріалів до теплового самозаймання на підставі показників досліду. Встановлено зв'язок схильності матеріалів до самозаймання з вибухонебезпекою їх аерозолів, що свідчить про визначальну роль процесів пероксидної кластеризації у процесах горіння. Термографічні дослідження вугілля, просоченого розчинами поверхнево-активних речовин в якості антипіренів для блокування розвитку пероксидних комплексів, показали на розробленому приладі зменшення тепловиділення під час розвитку самонагрівання, що свідчить про досягнуте руйнування пероксидних комплексів, що утворилися на етапі ініціювання процесу.

Осциляційність або ступінчастість у гомологічному ряду н-алканів мають такі параметри пожежовибухонебезпечності: мінімальна енергія запалювання, нормальна швидкість поширення полум'я, ширина області вибухонебезпечних концентрацій, прискорення зміни температури спалаху, температура самоспалахування. Для пояснення цього у роботі передбачено наявність пероксидних комплексів під час ініціювання та поширення горіння. Помічено ефект азеотропності для температур самоспалахування сумішей як прояв надмолекулярної будови у полум'ї, для врахування якого застосовано поправку на підставі відхилень температур спалаху сумішей від очікуваних значень. Для вибуху вибухової речовини запропоновано модель, близьку до самоспалахування, – кооперативний процес налаштування поля надмолекулярної будови з наступним розкладанням. Передбачено два механізми кластеризації молекул вуглеводнів із киснем повітря: за незначних тисків молекула горючої речовини асоціюється з оточуючими молекулами кисню; за значних тисків – спочатку відбувається кластеризація декількох молекул горючої речовини між собою, а вже потім – з киснем повітря. Момент ініціювання горіння розглянуто як утворення газового розчину горючої речовини у кисні з утворенням пероксидних комплексних сполук, які мають більшу молярну масу та здатність до конденсації.

Здійснено моделювання довжин пероксидних кластерів алканів для розрахунку температур самоспалахування. До н-декану довжини модельованих кластерів виявилися

близькими до конденсованого стану, а надалі – коротшими за рахунок глобулізації. Розроблено апроксимаційні формули на підставі модифікованого показника «легкості плавлення» для прогнозування температур самоспалахування та антидетонаційного коефіцієнта н-алканів. На підставі показника «легкість плавлення» розроблено показник схильності до детонації, що дозволяє розрізняти за розрахунком вибухові та невибухові речовини, а також прогнозувати швидкість детонації вибухових речовин. Запропоновано і проведено моделювання пероксидних стехіометричних пропорцій утворення певних кластерів у повітряних сумішах горючої речовини, які визначають критичні межі ініціювання різних видів горіння та за яких ще утворюються суцільні надмолекулярні структури певного виду. Проведено оцінку характерних температур фазових переходів запропонованих надмолекулярних структур та показано можливість протікання конденсаційних процесів у підготовчій зоні фронту полум'я.

Визначено, що припинення полум'яного горіння передбачає такий надлишок повітря, горючої речовини, негорючих газів або інгібіторів, який заважає утворенню цілісної надмолекулярної структури. Показано, що найпростішим шляхом припинення горіння рідин є зменшення інтенсивності випаровування, що можна досягти охолодженням або ізолюванням поверхні для достатнього сповільнення випаровування. Досліджено застосування плавучої системи на основі піноскла для гасіння пожеж органічних рідин: покриття піноскла гелем покращує ізолювання, а змочування водою – охолоджуючі властивості. Встановлено ізолюючі та охолоджуючі властивості таких систем, режими припинення горіння – у разі їх подавання на поверхню органічних рідин. Розроблено формулу, яка на підставі значення температури спалаху прогнозує товщину вогнегасного шару піноскла для різних систем його застосування. Досліджено кореляцію вогнегасного шару піноскла з різними параметрами фізико-хімічних властивостей речовини. З найбільшою точністю апроксимовано вогнегасний шар сухого піноскла за параметром еквівалентної довжини кластеру. У роботі також сформульовано рекомендації щодо практичного використання розроблених методик і розрахункових залежностей.

Ключові слова: речовина, вуглеводні, фізико-хімічні властивості, параметри пожежної небезпеки, надмолекулярна будова, кластер, моделювання, еквівалентна довжина, розрахунок, гасіння рідин.

ABSTRACT

Tregubov D. G. Development of scientific foundations for predicting fire and explosion hazard parameters of hydrocarbons and their derivatives. – On the rights of the manuscript.

Dissertation for the Doctor's degree of Technical Sciences in the specialty 21.06.02 – "Fire Safety". National University of Civil Protection of Ukraine, Cherkasy, 2025.

The dissertation is devoted to the solution of an actual scientific and applied problem in the fire safety field – the development of scientific foundations for predicting fire and explosion hazard parameters of hydrocarbons and their derivatives. Despite the practical importance of this scientific activity direction, it is usually carried out using approximation methods with significant errors. The fundamental approaches application involves the complex physical and mathematical models use, which only partially solves this problem. This situation is explained by the lack of calculation mechanisms for taking into account the substances supramolecular structure, as well as the flame at the combustion process initiation stage.

The unsatisfactory state of solving the problem of development of techniques for practical calculations of fire hazard parameters has led to the need for this scientific work which solves the problem by developing the techniques of the indirect and direct consideration of the features of the substance supramolecular structure. In this case, the research object is correlation between the indicators of hydrocarbons physicochemical properties, including the supramolecular structure, for the search, improvement or creation of new modulating parameters and calculation methods, which can increase the accuracy of predicting fire hazards.

The aim of the work is to develop scientifically based approaches to predicting the substances parameters of combustion initiation and extinguishing, taking into account their supramolecular structure. The object of the study is the fire and explosion hazard of the hydrocarbons and their derivatives main classes, and the subject is the physicochemical parameters influence on it.

The following main results are obtained in solving the scientific problem.

The levels system for parameters of substance physicochemical properties is developed, which shows the sequence of fire hazard parameters formation, taking into account the supramolecular structure level. Existing correlations for substance parameters with the carbon atoms number in the molecule and between similar parameters for homologous series

of n-alkanes and n-alcohols are established. On the basis of oscillation and other anomalies of melting point in sequences of n-alkanes, n-alkenes, n-alkynes, cycloalkanes and n-alcohols, modeling of their supramolecular structures in the clusters form is carried out. Such analysis is chosen as an indicator of the typical intermolecular interaction in the substance. For most n-alkanes, the smallest cluster structure in the form of a dimer with alternation of clustering point on the last or penultimate carbon of the hydrocarbon chain are used, but for methane – the hexamer structure, for ethane – the trimer structure. On this basis and on the assumption that clusters of the same length and molar mass will have the same melting point is developed an indicator of "melting ease" and a formula for calculating the melting point, which works for the modeling hydrocarbons of different homologous series. For solubility in water, in addition to the clusters length, the associated water molecules number by one hydrocarbon molecule is taken into account.

In order to predict the fire hazard parameters, the supramolecular structure influence is first indirectly taken into account. A methodology for calculating the liquids flash point of different homologous series based on the values of vaporization heats, boiling points, and the lower flammability limit (FL) has been developed, which works with $R = 0,996$. A method for calculating the temperature limits of flame propagation (TL) and the flash point of liquid mixtures based on the adaptation of Raoult's and Dalton's laws for saturated vapor pressures is developed. The method for calculating TL and the flash point of mixtures of flammable and non-combustible liquids, the criterion for non-flammability of such mixture and the method for estimating the self-phlegmatization temperature point of the vapor phase have been developed. The relevant regularities theoretical provisions are formulated.

A formula is developed for predicting the minimum ignition energy of combustible air mixtures based on the smallest explosive gap and the medium temperature. An equation for predicting the ignition source saturation energy is developed. The equations system is developed that describes the change in FL due to changes in the temperature and in case of the ignition source energy, that lower, then saturation energy. A new method of determining the hydrocarbons average length for calculating the autoignition temperature with indirect consideration of the totality of mesomeric and inductive effects of the electron density redistribution by molecular length is developed. A new universal calculated dependence for

determining the autoignition temperature is developed, while the molecule average length indirectly takes into account supramolecular structures.

A device is developed for differential thermal analysis and prediction of the solid materials propensity to the spontaneous combustion in a single-chamber system for a mixed granular sample of base and research substance. A method for predicting the solid materials propensity to thermal spontaneous combustion is developed based on the indicators in the experiment. The relationship between the solid materials propensity to spontaneous combustion and their aerosols explosion hazard is established, which indicates the clustering processes determining role in combustion processes based on the peroxide mechanism. Thermographic studies on the developed device for coal impregnated with surface-active substances solutions as flame retardants to block the peroxide complexes form showed a decrease in heat generation during the self-heating development. This indicates the achieved destruction of peroxide complexes formed at the stage of process initiation.

In the n-alkanes homologous series the oscillations or step changes has the following fire hazard parameters: minimum ignition energy, normal flame propagation speed, area width of FL, change flash point acceleration, autoignition temperature. To explain this, the work assumes the peroxide complexes presence during the initiation and propagation of combustion. An azeotropy effect is observed for mixtures autoignition temperatures, for which a correction is applied based on deviations of the mixture flash temperatures from the expected values. For the explosive substance explosion, a development model close to autoignition is proposed – a cooperative process of the supramolecular structure field self-organization followed by this structure decomposition. Two mechanisms of hydrocarbon molecules clustering with air oxygen are provided: at low pressures, a combustible substance molecule associates with surrounding oxygen molecules; under significant pressures – first there is a clustering of several combustible substance molecules with each other, and only then with the air oxygen. The combustion initiation moment is considered as the gaseous solution formation of a combustible substance in oxygen with the peroxide complex compounds formation that have a higher molar mass and the ability to the condense.

Modeling of alkanes peroxide clusters lengths for the autoignition temperatures calculation is carried out. For n-decane, simulated clusters lengths turned out to be close to the

condensed state, and for heavier n-alkanes they are shorter due to the globulization. Approximation formulas is developed based on the "ease of melting" modified index for predicting autoignition temperatures and the anti-knock coefficient of n-alkanes. On the "ease of melting" indicator basis, a propensity indicator to detonation is developed, which allows to separate explosive and non-explosive combustible substances by calculation, as well as to predict the explosive substances detonation speed. The peroxide stoichiometric proportions modeling of the certain clusters formation in combustible substances air mixtures, which determine the initiation critical limits of combustion various types and which are still sufficient for the continuous supramolecular structures formation of a certain type, is proposed and carried out. Phase transitions characteristic temperatures of proposed supramolecular structures are evaluated and the condensation processes possibility in the flame front preparatory zone is shown.

It is formulated that the flaming combustion impossibility implies such an excess of air, combustible matter, non-combustible gas or inhibitor that prevents the supramolecular continuous structure formation. It is shown that the simplest way to stop the liquids burning is to reduce the evaporation intensity, which can be achieved by cooling or insulating the surface to ensure the required evaporation retardation factor. The foam glass-based floating system use for fire extinguishing to polar and non-polar liquids is investigated: covering foam glass with gel improves isolation, and wetting with water improves cooling properties. The isolating and cooling properties of such systems, combustion stopping modes in case of their application to the surface of polar and non-polar liquids is found out. A formula is developed that, based on the flash point value, predicts the fire-extinguishing layer thickness of the foam glass for various systems of its application. The correlation of the foam glass fire-extinguishing layer with various parameters of the substance physical and chemical properties is investigated. With the greatest accuracy, the fire-extinguishing layer of dry foam glass is approximated by the cluster equivalent length parameter.

The study summarizes recommendations for the practical use of formulated conclusions and developed methodologies and calculation dependencies.

Keywords: substance, hydrocarbons, physicochemical properties, fire hazard parameters, cluster, modeling, equivalent length, calculation, extinguishing of liquids, isolation, cooling, granular foam glass.

Список опублікованих наукових праць

Наукові праці, у яких опубліковано основні наукові результати дисертації:

Монографії:

1. Дадашов І.Ф., Кіреєв О.О., Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Гасіння горючих рідин твердими пористими матеріалами та гелеутворюючими системами: монографія. Харків: НУЦЗ України, 2021. 218 с.

Особисто здобувачем сформульовано методика досліджень та оцінено взаємозв'язок необхідних охолоджуючих та ізолюючих властивостей плавучих вогнегасних систем під час гасіння полярних горючих рідин.

Статті у наукових виданнях, включених до Переліку наукових фахових видань України:

2. Трегубов Д.Г., Горела Ю.С., Коврегін В.В. Прогноз пожежної небезпеки сумішей горючих рідин на відкритому просторі. *Проблеми пожежної безпеки*. 2010. № 27. С. 211–216. (Google Scholar).

Особисто здобувачем сформульовано ідею, аргументовано науковий підхід та розроблено розрахункові залежності для визначення характерних температур як сумішей горючих рідин, так і за вмісту негорючих складових.

3. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Гонар С.Ю. Визначення температури самоспалахування кетонів різної будови. *Проблеми пожежної безпеки*. 2012. Вип. 32. С. 168–174. (Google Scholar).

Особисто здобувачем запропоновано опосередковано врахувати ефекти перерозподілу електронної щільності у молекулі та запропоновано принципи розрахунку еквівалентної довжини молекули та розрахункові залежності для визначення температури самоспалахування.

4. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Розбавлення пароповітряного простору паром негорючого компонента. *Проблеми пожежної безпеки*. 2013. № 33. С. 183–187. (Google Scholar).

Особисто здобувачем сформульовано ідею, аргументовано науковий підхід та

розроблено принципи визначення критерію негорючості та температурної точки самофлегматизації розбавлених водних розчинів органічних рідин та їх критичного вмісту, за яких розчин стає негорючим.

5. Трегубов Д.Г. Застосування методу термічного випробування матеріалів у обертовій камері. *Проблеми пожежної безпеки*. 2013. № 34. С. 161–166. (Google Scholar).

6. Трегубов Д.Г. Узагальнений розрахунок температури самоспалахування деяких класів органічних сполук. *Проблеми пожежної безпеки*. 2014. № 35. С. 201–204. (Google Scholar).

7. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Шаршанов А.Я. Прогноз ефективності флегматизації горючих систем кисневмісними сумішами. *Проблеми пожежної безпеки*. 2015. № 37. С. 228–234. (Google Scholar).

Особисто здобувачем сформульовано проблему та опрацьовано частину наукових підходів до вирішення питання можливості флегматизації процесу горіння сумішами негорючих газів, що містять кисень.

8. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Гонар С.Ю. Прогноз температури самоспалахування розчинників. *Проблеми пожежної безпеки*. 2015. №38. С. 194–197. (Google Scholar).

Особисто здобувачем аргументовано ефект азеотропності для полум'яного горіння деяких сумішей кластероутворенням і запропоновано методику врахування даного ефекту в розрахунках температур самоспалахування сумішей.

9. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Зв'язок пожежної небезпеки алкан-похідних сполук з середньою довжиною їх молекул. *Проблеми пожежної безпеки*. 2016. №39. С. 269–263. (Google Scholar).

Особисто здобувачем сформульовано визначальну роль точності визначення середньої довжини органічної молекули для прогнозування температури самоспалахування та розроблено відповідні методики розрахунку.

10. Трегубов Д.Г. Прогноз температури спалаху рідин за теплотою випаровування та нижньою КМПП. *Проблеми пожежної безпеки*. 2016. № 40. С. 190–194. (Google Scholar).

11. Трегубов Д.Г. Залежність концентраційних меж поширення полум'я від енергії джерела запалювання та температури середовища. *Проблеми пожежної безпеки*. 2017. № 42. С. 180–186. (Ulrich's Periodicals Directory, Research Bib, Google Scholar).

12. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Кіреєв О.О. Вплив кластерної будови технічних сумішей рідин на значення характерних температур. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2018. № 2(28). С. 99–110. (Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar).

Особисто здобувачем аргументовано ефект азеотропності для полум'яного горіння деяких сумішей кластероутворенням і запропоновано методику врахування даного ефекту в розрахунках температур самоспалахування сумішей.

13. Дадашов І.Ф., Трегубов Д.Г., Кіреєв О.О., Корчагіна А.П. Гасіння горючих рідин вогнегасною системою на основі змоченого гранульованого піноскла. *Проблеми пожежної безпеки*. 2019. №45. С. 34–40. (Ulrich's Periodicals Directory, Research Bib, Google Scholar).

Особисто здобувачем сформульовано методику досліджень та оцінено взаємозв'язок необхідних охолоджуючих та ізолюючих властивостей плавучих вогнегасних систем під час гасіння полярних горючих рідин із кластерною будовою речовини та полум'я.

14. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Соколов Д.Л., Трегубова Ф.Д. Осциляційність характерних температур н-алканів внаслідок кластерної будови речовини. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2020. №32. С. 14–30. (Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar).

Особисто здобувачем запропоновано методику та проведено моделювання кластерної будови речовини у рідкому, твердому станах.

15. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Соколов Д.Л., Трегубова Ф.Д. Ідентифікація кластерної будови вуглеводнів за температурами плавлення. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2021. №34. С. 94–109. (Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar).

Особисто здобувачем запропоновано методику та проведено моделювання кластерної будови речовини у рідкому, твердому станах.

16. Трегубов Д.Г., Шаршанов А.Я., Соколов Д.Л., Трегубова Ф.Д. Прогнозування найменших надмолекулярних структур алканів нормальної та ізомерної будови. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2022. №35. С. 63–75. (Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar).

Особисто здобувачем запропоновано методику та проведено моделювання кластерної будови речовини у рідкому, твердому станах та у водному розчині.

17. Tregubov D., Minska N., Slepuzhnikov E., Hapon Yu., Sokolov D. Substances explosive properties formation. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2022. №36. С. 41–53. (Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar).

Особисто здобувачем запропоновано ідею пояснення вибухових властивостей речовини кластероутворенням та розроблено методику оцінки схильності речовин до детонації.

18. Трегубов Д.Г. Концентраційні характеристики виникнення горіння на підставі пероксидної теорії. *Пожарна безпека*. 2022. № 41. С. 110–118. (Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar).

19. Трегубов Д.Г. Пероксидно-кластерний механізм ініціювання самоспалахування. *Цивільний захист та пожежна безпека*. 2023. №1(15). С. 4–17. (Google Scholar).

20. Трегубов Д.Г., Трефілова Л.М., Слепужніков Є.Д., Соколов Д.Л., Трегубова Ф.Д. Співвідношення властивостей у гомологічних рядах вуглеводнів. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2023. №2(38). С. 96–118. (Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar).

Особисто здобувачем виявлено аномалії зміни параметрів фізико-хімічних властивостей і пояснено їх кластерною будовою конденсованих станів речовини, запропоновано методики розрахунку.

21. Tregubov D., Trefilova L., Minska N., Hapon Yu., Sokolov D. Nonlinearities correlation of n-alkanes and n-alcohols physicochemical properties. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2024. №1(39).С. 4–24. (Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar).

Особисто здобувачем запропоновано методику та проведено моделювання кластерної будови речовини у рідкому, твердому станах та у водному розчині.

Статті у наукових періодичних виданнях інших держав із напрямку, з якого підготовлено дисертацію, що входять до міжнародної наукометричної бази Scopus:

22. Kireev A., Tregubov D., Safronov S., Saveliev D. Study Insulating and Cooling Properties of the Material on the Basis of Crushed Foam Glass and Determination of its Extinguishing Characteristics with the Attitude to Alcohols. *Materials Science Forum*. 2020. № 1006. P. 62–69. (Видання включено до міжнародної наукометричної бази Scopus, Q4).

Особисто здобувачем сформульовано методикау досліджень та оцінено взаємозв'язок необхідних охолоджуючих та ізолюючих властивостей плавучих вогнегасних систем під час гасіння полярних горючих рідин із кластерною будовою речовини та полум'я.

23. Tregubov D., Tarakhno O., Deineka V., Trehubova F. Oscillation and Stepwise of Hydrocarbon Melting Temperatures as a Marker of their Cluster Structure. *Solid State Phenomena*. 2022. Vol. 334. P. 124–130. (Видання включено до міжнародної наукометричної бази Scopus, Q4).

Особисто здобувачем виявлено аномалії зміни параметрів фізико-хімічних властивостей і пояснено їх кластерною будовою конденсованих станів речовини, запропоновано методики розрахунку.

24. Tregubov D., Slepuzhnikov E., Chyrkina M., Maiboroda A. Cluster Mechanism of the Explosive Processes Initiation in the Matter. *Key Engineering Materials*. 2023. Vol. 952. P. 131–142. (Видання включено до міжнародної наукометричної бази Scopus, Q4).

Особисто здобувачем запропоновано ідею пояснення вибухових властивостей речовини кластероутворенням та розроблено методикау оцінки схильності речовин до детонації.

25. Tregubov D., Dadashov I., Nuianzin V., Khrystych O., Minska N. Relationship Between Properties of Floating Systems and Flammable Liquids in the Stopping Their Burning Technology. *Key Engineering Materials*. 2023. Vol. 954. P. 145–155. (Видання включено до міжнародної наукометричної бази Scopus, Q4).

Особисто здобувачем сформульовано методикау досліджень та оцінено взаємозв'язок необхідних охолоджуючих та ізолюючих властивостей плавучих

вогнегасних систем під час гасіння полярних горючих рідин із кластерною будовою речовини та полум'я.

26. Tregubov D., Kireev O., Slepuzhnikov E, Borsuk O., Dadashov I. Flame Front Model with the Clusters Condensation. *Defect and Diffusion Forum*. 2024. Vol. 437. P. 39–48. (Видання включено до міжнародної наукометричної бази Scopus, Q4).

Особисто здобувачем пояснено аномалії зміни параметрів полум'яного горіння пероксидним кластероутворенням у полум'ї та запропоновано методики оцінки впливу цих структур на параметри пожежної небезпеки, запропоновано конденсаційну модель.

Патент на винахід:

27. Спосіб термомеханохімічної оцінки якості коксу: пат. 116026 Україна, МПК G01N 3/00, МПК G 01N 25/20 / Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Жернокльов К.В. № u 2016 01225; заявл. 12.02.2016; опубл. 25.01.2018, Бюл. № 2.

Особисто здобувачем запропоновано метод термічного випробування зернистих органічних матеріалів із визначенням їх теплотворної та реакційної здатності, що дозволяє оцінювати схильність до самозаймання.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

28. Трегубов Д.Г. Принципи визначення коефіцієнта участі у вибуху газів і парів. *VII Всеукраїнська науково-технічна конференція «Об'єднання теорії та практики – залог підвищення боєздатності оперативно-рятувальних підрозділів», 22.12.2010.* Харків: НУЦЗ України, 2010. С. 229–231. (Форма участі – очна).

29. Трегубов Д.Г., Матухно А.В. Розрахунок температури спалаху рідин. *VIII Всеукраїнська науково-технічна конференція «Об'єднання теорії та практики – залог підвищення боєздатності оперативно-рятувальних підрозділів», 22.12.2011.* Харків, НУЦЗ України, 2011. С. 134–136. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем сформульовано комплекс факторів, які впливають на значення температури спалаху рідин, та запропоновано відповідну розрахункову залежність.

30. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Особливості розрахунку температури самоспалахування ефірів і кетонів. *Науково-практична конференція «Наглядова діяльність у сфері пожежної та техногенної безпеки»*, 21.03.2012. Харків: НУЦЗ України, 2012. С. 50–52. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем запропоновано опосередковано врахувати ефекти перерозподілу електронної щільності у молекулі та запропоновано принципи розрахунку еквівалентної довжини молекули та розрахункові залежності для визначення температури самоспалахування.

31. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Пожежо-технічна експертиза хімічного самозаймання. *Всеукраїнська науково-технічна конференція «Об'єднання теорії та практики – залог підвищення боєздатності оперативно-рятувальних підрозділів»*, 21.03.2013. Харків: НУЦЗ України, 2013. С. 302–305. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем розроблено методику визначення співвідношення складових теплового балансу осередку хімічного самозаймання.

32. Трегубов Д.Г. Визначення умов теплового самозаймання. *Науково-практична конференція «Наукове забезпечення діяльності оперативно-рятувальних підрозділів»*, 12.03.2014. Ч.2. Харків: НУЦЗ України. 2014. С. 107–108. (Форма участі – очна).

33. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Шаршанов А.Я. Прогноз ефективності флегматизації горючих систем технічними кисневмісними сумішами. *Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю «Надзвичайні ситуації: безпека та захист»*, 9–10.10.2015. Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗ України, 2015. С. 335–339. (Форма участі – дистанційна).

Особисто здобувачем сформульовано проблему та опрацьовано частину наукових підходів до вирішення питання можливості флегматизації процесу горіння сумішами негорючих газів, що містять кисень.

34. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Оцінка схильності матеріалів до самозаймання методом калориметрії. *Міжнародна науково-практична конференція «Пожежна та техногенна безпека. Теорія, практика та інновації»*, 20–21.10.2016. Львів: ЛДУБЖД, 2016. С. 193–196. (Форма участі – дистанційна).

Особисто здобувачем запропоновано метод термічного випробування

зернистих органічних матеріалів із визначенням їх теплотворної та реакційної здатності, що дозволяє оцінювати схильність до самозаймання.

35. Трегубов Д., Тарахно О. Визначення залежності параметрів запалювання від температури. *Науково-практичний семінар «Проблеми цивільного захисту: управління, попередження, аварійно-рятувальні та спеціальні роботи», 19.04.2017.* Харків: НУЦЗ України, 2017. С. 51–53. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем запропоновано методика та розроблено формули для прогнозування енергії насичення та фактичної енергії запалювання.

36. Трегубов Д. Залежність ширини області вибухонебезпечних концентрацій від характеристик джерела запалювання та середовища. *Всеукраїнська науково-практична конференція «Пожежна безпека: проблеми та перспективи», 1–2.03.2018.* Харків: НУЦЗ України, 2018. С. 24–26. (Форма участі – очна).

37. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Гридньов М.В. Проблеми термінології в області самовільного загоряння. *X Міжнародна науково-практична конференція «Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій», 11–12.04.2019.* Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗ України, 2019. С. 216–220. (Форма участі – дистанційна).

Особисто здобувачем проведено аналіз недоліків існуючої термінології та запропоновано варіанти її вдосконалення.

38. Дадашов І.Ф., Трегубов Д.Г., Макаренко В.С. Нелінійність масової швидкості вигорання. *XII Міжнародна науково-методична конференція EAS «Безпека людини у сучасних умовах», 3–4.12.2020.* Харків: НТУ ХПІ, 2020. С. 198–201. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем проведено аналіз нелінійності масової швидкості вигорання алканів та спиртів.

39. Трегубов Д.Г., Трегубова Ф.Д. Необхідність врахування нелінійності характерних температур у гомологічних рядах вуглеводнів. *XXIX Міжнародна науково-практична конференція «MicroCAD-2021. Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», 18–20.05.2021.* Харків: НТУ «ХПІ», 2021. С. 252. (Форма участі – дистанційна).

Особисто здобувачем запропоновано використати явище нелінійності температур плавлення вуглеводнів як індикатор їх кластерної будови.

40. Гапон Ю.К., Трегубов Д.Г., Слепужніков Є.Д., Липовий В.О. Керування кластерною будовою металевих покриттів шляхом електрохімічного співосадження металів. *Міжнародна науково-практична конференція «Problems of Emergency Situations»*, 19.05.2022. Харків: НУЦЗ України, 2022. С. 126–127. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем проаналізовано відмінності залежностей температур плавлення кластерів металів і вуглеводнів та зроблено припущення про еквівалентну довжину кластеру як максимальну довжину вільного пробігу електрона.

41. Трегубов Д.Г., Кіреєв О.О., Дадашов І.Ф. Пошук балансу між охолоджуючими та ізолюючими властивостями плавучого вогнегасного шару для гасіння рідин. *Матеріали круглого столу «Об'єднання теорії та практики – запорука підвищення готовності оперативно-рятувальних підрозділів до виконання дій за призначенням»*, 28.10.2022. Харків: НУЦЗ України, 2022. С. 68–70. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем проаналізовано результати гасіння пожеж полярних та неполярних рідин із точки зору балансу охолоджуючих та ізолювальних властивостей вогнегасного шару.

42. Трегубов Д.Г., Трегубова Ф.Д. Надмолекулярна будова речовини як визначальний чинник параметрів вибухопожежної небезпеки. *Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю «Актуальні проблеми пожежної безпеки та запобігання надзвичайним ситуаціям в умовах сьогодення»*, 12.10.2022. Львів: ЛДУ БЖД, 2022. С. 277–281. (Форма участі – дистанційна).

Особисто здобувачем запропоновано принципи врахування надмолекулярної будови під час опису пожежовибухонебезпечності горючих та вибухових систем.

43. Трегубов Д.Г., Слепужніков Є.Д., Чиркіна М.А. Дослідження конденсованих хімічних систем, схильних до самовільного виникнення горіння. *Круглий стіл «Запобігання виникненню надзвичайних ситуацій, реагування та ліквідація їх наслідків»*, 23.02,2023. Харків: НУЦЗ України, 2023. С. 78–79. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем створено методичку, проведено попередні розрахунки та

експериментальні дослідження самовільного загоряння конденсованих систем.

44. Трегубов Д.Г., Слепужніков Є.Д., Чиркіна М.А., Майборода А.О. Моделювання надмолекулярних особливостей процесів ініціації вибуху. *Міжнародна науково-практична конференція «Problems of Emergency Situations», 19.05.2023.* Харків: НУЦЗ України, 2023. С.338–339. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем запропоновано принципи врахування надмолекулярної будови під час опису виникнення вибуху в горючих та вибухових системах.

45. Трегубов Д.Г., Трегубова Ф.Д. Взаємозв'язок властивостей речовини з параметрами пожежної небезпеки. *XIV Міжнародна науково-практична конференція «Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій», 27.04.2023.* Черкаси: ЧІПБ НУЦЗ України, 2023. С. 202–204. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем поставлено методику аналізу довідкових даних щодо властивостей речовини та запропоновано пояснювати нелінійності у гомологічних рядах особливостями кластерної або макромолекулярної будови.

46. Трегубов Д.Г., Трефілова Л.М. Нелінійність зміни параметрів пожежної небезпеки у гомологічному ряду n-алканів. *Proceedings of the III International Scientific and Theoretical Conference «Technologies and strategies for the implementation of scientific achievements», 28.04.2023.* Stockholm, Kingdom of Sweden: Eur. Sci. Platf., 2023. P. 40–43. (Форма участі – заочна).

Особисто здобувачем поставлено методику аналізу довідкових даних щодо параметрів пожежної небезпечності речовин та запропоновано пояснювати нелінійності залежностей у гомологічних рядах особливостями кластерної або макромолекулярної будови.

47. Трегубов Д.Г., Трегубова Ф.Д. Кореляції параметрів пожежної небезпеки вуглеводнів із іншими властивостями речовини. *XV Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми екології та енергозбереження», 21–22.09.2023.* Миколаїв: НУК ім. адм. Макарова, 2023. С.137–141. (Форма участі – дистанційна).

Особисто здобувачем запропоновано пояснювати нелінійності залежностей у гомологічних рядах особливостями кластерної або макромолекулярної будови, наприклад, пояснено розчинність у воді як функцію довжини кластеру та

максимальної кількості асоційованих у ньому молекул води.

48. Трегубов Д.Г., Кіреєв О.О., Дадашов І.Ф. Коефіцієнт гальмування дифузії як головний параметр ізолюючих засобів пожежогасіння. *Круглий стіл: «Об'єднання теорії та практики – запорука підвищення готовності оперативно-рятувальних підрозділів до виконання дій за призначенням», 27.10.2023.* Харків: НУЦЗ України, 2023. С.44–45. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем введено поняття «коефіцієнт гальмування дифузії» ізолюючим засобом пожежогасіння, визначено необхідний його рівень та розроблено емпіричні залежності для його визначення.

49. Трегубов Д. Г., Трегубова Ф. Д. Високоенергетичні конденсовані горючі системи. *IV International Scientific and Theoretical Conference «Technologies and strategies for the implementation of scientific achievements», 10.11.2023.* Stockholm, Kingdom of Sweden: Int. Center of Sci. Research. Р. 64–66. (Форма участі – заочна).

Особисто здобувачем створено методику, проведено попередні розрахунки та експериментальні дослідження щодо самовільного загоряння конденсованих систем.

50. Трегубов Д.Г., Чиркіна-Харламова М.А., Гапон Ю.К., Змага Я.В. Прогнозування параметрів пожежної небезпеки алканів на підставі моделювання кластерної будови полум'я. *Міжнародна науково-практична конференція «Problems of Emergency Situations», 16.05.2024.* Харків: НУЦЗ України, 2024. С. 257–258. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем проведено моделювання кластерів та розроблено показник «легкість плавлення», на підставі якого проводиться прогнозування параметрів пожежної небезпеки за розробленими емпіричними залежностями.

51. Трегубов Д.Г., Крупський С.С. Можливість процесів конденсації під час гомогенного горіння. *XXXII Міжнародна науково-практична конференція «MicroCAD-2024. Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», 22–25.05.2024.* Харків: НТУ «ХПІ», 2024. С. 636. (Форма участі – дистанційна).

Особисто здобувачем запропоновано та оцінено можливість досягнення температур фазових переходів для надмолекулярних структур.

**Наукові праці,
які додатково відображають наукові результати дисертації:**

Статті у наукових фахових виданнях України:

52. Трегубов Д.Г. Дослідження залежності мінімальної енергії запалювання від температури. *Проблеми пожежної безпеки*. 2007. №21. С.275–278.

53. Трегубов Д.Г. Теплота випаровування, як фактор визначення пожежної небезпеки горючих рідин. *Проблеми пожежної безпеки*. 2008. №24. С. 212–214.

54. Трегубов Д.Г., Сухар Є.В. Розрахунок параметрів пожежної небезпеки сумішей горючих рідин. *Проблеми пожежної безпеки*. 2009. №26. С. 147–153.

Особисто здобувачем сформульовано ідею, аргументовано науковий підхід та розроблено розрахункові залежності для визначення характерних температур як сумішей горючих рідин, так і за вмісту негорючих складових.

Посібники:

55. Тарахно О.В., Трегубов Д.Г., Жернокльов К.В., Коврегін В.В. Основні положення процесу горіння. Виникнення процесу горіння. Навчальний посібник. Харків: НУЦЗ України, 2020. 408 с.

Особисто здобувачем сформульовано визначальну роль точності визначення середньої довжини органічної молекули для прогнозування температури самоспалахування та розроблено відповідні методики розрахунку; сформульовано умови виникнення і способи оцінки мінімальної енергії запалювання та енергії насичення розжарених тіл та іскор.

56. Трегубов Д.Г., Дадашов І.Ф., Мінська Н.В., Гапон Ю.К., Чиркіна-Харламова М.А. Фізико-хімічні основи розвитку та гасіння пожеж горючих рідин: посібник. Харків: НУЦЗ України, 2024. 216 с.

Особисто здобувачем сформульовано визначальну роль точності визначення середньої довжини молекули для прогнозування температури самоспалахування та розроблено відповідні методики розрахунку; сформульовано методику досліджень та оцінено взаємозв'язок необхідних охолоджуючих та ізолюючих властивостей плавучих вогнегасних систем під час гасіння полярних горючих рідин.

Патенти України на корисні моделі:

57. Спосіб компенсаційного диференційно-термічного аналізу теплових ефектів: пат. 82249 UA, МПК G01K 17/04, G01N 25/20 / Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Жернокльов К.В.; заявн. та патентовл. НУЦЗ України; и 2013 01866; заявл. 15.02.2013; опуб. 25.07.2013, Бюл. №14.

Особисто здобувачем запропоновано метод термічного випробування зернистих органічних матеріалів із визначенням їх теплотворної та реакційної здатності, що дозволяє оцінювати схильність до самозаймання.

58. Спосіб оцінки схильності зернистих матеріалів до самонагрівання: пат. 98931 Україна, МПК G01N 25/20 / Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Жернокльов К.В., Оржиховський Д.С.; заявн. та патентовл. НУЦЗ України; и 2014 13114; заявл. 08.12.2014; опубл. 12.05.2015. Бюл. №9.

Особисто здобувачем запропоновано метод термічного випробування зернистих органічних матеріалів із визначенням їх теплотворної та реакційної здатності, що дозволяє оцінювати схильність до самозаймання.

59. Спосіб гасіння горючих та легкозаймистих рідин бінарною системою на основі гранульованого піноскла: пат. 139094 Україна, МПК A62C 3/06 / Кіреєв О.О., Тарадуда Д.В., Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Демент М.О.; заявн. та патентовл. НУЦЗ України; заявл. 06.05.2019; опубл. 26.12.2019, бюл. № 24.

Особисто здобувачем досліджено охолоджуючу частину вогнегасної здатності змоченого піноскла.

60. Спосіб профілактики самовільного виникнення горіння та збереження рослинних матеріалів: пат. 151986 Україна, МПК A62C 3/04, A23L 3/26 / Трегубов Д.Г., Гапон Ю.К., Кіреєв О.О., Тарахно О.В., Чиркіна М.А., Вілль М.Ю.; заявн. та патентовл. НУЦЗ України; и 2021 06685; заявл. 25.11.2021; опубл. 12.10.2022. Бюл. №41.

Особисто здобувачем запропоновано запобігати мікробіологічному самозайманню іонізуючим опроміненням та відповідні технічні заходи.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, символів, одиниць вимірювання, скорочень	29
Вступ.....	33
Розділ 1. Сучасний стан проблеми прогнозування фізико-хімічних параметрів та пожежовибухонебезпечності вуглеводнів та їх похідних	44
1.1 Теоретичні основи прогнозування властивостей вуглеводнів та їх похідних на підставі аналізу взаємозв'язків фізико-хімічних властивостей.....	44
1.1.1 Встановлення параметрів пожежовибухонебезпечності як напрямок досліджень фізико-хімічних властивостей речовин.....	44
1.1.2 Огляд концептуальних підходів до вирішення проблеми аналізу та прогнозування властивостей у гомологічних рядах вуглеводнів та їх похідних ...	47
1.1.3 Аналіз рівнів фізико-хімічних величин у полі властивостей речовини з виходом на параметри пожежовибухонебезпечності	52
1.1.4 Стан розробки методів прогнозування фізико-хімічних властивостей вуглеводнів та їх похідних	54
1.2 Стан розробки методик прогнозування параметрів виникнення горіння	59
1.2.1 Встановлення відповідності родових понять щодо видів виникнення горіння	60
1.2.2 Теоретичні підходи до опису та прогнозування процесів виникнення горіння.....	64
1.2.3 Стан розробки методів розрахункового прогнозування самоспалахування..	67
1.2.4 Стан розробки методів розрахункового прогнозування умов запалювання електричним розрядом.....	79
1.2.5 Стан розробки методів дослідного визначення умов самозаймання гетерогенних систем	82
1.2.6 Стан вирішення проблеми прогнозування характерних температур утворення вибухонебезпечної пари горючих рідин та їх сумішей	86
1.2.7 Аналітичний огляд тенденцій щодо прогнозування параметрів та умов виникнення пожежовибухонебезпечності	92
1.3 Теоретичні аспекти врахування надмолекулярної будови вуглеводнів та їх похідних під час прогнозування їх властивостей	94
1.3.1 Кластерна надмолекулярна будова речовини як визначальний фактор утворення її властивостей.....	94
1.3.2 Обґрунтування можливості ідентифікації кластерної будови речовини	

за її температурою плавлення	100
Висновки за розділом 1.....	105
Розділ 2. Теоретичне дослідження взаємозв'язку параметрів виникнення горіння з фізико-хімічними властивостями та надмолекулярною будовою речовин органічного походження	108
2.1 Прогнозування фізико-хімічних властивостей н-алканів та н-спиртів	108
2.1.1 Аналіз особливостей зміни параметрів речовини у гомологічних рядах н-алканів та н-спиртів із виходом на параметри виникнення горіння.....	108
2.1.2 Можливості врахування кластерної будови для математичного опису зміни властивостей у гомологічних рядах н-алканів та н-спиртів	117
2.1.3 Дослідження взаємозв'язку фізико-хімічних параметрів н-алканів та н-спиртів із параметрами виникнення горіння	122
2.1.4 Результати аналізу кореляційних зв'язків між властивостями н-алканів та н-спиртів	128
2.2 Встановлення прогнозованої будови кластерів речовин органічного походження з використанням значень температур плавлення	132
2.2.1 Порівняння властивостей вуглеводнів і металів як кластерних структур....	132
2.2.2 Вплив кількості каркасних атомів на характерні температури у гомологічному ряду н-алканів	136
2.2.3 Розробка аналітичної залежності для прогнозування характерних температур н-алканів на підставі молекулярної будови	143
2.2.4 Опис коливальності температур плавлення у гомологічних рядах речовин органічного походження на підставі кластерної будови.....	149
2.2.5 Встановлення будови кластерів алканів ізомерної будови за температурами плавлення	162
2.2.6 Розробка універсальної аналітичної залежності для опису температури плавлення речовин органічного походження	169
2.2.7 Врахування надмолекулярної будови у методиках прогнозування фізико-хімічних параметрів н-алканів та н-спиртів.....	172
2.3 Результати дослідження зв'язку параметрів виникнення горіння речовин органічного походження з фізико-хімічними властивостями	178
Висновки за розділом 2.....	185

Розділ 3. Розробка науково-обґрунтованих методик встановлення параметрів запобігання та виникнення горіння вуглеводнів та їх похідних.....	187
3.1 Дослідження критичних умов формування пожежовибухонебезпечності під час зберігання горючих рідин.....	187
3.1.1 Розробка методики розрахунку температури спалаху горючих рідин за теплою випаровування.....	187
3.1.2 Розробка методики розрахунку характерних температур пожежної небезпечності сумішей горючих рідин	192
3.1.3 Розрахунок характерних температур пожежної небезпечності сумішей горючих рідин із негорючими.....	197
3.1.4 Флегматизація пароповітряного простору над поверхнею рідини негорючим компонентом суміші	202
3.1.5. Розробка способів розрахунку умов флегматизації горючих систем кисневмісними сумішами	207
3.2 Дослідження взаємозв'язку параметрів виникнення горіння.....	214
3.2.1 Дослідження умов вимушеного запалювання.....	214
3.2.1.1 Дослідження залежності мінімальної енергії запалювання від температури.....	214
3.2.1.2 Дослідження взаємозв'язку концентраційних меж поширення полум'я з енергією джерела запалювання та температурою середовища	220
3.2.1.3 Дослідження енергії насичення джерела запалювання	225
3.2.1.4 Дослідження взаємозв'язку між ступенем насиченості джерела запалювання та діапазоном концентраційних меж від температури	228
3.2.2 Прогнозування схильності вуглеводнів до самоспалахування	230
3.2.2.1 Аналіз причин похибок стандартних методик розрахунку температури самоспалахування.....	230
3.2.2.2 Дослідження взаємозв'язку температур самоспалахування з комплексом факторів	232
3.2.2.3 Розробка методики розрахунку температури самоспалахування кетонів	233
3.2.2.4 Розробка методики розрахунку температури самоспалахування спиртів	237
3.2.2.5 Розробка методики розрахунку температури самоспалахування естерів.....	240
3.2.2.6 Розробка методики узагальненого розрахунку температури самоспалахування органічних речовин різних гомологічних класів.....	251

3.2.3 Дослідження умов самозаймання твердих речовин	255
3.2.3.1 Розробка методики диференційно-термічного аналізу твердих матеріалів....	255
3.2.3.2 Розробка методики оцінки схильності твердих матеріалів до теплового самозаймання	262
3.2.3.3 Прогнозування схильності твердих речовин до теплового самозаймання...	271
3.2.3.4 Зв'язок схильності твердих матеріалів до самозаймання з вибухонебезпекою їх аерозолів	278
3.2.3.5 Аналіз та дослідження високоенергетичних конденсованих самозаймистих горючих систем	284
3.2.3.6 Розробка заходів із попередження різних видів самозаймання	286
Висновки за розділом 3	297
Розділ 4. Обґрунтування методології ідентифікації надмолекулярної будови речовин органічного походження для умов ініціювання горіння	300
4.1 Обґрунтування наявності процесів пероксидної кластеризації у полум'ї	300
4.1.1 Сучасні уявлення щодо ролі пероксидних сполук у процесах горіння речовин органічного походження	300
4.1.2 Врахування пероксидних сполук у теорії розвитку самоспалахування	304
4.1.3 Обґрунтування протікання вибухових перетворень у горючих системах за механізмами пероксидної кластеризації.....	309
4.2 Формулювання принципів врахування утворення пероксидних кластерів під час ініціювання горіння речовин органічного походження	317
4.3 Аномалії температури самоспалахування сумішей горючих рідин як індикатор кластерної будови полум'я	320
4.4 Вплив агрегаційних процесів у фронті полум'я на осциляційність параметрів пожежовибухонебезпечності речовин органічного походження	329
4.4.1 Можливість конденсації речовин органічного походження у фронті полум'я..	329
4.4.2 Можливість кластеризації н-алканів під час процесів у полум'ї	332
4.4.3 Осциляційність параметрів пожежовибухонебезпечності н-алканів	335
Висновки за розділом 4.....	340
Розділ 5. Розробка методу прогнозування пожежовибухонебезпечності вуглеводнів та їх похідних шляхом моделювання надмолекулярних пероксидних структур процесів вибуху	343

5.1 Прогнозування умов самоспалахування на підставі моделювання пероксидної кластеризації вуглеводнів та їх похідних	343
5.1.1 Методика моделювання стану горючої повітряної суміші вуглеводнів за температури самоспалахування	343
5.1.2 Теоретичні основи моделювання пероксидних кластерів для умов самоспалахування.....	345
5.1.3 Моделювання пероксидних кластерів н-алканів за умов самоспалахування.....	350
5.1.4 Моделювання пероксидних кластерів ізо-алканів за умов самоспалахування..	357
5.2 Моделювання концентраційних меж різних процесів горіння з урахуванням пероксидної кластеризації	359
5.2.1 Теоретичні основи використання стехіометричних співвідношень пероксидної кластеризації для опису виникнення горіння.....	359
5.2.2 Моделювання концентраційних меж горіння як стехіометричних співвідношень для різних пероксидних кластерів н-алканів.....	363
5.3 Прогнозування вибухових властивостей вуглеводнів та їх похідних з урахуванням пероксидної кластеризації.....	371
5.3.1 Дослідження різниці походження вибухонебезпечних властивостей вибухових речовин та алканів.....	371
5.3.2 Прогнозування схильності вуглеводнів та їх похідних до самоспалахування та детонації як подібних процесів	375
5.3.3 Дослідження взаємозв'язку між температурою плавлення та будовою кластеру вибухових речовин	378
5.3.4 Використання розробленого показника схильності до детонації	382
5.4 Моделювання властивостей пероксидних кластерів вуглеводнів у полум'ї.....	389
5.4.1 Оцінка температур фазових переходів очікуваних пероксидних кластерів вуглеводнів у полум'ї	389
5.4.2 Оцінка товщини фронту полум'я з використанням теорії конденсації пероксидних кластерів вуглеводнів.....	392
5.4.3 Режими конденсаційних процесів у фронті полум'я.....	393
Висновки за розділом 5	396
Розділ 6. Розробка рекомендацій щодо зниження пожежовибухонебезпечності речовин органічного походження під час обертання та зберігання	399

6.1 Рекомендації щодо запобігання виникненню горіння речовин органічного походження	399
6.1.1 Рекомендації щодо запобігання утворенню горючого середовища.....	399
6.1.2 Рекомендації щодо запобігання утворенню джерел запалювання.....	408
6.2 Дослідження пожежогасіння рідин органічного походження.....	413
6.2.1 Загальний стан вирішення проблеми гасіння пожеж рідин.....	413
6.2.2 Дослідження охолоджуючих та ізолюючих властивостей вогнегасних засобів на основі піноскла за умови гасіння пожеж класу «В»	421
6.2.2.1 Дослідження гасіння рідких вуглеводнів сухим піносклом.....	421
6.2.2.2 Дослідження гасіння рідких вуглеводнів бінарними вогнегасними системами на основі піноскла	426
6.2.2.3 Визначення плавучості піноскла у спиртах.....	428
6.2.2.4 Дослідження ізоляційних властивостей засобів на основі піноскла	434
6.2.2.5 Дослідження охолоджуючих властивостей засобів на основі піноскла.....	437
6.2.2.6 Комплексні вогнегасні властивості сухого та змоченого піноскла	438
6.2.2.7 Розробка бінарного засобу для гасіння пожеж класу В на основі піноскла ...	440
6.2.3 Дослідження балансу ізолюючо-охолоджуючих властивостей систем, які подають на поверхню рідини	442
6.2.3.1 Дослідження ізолюючої складової під час гальмування випаровування ..	443
6.2.3.2 Дослідження охолоджуючої складової дії піноскла на гальмування випаровування	451
6.2.3.3 Порівняльний аналіз гасіння сухим піносклом рідин різних гомологічних класів	454
6.2.4 Рекомендації щодо гасіння пожеж рідин шляхом керування балансом ізолюючої та охолоджуючої складових ізолюючого засобу пожежогасіння	461
Висновки за розділом 6.....	467
Висновки.....	470
Список використаних джерел	473
Додатки	494

Перелік умовних позначень, символів, одиниць вимірювання, скорочень

AKI – антидетонаційний коефіцієнт, усереднене октанове число між моторним та дослідницьким (Anti-Knock Index);

– диметилгідразин ;

$E_{\text{акт}}$ – енергія активації хімічної реакції;

E_{min} – мінімальна енергія запалювання речовини;

$E_{\text{дз}}$ – фактична енергія джерела запалювання;

$E_{\text{насих}}$ – енергія насичення джерела запалювання;

ETN – тетранітроеритрит;

F, Φ – витрата вогнегасної речовини на гасіння;

HAN – нітрат гідроксиламонію;

$h_{\text{пс}}$ – шар піноскла для пожежогасіння рідин;

H_v – мікротвердості металевого покриття;

K – коефіцієнт кластеризації, кількість мономерів (молекул) у кластері;

k_a – коефіцієнт азеотропності суміші рідин;

k – відносний коефіцієнт гальмування випаровування;

K_D – показник схильності до детонації;

$K_{\text{розч}}$ – коефіцієнт кластеризації у водному розчині;

$K_{\text{тв}}$ – коефіцієнт кластеризації у твердому стані речовини за температури плавлення;

$\ell_{\text{екв}}$ – еквівалентна довжина функціональної групи молекули у складі довжини ланцюга;

$\ell_{\text{сер}}$ – середня довжина молекули ізомерної будови, а також з урахуванням наявності певних функціональних груп;

M, μ – молярна маса мономолекулярного стану речовини, г/моль;

$M_{\text{екв}}$ – молярна маса кластеру речовини;

MMH – монометилгідразин;

MON – моторне октанове число;

m – кількість кінцевих груп у молекулі;

m_c – кількість атомів карбону в ланцюгу ізомерної молекули;

n_c – кількість атомів карбону в молекулі;

$n_{\text{секв}}$, $n_{\text{сeq}}$ – еквівалентна довжина кластеру за кількістю атомів у безперервному ланцюгу атомів кількох асоційованих молекул;

$N_{\text{секв}}$, $N_{\text{сeq}}$ – обернена модифікована еквівалентна довжина пероксидного кластеру;

$n_{\text{C+H}_2\text{O}}$ – еквівалентна довжина лінійного кластеру за участю молекул води у розчинах;

$n_{\text{Смод}}$ – закладена у модель серія еквівалентних довжин кластеру, відповідно до можливих геометричних структур кластеру, яка дає найменшу похибку ітерації відносно розрахованої довжини кластеру $n_{\text{Срозр}}$ за зворотним розрахунком, виходячи з $t_{\text{пл}}$;

$n_{\text{Срозр}}$ – розрахована довжина кластеру, виходячи з $t_{\text{пл}}$;

NM – нітрометан;

НТО – чотириокис діазоту;

NTC – негативний температурний коефіцієнт та відповідний ефект (negative temperature coefficient);

Q_d – питома уявна витрата енергії на забезпечення режиму нагріву в досліді на одиницю маси досліджуваної речовини;

Q'_n – нижча масова теплота згоряння;

$P_{\text{нп}}$ – тиск насиченої пари;

P_{max} – максимальний тиск вибуху;

R – коефіцієнт кореляції;

R^2 – коефіцієнт достовірності апроксимації;

r_{n_c} – частка зростання кількості каркасних атомів зменшується для більш довгих молекул за законом;

$r_{n_{\text{секв}}}$ – частка зміни довжини кластера між сусідніми гомологами;

r_ϕ – нижня КМПП у частках;

RON – дослідницьке октанове число;

RFNA – червона димляча нітратна кислота;

$S_{\text{пит}}$ – питома поверхня тепловіддачі;

t , T – температури у $^{\circ}\text{C}$ та K ;

t_{tr} – температура переходу кристалічної будови (transition temperature);

$t_{\text{кип}}$, $t_{\text{бр}}$ – температура кипіння;
 $t_{\text{займ}}$ – температура займання;
 $t_{\text{н}}$, $t_{\text{в}}$ – нижня та верхня температурні межі поширення полум'я;
 $t_{\text{пл}}$, $t_{\text{мп}}$ – температура плавлення;
 $t_{\text{сн}}$ – температура самонагрівання за стандартних умов зберігання;
 $t_{\text{сп}}$, $t_{\text{фр}}$ – температура спалаху;
 $t_{\text{сс}}$, $t_{\text{аі}}$, АІТ – температура самоспалахування;
 $t_{\text{стм}}$ – температура рідини, за якої над її поверхнею, за умови випаровування у закритий простір, утворюється стехіометрична концентрація пари;
 $t_{\text{тл}}$ – температура тління;
 $t_{\text{тв}}$ – температура початку тепловиділення у досліді (початок самонагрівання);
 $t_{\text{фс}}$ – фактична температура самонагрівання речовини за певних умов зберігання;
 $t_{\text{хар}}$ – будь-яка характерна температура речовини (яка характеризує певний стан речовини);
ТНМ – тетранітрометан;
UDMH – несиметричний диметилгідразин;
 $U_{\text{н}}$ – нормальна швидкість поширення полум'я;
 $V_{\text{Д}}$ – швидкість детонації;
 $V_{\text{м}}$, $V_{\text{м(е)}}$, $V_{\text{м(б)}}$ – масова швидкість випаровування та вигорання;
WFNA – біла димляча нітратна кислота ;
 γ – розчинність у воді;
 $\Delta H_{\text{вип}}$ – теплота випаровування;
 ν – в'язкість;
 ρ – густина;
 σ – поверхневий натяг;
 χ – мольна частка компонента суміші;
 $\tau_{\text{інд}}$ – період індукції до виникнення горіння від початку дії ініціюючого впливу;
 ϕ – концентрація компонента у системі;
АЦП – активні центри полум'я, вільні радикали;
ВНК – вибухонебезпечні концентрації;

ВР – вибухова речовина;
ГДК – гранично-допустима концентрація;
ГР – горюча речовина;
ГУС – гелеутворююча система;
ДЗ – джерело запалювання;
ДМ (LEL-UEL) – детонаційні межі поширення полум'я (нижня, верхня);
К, К₁, К₂₄ – коефіцієнт гальмування випаровування за повний дослід, за 1 та 24 години;
КМПП (LFL-UFL) – концентраційні межі поширення полум'я (нижня, верхня);
ЛПР – леткі продукти розкладання;
ЛЗР – легкозаймиста рідина;
ММВ – міжмолекулярна взаємодія;
ПАР – поверхнево-активна речовина;
ПС – піноскло;
СМК – стехіометрична концентрація;
ТГМ – твердий горючий матеріал;
ТЕН, PETN – тетранітропентаеритрит (тетранітроеритрит);
ТМПП – температурні межі поширення полум'я;
ТНТ, TNT – тринітротолуол;
Ф, F – витрата вогнегасної речовини на гасіння.

ВСТУП

Актуальність теми дисертації. Знання параметрів пожежовибухонебезпечності речовин і матеріалів є важливою складовою організації профілактичної роботи за напрямом «Пожежна безпека», для організації процесу гасіння, а також під час проведення пожежотехнічних експертиз. Означені види діяльності ґрунтуються на можливості розрахункового визначення відповідних параметрів. Незважаючи на практичну важливість такого підходу, він, як правило, здійснюється апроксимаційним шляхом зі значними похибками. Застосування фундаментальних підходів передбачає використання складних фізико-математичних моделей, що лише частково вирішує означену проблему. Таке стан проблеми пояснюється відсутністю механізмів урахування надмолекулярної будови як речовини, так і у полум'ї на стадії ініціювання процесу горіння. Незадовільний стан вирішення проблеми розробки прямих підходів для проведення практичних розрахунків параметрів пожежовибухонебезпечності обумовив важливість проведення даної наукової роботи.

Великий внесок у створення і розвиток теорії розрахункового та дослідного визначення параметрів пожежовибухонебезпечності речовин та матеріалів зробили у своїх працях закордонні та вітчизняні дослідники: а саме Тарахно О.В., Кіреєв О.О., Boot M., Glassman I., Yetter R. A., Setchkin N.P., Gross D., Shaffer J., Hood O.P., Bounaceur R., Мулява М., Davis S. G., Keshavarz N., Jingjie S., Ha D.M., Sharma R.K., Kaім С. Д., Откідач Д.М., Шаршанов А.Я., Kondo S., Rowley J.R., Meyer R., Лавренюк О.І., Баланюк В.М., Боровиков В.О., Дадашов І.Ф. та ін.

У науковому напрямі «Пожежна безпека» існує така складова діяльності як «Визначення параметрів пожежовибухонебезпечності речовин та матеріалів», причому до цих параметрів, з узагальненої точки зору, можна віднести й параметри пожежогасіння, оскільки якщо гасіння речовини потребує більших витрат вогнегасного засобу та більшого часу, то вона має більшу пожежну небезпеку. Це потребує ґрунтовних знань стосовно властивостей, відповідних параметрів і шляхів їх формування для певних речовин та матеріалів, бо лише на цій основі можна запроваджувати методики ефективного прогнозування. Поширеними матеріалами наразі є органічні речовини, які можна розглядати як вуглеводні та їх похідні. Актуальність знання параметрів

пожежовибухонебезпечності визначається як необхідністю мати показники для здійснення контролю за безпечним обертанням речовин, так і необхідністю розуміти види вогнегасних речовин та їх витрати для гасіння пожежі.

У практичних розрахунках параметрів пожежовибухонебезпечності частіше використовують парні кореляції з певними «фундаментальними» властивостями речовини. Але, як показав аналіз, жодна з фізико-хімічних і пожежонебезпечних властивостей не поводить себе ідентично до іншого параметра. Це призводить до неадекватного прогнозування визначення параметрів пожежовибухонебезпечності вуглеводнів та їх похідних «випадковим» чином. Існують розрахункові формули, основані на чітких фізико-хімічних моделях, але вони, крім складності розрахунку та нестачі певних даних для їх широкого застосування, мають недолік у вигляді неповноти моделі, яка невірно враховує співвідношення певних факторів або пропускає певний фактор. Суттєвим недоліком існуючих розрахункових методик є відсутність способів урахування внесків міжмолекулярної взаємодії та наявності надмолекулярних структур на нелінійності у зміні певних властивостей гомологів. Тому вдосконалення існуючих та розробка нових універсальних й більш точних методик прогнозування, являє собою великий інтерес.

Більшість небезпек, які характеризуються можливістю виникнення пожеж, вибухів та екологічного забруднення, пов'язані з діяльністю хімічного виробництва на етапах видобування, використання і зберігання сировини, зберігання та обігу проміжних продуктів, поширення товарної продукції до споживача, використання та зберігання цієї продукції споживачем, способи утилізації відходів. Немає галузі діяльності людини, де б не використовувалися речовини, здатні до горіння за певних умов, більшість із яких відноситься до вуглеводнів та їх похідних.

Для техногенно небезпечних об'єктів, крім організаційних заходів, важливим напрямом підвищення пожежної безпеки є розробка більш ґрунтовних та точних методик прогнозування пожежовибухонебезпечності речовин та матеріалів, з метою більш ефективного попередження пожеж та їх ліквідації. Забезпечення пожежної безпеки на виробництві та у цивільній сфері реалізується через прогнозування та контроль певних показників речовини. В деякому сенсі ця галузь знань є матеріалознавством критичних станів. Певні параметри горючих речовин і будівельних матеріалів формуються на підставі сукупності окремих фізичних та

хімічних властивостей. Відповідно між ними є кореляційний взаємозв'язок. Наразі не існує системного підходу до вирішення означеного питання, що свідчить про брак уявлень щодо формування показників пожежної безпеки. Така постановка питання передбачає проведення досліджень у напрямку створення узагальненого підходу – як до розрахунків, так і до розуміння взаємозв'язку властивостей речовини.

Таким чином, у науково-практичному напрямі досліджень «Пожежна безпека» існує важлива складова діяльності – визначення параметрів пожежовибухонебезпечності вуглеводнів та їх похідних. На цей час проблема врахування надмолекулярної будови речовини, яка може існувати у вигляді стійких кластерів або тимчасових структур, у процесах оцінки параметрів пожежовибухонебезпечності та методиках їх прогнозування не враховується. Означений стан питання прогнозування фізико-хімічних властивостей речовини, у тому числі вуглеводнів та їх похідних, свідчить про актуальність та перспективність проведення додаткових досліджень щодо створення нових методик або базису такого розрахунку. Це потребує проведення подальших досліджень властивостей речовин, відповідних параметрів та шляхів їх формування, бо лише на цій основі можна запроваджувати методики ефективного прогнозування пожежовибухонебезпечності речовин.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася в рамках Програми забезпечення пожежної безпеки на 2003–2010 роки (постанова Кабінету Міністрів України від 01.07.2002 р. № 870) та Державної цільової соціальної програми забезпечення пожежної безпеки на 2011–2015 роки (розпорядження Кабінету Міністрів України від 29.12.2010 №2348-р), а також під час виконання науково-дослідної роботи «Розробка електронного посібника з «Теорії розвитку та припинення горіння»» (ДР № 0105U007386) за планом Університету цивільного захисту України, в якій здобувач був виконавцем (2007–2008 роки), та в межах «Договору про співробітництво та наукове консультування» від 03.12.2024 №16 між НУЦЗ України та ІЕРТ НАН України.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розробка науково обґрунтованих підходів до прогнозування параметрів виникнення та припинення горіння речовин органічного походження з урахуванням їх надмолекулярної будови.

Для досягнення поставленої мети потрібно вирішити наступні завдання:

1. Проаналізувати принципи визначення фізико-хімічних властивостей та напрями вдосконалення прогнозування параметрів виникнення та припинення горіння вуглеводнів та їх похідних;

2. Виявити закономірності зміни параметрів у гомологічних рядах основних класів речовин органічного походження для подальшого створення методологічної основи прогнозування параметрів пожежовибухонебезпечності;

3. Розробити науково обґрунтовані методики встановлення параметрів запобігання та виникнення горіння основних класів вуглеводнів та їх похідних;

4. Обґрунтувати методологію ідентифікації надмолекулярної будови речовин органічного походження як чинника формування їх пожежовибухонебезпечності;

5. Провести моделювання надмолекулярних пероксидних структур процесів вибуху для прогнозування пожежовибухонебезпечності вуглеводнів та їх похідних;

6. Дослідити режими пожежогасіння речовин органічного походження та розробити рекомендації щодо зниження їх пожежовибухонебезпечності.

Об'єкт дослідження – пожежовибухонебезпечність основних класів вуглеводнів та їх похідних.

Предмет дослідження – вплив фізико-хімічних параметрів на пожежовибухонебезпечність вуглеводнів та їх похідних.

Методи дослідження: комплексний аналіз і узагальнення раніше виконаних робіт стосовно впливу фізико-хімічних властивостей речовини на її пожежовибухонебезпечність, кореляційний аналіз масивів даних під час порівняння різних показників речовини для з'ясування наявності взаємного впливу та визначення ефективності опису цих параметрів розробленими апроксимаційними залежностями, методи фізико-хімічного аналізу, методи термогравіметричного аналізу, ваговий аналіз, фракційний аналіз, моделювання молекулярної та надмолекулярної будови речовини за параметром довжини відповідних структур.

Наукова новизна отриманих результатів. У роботі вирішено важливу наукову проблему у сфері пожежної безпеки у вигляді розвитку наукових основ прогнозування параметрів виникнення та припинення горіння на підставі опосередкованого та прямого врахування особливостей надмолекулярної будови речовини.

Вперше отримано наступні науково обґрунтовані результати:

1. Розроблено методологію моделювання надмолекулярної будови вуглеводнів та їх похідних із визначенням показника «легкості плавлення», що, на відміну від існуючих підходів, дозволило для речовин із однаковою еквівалентною довжиною та молярною масою кластера отримати узагальнену залежність для певного параметра у водному розчині, твердому і рідкому станах, із досягненням коефіцієнта достовірності апроксимації $R^2 = 0,99$ та відбиттям осциляційності залежностей.

2. Розроблено методику розрахунку температурних меж поширення полум'я та температури спалаху неазеотропних багатокомпонентних сумішей горючих рідин органічного походження та з наявністю негорючих компонентів, встановлено пропорційність між співвідношенням тисків насиченої пари суміші й низькокиплячого горючого компонента та співвідношенням характерних температур суміші й низькокиплячого компонента, що дозволило спростити практичні розрахунки параметрів пожежовибухонебезпечності рідин.

3. Розроблено математичні моделі умов самоспалахування та запалювання електричною іскрою повітряних сумішей, які враховують взаємозв'язок мінімальної енергії запалювання, концентраційних меж поширення полум'я, ненасиченості джерела запалювання, температури системи та середньої довжини молекули; при цьому коефіцієнт кореляції для масиву з 350 органічних сполук становить $R = 0,97-0,99$, що дозволило уточнити прогнозування параметрів пожежовибухонебезпечності.

4. Обґрунтовано методологію моделювання надмолекулярних пероксидних структур під час ініціювання горіння вуглеводнів та розроблено схеми пероксидних структур, які визначають різні умови виникнення горіння, показано можливість конденсації таких структур у підготовчій зоні полум'я, що створило новий базис для прогнозування параметрів пожежовибухонебезпечності.

5. Визначено залежності для опису процесів кластеризації у полум'ї, температур самоспалахування, антидетонаційного коефіцієнта алканів, показника схильності до детонації вибухових речовин на підставі значень еквівалентних довжин кластерів і кількості асоційованих молекул кисню, що дозволило з коефіцієнтом кореляції $R = 0,99$ прогнозувати та визначати умови пожежовибухонебезпечності розглянутих речовин.

6. Розроблено моделі балансу ізолюючих та охолоджуючих властивостей

вогнегасних систем на основі піноскла під час гасіння полярних та неполярних рідин органічного походження на підставі досягнення теоретичного коефіцієнта сповільнення випаровування з урахуванням осциляційності властивостей у гомологічних рядах за рахунок опору на еквівалентну довжину кластеру, що дозволило уточнити умови припинення горіння таких рідин.

Удосконалено метод диференційно-термічного аналізу шляхом розробки одночарункового приладу з електроконтактним нагрівом проби та фіксацією теплових ефектів методом компенсації електричної потужності, що дозволило проводити дослідження пожежонебезпечних властивостей твердих речовин та визначення їх схильності до теплового самозаймання.

Набули подальшого розвитку:

1. Дослідження кореляційних зв'язків для вуглеводнів одного гомологічного ряду між фізико-хімічними параметрами різного походження: розчинності у воді та температури плавлення з температурою самоспалахування тощо.

2. Обґрунтування осциляційності фізико-хімічних параметрів речовини, у тому числі параметрів пожежовибухонебезпеки та стану полум'я, наявності кластероутворення з чергуванням принципу асоціації у кластері для різних представників гомологічного ряду.

3. Режими пожежогасіння рідких вуглеводнів та їх похідних плавучими вогнегасними системами на основі піноскла з урахуванням надмолекулярних особливостей речовини.

Практичне значення отриманих результатів. Одержані у дисертаційній роботі результати є науковою основою прогнозування параметрів виникнення, припинення горіння та пожежогасіння, а також розроблено методики визначення фізико-хімічних параметрів речовини, які описують поведінку речовин на пожежі:

– встановлено аналітичний взаємозв'язок між кількістю атомів карбону в молекулах н-алканів та н-спиртів із їх теплотами випаровування, в'язкістю, поверхневим натягом, температурами плавлення та кипіння, що дозволяє точніше прогнозувати їх поведінку під час пожежі та пожежогасіння;

– встановлено крос-залежності між характерними температурами н-алканів та н-спиртів із урахуванням кількості атомів карбону в молекулах, що розвиває

методологію прогнозування температур спалаху та самоспалахування для запобігання утворенню горючого середовища та його запалювання;

– розроблено моделі розрахунку температур спалаху вуглеводнів та їх похідних на підставі розрахунку теплот випаровування та значень температури кипіння, молярної маси, кількості полярних груп, нижньої концентраційної межі поширення полум'я, частки зростання довжини молекули у гомологічному ряду, а також масової швидкості вигорання – за температурами плавлення, самоспалахування та значеннями молярних мас, що дозволяє прогнозувати утворення зони загазованості та умови пожежогасіння;

– створено моделі для розрахункового прогнозування характерних температур пожежовибухонебезпечності сумішей горючих рідин та з наявністю негорючих компонентів із урахуванням ефектів флегматизації та самофлегматизації, що дозволяє покращити здійснення профілактичних заходів для реальних рідин, які частіше є сумішами;

– створено модель прогнозування зміни умов запалювання горючих повітряних сумішей за різних температур системи, концентрацій горючої речовини, ступеня насиченості джерела запалювання, що дозволяє вдосконалити пожежно-технічну експертизу;

– розроблено нову методику визначення середньої довжини вуглеводнів та нову узагальнюючу модель прогнозування температур самоспалахування, що дозволяє уточнити пожежовибухонебезпечність повітряних систем;

– розроблено прилад для диференційно-термічного аналізу змішаної зернистої проби еталонного і досліджуваного матеріалів із фіксацією теплових ефектів та відповідних температур, та розроблено методику прогнозування на цій підставі схильності матеріалів до теплового самозаймання та вибухонебезпечності їх аерозолів, що дозволяє підвищити рівень безпеки відповідних виробництв;

– створено моделі врахування кластерної будови речовин під час прогнозування температур плавлення та кипіння, густини рідкого стану, мікротвердості осажденного металевго покриття, розчинності у воді, що дозволяє уточнити їх поведінку під час пожежі та пожежогасіння;

– створено моделі врахування кластерної будови речовин із визначенням показника «легкість плавлення» для прогнозування концентраційних умов виникнення і поширення горіння, температур самоспалахування, антидетонаційного коефіцієнта

вуглеводнів; показника схильності до детонації, швидкості детонації вибухових речовин, що дозволяє вдосконалити прогнозування параметрів пожежовибухонебезпечності вуглеводнів та їх похідних, а також відокремити за розрахунком горючі та вибухові речовини;

– визначено режими формування шарів вогнегасних засобів на основі піноскла під час гасіння вуглеводнів та їх похідних залежно від водорозчинності, ізолюючих та охолоджуючих ефектів, потрібного коефіцієнта сповільнення випаровування з урахуванням еквівалентної довжини кластеру, що дозволяє точніше нормувати подавання складових вогнегасного засобу для забезпечення пожежогасіння рідин.

Результати дисертаційної роботи, а саме установку диференційної скануючої компенсаційної калориметрії з безпосереднім електроконтактним нагрівом проби, методику проведення та аналізу результатів експерименту впроваджено в аналітичну практику ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)» для комплексного визначення характеристик вугілля та коксу, з метою додаткової оцінки умов їх подальшого використання, пожежонебезпечності зберігання, критичних умов гасіння коксу (акт упровадження від 05.12.2024 р.).

Результати дисертаційної роботи, а саме диференційний скануючий калориметр з електроконтактним нагрівом проби, використано для випробувань активованого вугілля, яке використовується у якості сорбенту газоподібних викидів АЕС, щодо визначення показників пожежовибухонебезпечності під час проведення сумісних досліджень з «Інститутом електрофізики і радіаційних технологій НАН України» (акт сумісних випробувань від 05.12.2024 р.).

Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес Національного університету цивільного захисту України під час вивчення дисциплін «Теорія розвитку та припинення горіння», «Теорія горіння та вибуху», «Теорія процесів горіння, вибуху та пожежогасіння» у розділах «Виникнення горіння», «Горіння речовин та матеріалів», «Припинення процесів горіння» спеціальності 261 «Пожежна безпека», освітньо-професійних програм – пожежна безпека, пожежогасіння та аварійно-рятувальні роботи, аудит пожежної та техногенної безпеки, спеціальності 263 «Цивільна безпека» – цивільний захист, спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» – радіаційний та хімічний захист першого (бакалаврського) рівня вищої

освіти. Це дозволило підвищити якість викладання аспектів взаємозв'язку означених дисциплін із майбутньою професією здобувачів (акт упровадження від 04.10.2024 р.).

Особистий внесок здобувача. Основні положення та результати дисертаційної роботи були отримані здобувачем самостійно. Особистий внесок здобувача полягає у формулюванні науково-прикладної проблеми у сфері пожежної безпеки, мети та завдань дослідження. Автором особисто проведено аналіз технічної та патентної літератури з теми роботи, виконано систематизацію матеріалу щодо сучасних напрямів, методик і способів прогнозування параметрів пожежної небезпеки у країнах світу та в Україні, сформульовано напрями досліджень щодо створення нових підходів для прогнозування параметрів пожежної небезпеки, проведено експериментальні дослідження з розробки методу термічного аналізу твердих матеріалів із визначенням параметрів їх пожежної небезпеки, створено методику ідентифікації та моделювання надмолекулярної будови речовини для розрахункових цілей, розроблено розрахункові методики визначення параметрів пожежної небезпеки горючих і вибухових речовин із опосередкованим або безпосереднім урахуванням особливостей надмолекулярної будови речовини, запропоновано пояснення осциляційності параметрів горіння повітряних систем пероксидною кластеризацією з утворенням надмолекулярних структур та запропоновано відповідні розрахункові методики, запропоновано методику дослідження впливу надмолекулярної будови рідин на ефективність їх гасіння охолоджуючо-ізолюючими засобами поверхневої дії та проведено відповідні експерименти, сформульовано висновки за результатами роботи.

Всі положення, винесені на захист, та результати їх застосування наведено у наукових роботах [1–51], з яких роботи [5, 6, 10, 11, 18, 19, 28, 32, 36] виконано одноосібно. У наукових працях, які написані у співавторстві, особистий внесок здобувача полягає у наступному: у роботах [2, 4, 29] сформульовано ідею, аргументовано науковий підхід та розроблено розрахункові залежності для визначення характерних температур сумішей горючих рідин та за вмісту негорючих складових, розроблено методики визначення температурної точки самофлегматизації розбавлених водних розчинів органічних рідин та їх критичного вмісту, за яких розчин стає негорючим; у роботах [3, 9, 30] сформульовано визначальну роль точності визначення середньої довжини органічної молекули (або кластеру) для прогнозування температури

самоспалахування та розроблено відповідні методики розрахунку; у роботах [8, 12] акцентовано увагу на ефекті азеотропності під час полум'яного горіння деяких сумішей, аргументовано це кластероутворенням і запропоновано методику врахування даного ефекту в розрахунках температур самоспалахування сумішей; у роботах [7, 33] сформульовано проблему та опрацьовано частину наукових підходів до вирішення питання можливості флегматизації процесу горіння сумішами негорючих газів, що містять кисень; у роботах [14, 15, 16, 21] запропоновано методику та проведено моделювання кластерної будови речовини у рідкому, твердому станах та у водному розчині; у роботах [17, 24, 42, 44] запропоновано ідею пояснення вибухових властивостей речовини кластероутворенням та розроблено методику оцінки схильності речовин до детонації; у роботах [20, 23, 38, 39, 40] виявлено аномалії зміни параметрів фізико-хімічних властивостей і пояснено їх кластерною будовою конденсованих станів речовини, запропоновано методики розрахунку; у роботах [26, 45, 46, 47, 50, 51] пояснено аномалії зміни параметрів полум'яного горіння пероксидним кластероутворенням у полум'ї та запропоновано методики оцінки впливу цих структур на параметри пожежної безпеки, запропоновано конденсаційну модель полум'я; у роботах [1 (розділ 5), 13, 22, 25, 41, 48] сформульовано методику досліджень та оцінено взаємозв'язок необхідних охолоджуючих та ізолюючих властивостей плавучих вогнегасних систем під час гасіння полярних горючих рідин із кластерною будовою речовини та полум'я; у роботах [27, 31, 34, 37, 43, 49] запропоновано метод випробування зернистих органічних матеріалів, методику оцінки схильності до самозаймання та його попередження; у роботі [35] сформульовано умови виникнення і способи оцінки мінімальної енергії запалювання та енергії насичення розжарених тіл та іскор.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи доповідалися й обговорювалися на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях: Круглий стіл «Об'єднання теорії та практики – запорука підвищення готовності оперативно-рятувальних підрозділів до виконання дій за призначенням» (м. Харків, 2010, 2011, 2013, 2022, 2023), Науково-практична конференція «Наглядова діяльність у сфері пожежної та техногенної безпеки» (м. Харків, 2012), Науково-практична конференція «Наукове забезпечення діяльності оперативно-рятувальних підрозділів» (м. Харків, 2014), Всеукраїнська науково-практична конференція з

міжнародною участю «Надзвичайні ситуації: безпека та захист» (м. Черкаси, 2015), Міжнародна науково-практична конференція «Пожежна та техногенна безпека. Теорія, практика та інновації», (м. Львів, 2016), Науково-практичний семінар «Проблеми цивільного захисту: управління, попередження, аварійно-рятувальні та спеціальні роботи» (м. Харків, 2017), Всеукраїнська науково-практична конференція «Пожежна безпека: проблеми та перспективи» (м. Харків, 2018), Міжнародна науково-практична конференція «Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій» (м. Черкаси, 2019, 2023), Міжнародна науково-методична конференція EAS «Безпека людини у сучасних умовах» (м. Харків, 2020), Міжнародна науково-практична конференція «MicroCAD. Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2021, 2024), Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми пожежної безпеки» (м. Харків, 2022), Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю «Актуальні проблеми пожежної безпеки та запобігання надзвичайним ситуаціям в умовах сьогодення» (м. Львів, 2022), Міжнародна науково-практична конференція «Problems of Emergency Situations» (м. Харків, 2022, 2023, 2024), Круглий стіл «Запобігання виникненню надзвичайних ситуацій, реагування та ліквідація їх наслідків» (м. Харків, 2023), III and IV International Scientific and Theoretical Conference «Technologies and strategies for the implementation of scientific achievements» (Stockholm, Kingdom of Sweden, 2023), XV Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми екології та енергозбереження» (м. Миколаїв, 2023).

Публікації. За результатами дисертаційного дослідження опубліковано в Україні та за кордоном 60 наукових робіт, з яких: 1 монографія, 5 наукових статей у виданнях, що входять до наукометричної бази Scopus, 20 статей у фахових наукових виданнях України категорії В, які включено до міжнародних наукометричних баз Ulrich's Periodicals, Index Copernicus, 1 патент на винахід, 9 наукових праць, які додатково відображають наукові результати дисертації, та 24 тези доповідей на всеукраїнських та міжнародних науково-технічних конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з анотації, змісту, переліку умовних скорочень, вступу, 6 розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел з 336 найменувань і 2 додатків. Загальний обсяг дисертації – 510 сторінок (з них 439 – основного тексту), 40 таблиць, 82 рисунки, 112 формул.

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ПРОГНОЗУВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ТА ПОЖЕЖОВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНОСТІ ВУГЛЕВОДНІВ ТА ЇХ ПОХІДНИХ

1.1 Теоретичні основи прогнозування властивостей вуглеводнів та їх похідних на підставі аналізу взаємозв'язків фізико-хімічних властивостей

В Україні функціонують тисячі об'єктів із обертанням органічних речовин, у тому числі вуглеводнів та їх похідних, що визначає пожежовибухонебезпеку цих технологій; зношеність обладнання збільшує небезпеку виникнення пожеж та надзвичайних ситуацій. Типовими з цієї точки зору є підприємства з обертанням аміаку, що загалом для України досягало 117 тис. т. За аварійних ситуацій виникають вибухова та хімічна небезпечність. «Національна доповідь...» [61] зазначає, що порушення технології є основною причиною таких аварій. Дія джерела запалювання на зону вибухонебезпечних концентрацій повітряної хмари аварійного накопичення горючого газу або пари спричиняє вибух та значні збитки [62]. Така аварія з вибухом аміакоповітряної хмари сталася на заводі добрив у Техасі (США) у 2013 р., де загинуло близько 70 та постраждало 500 осіб. Тротиловий еквівалент вибуху 600 кг аміаку становить 109 кг з радіусом зони слабких руйнувань та незначних травм людей до 134 м, наступна вогненна сфера викликає опіки відкритих ділянок шкіри людини на відстані до 118 м [63].

1.1.1 Встановлення параметрів пожежовибухонебезпечності як напрямок досліджень фізико-хімічних властивостей речовин

Фізико-хімічні властивості речовин зумовлюють усі напрями їх зберігання та використання. Не є винятком і така сфера діяльності, як «пожежна безпека». Відповідний науковий напрям можна сформулювати як «матеріалознавство надзвичайних станів». При цьому вирішуються питання поведінки речовин та матеріалів за підвищених температур, тисків та інших агресивних факторів пожежі, що буде визначати стійкість будівельних конструкцій та поведінку пожежної навантаги. У межах відповідних досліджень окремим та більш складним завданням є визначення горючості, режимів виникнення, поширення та завершення горіння матеріалів, зокрема вуглеводнів; так, жодна існуюча розрахункова методика не є достатньо універсальною для проведення відповідного прогнозування.

Тому, особливо для твердих речовин, поширені експериментальні методи визначення властивостей. Розв'язання означених питань потребує розуміння комплексу впливів усіх фізико-хімічних властивостей речовини у їх взаємозв'язку на певний параметр, який визначає конкретний аспект поведінки та небезпечності матеріалів під час пожежі. Це, у свою чергу, потребує визначення рівнів та послідовності такого взаємозв'язку певних параметрів речовини. На цей час такі завдання остаточно не вирішені та потребують проведення подальших досліджень.

Систематизовані дослідження у сфері означеної проблеми допоможуть уточнити існуючі методики та розробити нові для прогнозування параметрів фізико-хімічних властивостей речовин за умов розвитку пожеж, у тому числі й параметри пожежної безпеки. У цьому напрямку майже не розглянутим питанням є врахування у відповідних методиках та моделях особливостей надмолекулярної будови речовини, не існує чітких параметрів, які відбивають у розрахунках наявність та відмінність таких структур. Але саме надмолекулярну будову наразі вважають мінімальною структурною одиницею речовини. Передбачається, що проведення відповідних досліджень дозволить підвищити адекватність прогнозування багатьох параметрів речовини та підвищити рівень забезпечення пожежної безпеки взагалі.

Означений стан питання прогнозування фізико-хімічних властивостей речовини свідчить про актуальність та перспективність проведення додаткових досліджень щодо створення нового розрахункового базису для різних областей матеріалознавства.

Параметри пожежної безпеки речовин формуються внаслідок наявності сукупності внесків окремих фізичних та хімічних властивостей. Відповідно між ними є кореляційний взаємозв'язок. Зазвичай у практичних розрахунках параметрів пожежної безпеки використовують парні кореляції між ними та певними «фундаментальними» властивостями. Але, як показав попередній аналіз, жодна з фізико-хімічних та пожежонебезпечних властивостей не поводить себе ідентично до іншого параметра [20]. Це призводить до неадекватного прогнозування пожежної безпеки деяких речовин у гомологічних рядах вуглеводнів «випадковим» чином.

Існують розрахункові формули, основані на чітких фізико-хімічних моделях, які претендують на роль універсальних та дозволяють проводити розрахунки для

різних гомологічних класів, але вони, крім складності розрахунку та нестачі певних даних для їх широкого застосування, мають недолік у вигляді неповноти моделі, яка невірно враховує баланс певних факторів або пропускає певний фактор. Тим не менш, вдосконалення існуючих і розробка нових універсальних методик, які відзначаються точністю прогнозування, становить собою великий інтерес. Тому виникає задача більш докладного вивчення кореляцій між різними властивостями речовини з виходом на параметри пожежної небезпеки кількох гомологічних класів вуглеводнів водночас.

Суттєвим недоліком існуючих розрахункових методик в означеному напрямку є ігнорування та відсутність механізмів урахування внесків міжмолекулярної взаємодії та наявності надмолекулярних структур на нелінійності у зміні певних властивостей у межах гомологічних рядів. Тим не менш, останні дослідження свідчать про наявність таких структур та відповідного впливу на певні параметри, зокрема в якості базового модулюючого параметра речовини прийнято еквівалентну довжину кластеру [23].

Якщо докладно розглядати питання про визначення параметрів пожежної небезпеки, то можна виділити декілька основних підходів. Так, на даний момент розрахунки відповідних властивостей речовини ґрунтуються на врахуванні інкрементів внесків переліку типів атомів, що входять до складу молекули, переліку типів пар атомів та особливостей їх зв'язку в молекулі, на врахуванні середньої довжини «скелету» молекули, врахуванні молярної маси молекули тощо [56]. У більшості випадків ці розрахунки мають суто апроксимаційний характер без фізико-хімічного підґрунтя та для широкої номенклатури горючих речовин дають низьку кореляцію. Крім того, для визначення пожежної небезпеки твердих горючих матеріалів ці розрахункові схеми не працюють, тому для них на практиці використовують лише методики лабораторного визначення певних пожежонебезпечних властивостей [64].

Становлять собою інтерес можливості виявлення простих парних кореляцій, наприклад, від молярної маси. Але зазвичай вони дають погану збіжність та потребують уточнень за іншими параметрами, або потребують зазначення сфери застосування.

Також існують і математичні моделі врахування теплових умов виникнення горіння або ланцюгових процесів вільнорадикальних реакцій із застосуванням диференціальних рівнянь матеріального та енергетичного балансів процесу горіння.

Але для практичних розрахунків відповідні методики є важко застосованими. Крім того, у межах цих методик, які мають диференційний характер, важко врахувати усі впливові фактори та частку їх внеску у формування певного параметра.

Тому цікавим напрямом є дослідження взаємозв'язку проявів горіння з фундаментальними властивостями речовини. У даній роботі пропонується більш докладно дослідити вплив надмолекулярної будови речовини на її властивості з перспективою тестування відповідних методик для прогнозування параметрів пожежної небезпеки. Передбачається аналогічні розрахунки проводити з урахуванням кластерної надмолекулярної будови речовини як найменшої її структурної одиниці у твердому, а іноді й в інших агрегатних станах. Тобто виникає нова ланка у ланцюгу зв'язку між первинними та вторинними властивостями речовини, що потребує проведення додаткових досліджень.

Таким чином, на цей час залишається не вирішеною проблема врахування надмолекулярної будови речовин, які можуть існувати у вигляді стійких кластерів або тимчасових надмолекулярних структур, що визначає формування параметрів пожежної небезпеки та впливає на методики її прогнозування. Тому актуальним є проведення наукових досліджень із виокремлення перспективних параметрів речовини на підставі розробки або вдосконалення існуючих методик для адекватного прогнозування пожежної небезпеки за результатами аналізу властивостей речовини у гомологічних рядах та пошуку відповідних кореляційних залежностей для врахування знайдених ефектів.

1.1.2 Огляд концептуальних підходів до вирішення проблеми аналізу та прогнозування властивостей у гомологічних рядах вуглеводнів та їх похідних

Вирішення означеної проблеми передбачає проведення досліджень у двох площинах: виявлення фундаментального показника речовини, за яким можна описати її певні фізичні властивості, та вплив цього показника на параметри пожежної небезпеки. Найпростіший спосіб виявлення означених кореляцій полягає у візуальному співставленні масштабованих графічних залежностей та аналізі їх нелінійностей.

Порівнювати показники властивостей речовини (у межах однієї залежності або між їх різними типами) необхідно за стандартизованих умов: 1) за однакової

температури – але діапазони існування речовин даного гомологічного ряду в одному агрегатному стані можуть не перекриватися; 2) під час однакових процесів, наприклад, за температури плавлення або кипіння – але при цьому в речовині міститься різна кількість енергії. Також зауважимо, що за довідковими даними [65, 66] часто виявляється неможливим дотриматись першої або другої методики. Проблемою при розрахунковому прогнозуванні є осциляційність або ступінчастість зміни певних параметрів речовини у гомологічному ряду, що сучасними практичними методиками розрахунків не враховується. Причиною цих аномалій можуть бути особливості організації найменшої надмолекулярної будови речовин, як у межах одного гомологічного ряду, так і для різних класів.

Надмолекулярна будова має різні характеристики для різних агрегатних станів. Для твердого – вона переважно регулярна; перехід у рідкий стан відбувається за температур плавлення $t_{пл}$, але це не завжди супроводжується зміною кристалічної будови. Цей процес проходить за температури «переходу» t_{tr} , яка іноді збігається з $t_{пл}$, а іноді – ні [67]. У рідкому стані можуть залишатися фрагменти кристалічної будови у вигляді кластерів із різним координаційним числом, а також окремі молекули [68]. Тоді виникає нерегулярна будова з певною пропорцією вмісту вказаних складових, причому за збільшення температури рідини зменшується частка крупних кластерів та збільшується частка окремих молекул. Тим не менш, для окремих речовин, наприклад, для мурашиної кислоти, відмічається стабільне випаровування у вигляді димерів [69].

Для більшості речовин у газоподібному стані можна очікувати наявність лише мономолекулярного складу. Це передбачає достатність для прогнозування процесів горіння речовин у газоподібному стані користування параметрами та властивостями окремих молекул без додаткових припущень. Але відомо, що під час горіння на його проміжних стадіях утворюються пероксидні сполуки [70], а під час розвитку фізичного самозаймання вугілля – пероксидні комплекси [55]. Ці проміжні сполуки є нестійкими та розкладаються, що призводить до подальшого розвитку процесів виникнення горіння. Тоді й для газоподібного стану перед утворенням пероксидних сполук можна передбачити першу стадію ініціювання горіння з утворенням надмолекулярної будови у вигляді пероксидних кластерів. Тому врахування кластерної будови речовини дозволяє

прогнозувати не лише температури плавлення [16], а також і процеси горіння [19], причому структура пероксидних кластерів (комплексів) може відрізнятися за різних концентрацій горючої речовини та окисника у суміші.

Так, помічено взаємозв'язок між властивостями речовини у твердому стані та деякими параметрами пожежної небезпеки у газоподібному стані [48]. Таке явище є можливим, наприклад, за умов у хвилі стиснення фронту полум'я, де можуть утворитися проміжні надмолекулярні продукти та як більш важкі – конденсуватися. Таке припущення потребує перевірки, на першому етапі – опосередкованої. Одним із можливих тестів такого взаємозв'язку є виявлення осциляційності певних параметрів у гомологічному ряду органічних сполук. А поясненням такої осциляційності може бути різний принцип кластеризації «парних» та «непарних» молекул за кількістю атомів карбону [16], бо мономолекулярний стан не надає підстав для пояснення такого ефекту.

Про зміни у надмолекулярній будові під час фазових переходів свідчить наявність таких параметрів речовини як теплота плавлення та теплота випаровування. Оскільки відповідні процеси потребують поглинання певної кількості теплоти, то цей процес можна порівняти із протіканням хімічної реакції, внаслідок якої утворюються інші хімічні сполуки. Так само як за хімічних реакцій утворюються нові продукти, так і за фазового переходу утворюється нова надмолекулярна будова з іншим ступенем кластеризації (у процесі плавлення та випаровуванні цей ступінь зменшується аж до мономолекулярного стану). Найбільш близьким аналогом є процес розкладання полімероподібних сполук під впливом температури.

Так, азеотропні суміші рідин можна вважати такими, за яких їх склад містить лише однотипні кластери, тобто такі суміші можна вважати новою хімічною речовиною з новими фізичними властивостями. За інших складів сумішей даних речовин існує деяка частка цього азеотропного кластеру в загальній суміші. Азеотропні суміші не підкоряються законам адитивності внесків складових, тому характерні температури можуть бути як меншими, так і більшими за відповідні значення для окремих компонентів [71]. Це означає, що у суміші утворюється більший або менший кластер, порівняно з індивідуальними рідинами.

Прогнозування широкої номенклатури параметрів речовини здійснено у роботі

[72] на підставі розгляду молекули *n*-спирту ($n_C=2-12$) як сукупності твердих кульок обмеженої кількості, які заповнюють певну матрицю (грубозерниста модель молекули у межах статистичної теорії речовини). Одна кулька представляє ОН-групу, а інші – групи атомів карбону по 2–4 штуки. Тобто для моделювання груп атомів відбувається за «ручним» механізмом, а отримані за результатами такої моделі значення густини, теплоти пароутворення, поверхневого натягу та вільної енергії сольватації для спиртів не відбивають осциляційності цих параметрів, а мають плавний характер. Крім того, дана методика не працює для метанолу. За рахунок групування довжин спиртів автори враховують певні внутрішньомолекулярні електронні ефекти, міжмолекулярну взаємодію, але напряду не враховують надмолекулярну будову. Тому, за наступним аналізом, означена модель без додаткових припущень не буде працювати для більш довгих *n*-спиртів, наприклад, для прогнозування густини.

Аналогічну грубозернисту модель молекул застосовано і для прогнозування властивостей *n*-алканів [73]: групують атоми карбону по 2–4 штуки та розраховують умовні міжмолекулярні силові поля, що дозволяє визначати густину, теплоту пароутворення, поверхневий натяг та коефіцієнт внутрішньої дифузії для *n*-алканів із $n_C=5-17$. Нижнє обмеження працездатності даної методики визначається більшою коливальністю зміни властивостей у гомологічних рядах для малих довжин молекул та неможливістю її застосування для перших членів гомологічних рядів. Дискретність добору схеми згрупованих кульок також викликає помилки розрахунку. Проводять аналогічні розрахунки і для більш довгих молекул, але добір «кульок» здійснюється окремо для кожної молекули, наприклад, для октакозану $n_C=28$ [74]. Розвивають метод і для опису молекул із функціональними групами [75, 76], а також для опису полімерів [77]. Але відповідні схеми моделювання мають вже означені вище проблеми, головною з яких є відсутність урахування будови тимчасових надмолекулярних структур.

Проведений аналіз досліджень з аналізом і прогнозуванням властивостей у гомологічних рядах вуглеводнів та їх похідних показав, що у них переважає однобічний підхід до вирішення цього питання. Для моделювання силових полів, які утримують молекули разом у вигляді рідини, що й формує її властивості, застосовують дискретне відображення молекул у вигляді певним чином обмеженої

кількості кульок. Але при цьому не розглядають наявності надмолекулярних структур кластерного типу та способів групування молекул за принципом «парності–непарності». Тому означені моделі дають похибку розрахунків близько 7 % [55] та не відображають коливальностей зміни параметрів у гомологічних рядах.

Таким чином, на цей час немає загального механізму прогнозування властивостей речовин та пояснень наявності або відсутності кореляцій між певними показниками, що пояснюється опором на базові характеристики молекулярного стану, а не надмолекулярної будови речовини. Такий підхід закладає системну похибку в будь-які розрахунки. Тому залишається остаточно не вирішеною і проблема адекватного прогнозування параметрів пожежної небезпеки речовин та матеріалів. Відповідно актуальним є проведення наукових досліджень, які дозволять підвищити збіжність методів прогнозування параметрів фізико-хімічних властивостей речовини та вийти на узагальнені методики проведення відповідних розрахунків. Вирішення потребує наукова проблема вдосконалення методик урахування наявності у рідині найменших надмолекулярних структур, властивостями яких можна описати певні параметри речовини. Вирішення даної проблеми передбачає проведення досліджень щодо встановлення аномалій у зміні певних параметрів стосовно властивостей речовини, які можна пояснити та описати з урахуванням наявності певних кластерів у твердому та рідкому стані речовини. На даний момент не існує методик прямого врахування надмолекулярної будови речовини для прогнозування параметрів її фізико-хімічних властивостей. Проблемою при цьому є відсутність способів моделювання відповідних найменших кластерних структур. Опосередкованим шляхом виходу на будову цих структур є виявлення аномалій у зміні певних параметрів властивостей речовини, які можна пояснити та описати з урахуванням наявності певних кластерів у твердому та рідкому стані речовини. Тому під час проведення досліджень передбачається аналітичне співставлення зміни різних фізико-хімічних властивостей у гомологічних рядах вуглеводнів для виділення нових перспективних параметрів речовини з метою прогнозування її пожежної небезпеки з пошуком відповідних кореляційних залежностей.

1.1.3 Аналіз рівнів фізико-хімічних величин у полі властивостей речовини з виходом на параметри пожежовибухонебезпечності

На виникнення пожеж впливає багато факторів та властивостей речовини [78]. Для розуміння механізмів формування параметрів пожежної небезпеки на рис. 1.1 проаналізовано «генетичні» рівні взаємозв'язку параметрів властивостей речовини починаючи з атомарного рівня через формування первинних фізико-хімічних властивостей до пожежонебезпечних властивостей з відповідними параметрами.



Рис. 1.1. Рівні властивостей речовини від фундаментальних до пожежонебезпечних

Вихідні умови середовища необхідно віднести до первинного рівня факторів, які визначають зміни у властивостях речовини. Вихідним фактором також є атомарний склад речовини, що формує молярну масу M .

На другому рівні факторів працює спосіб організації атомів у молекулу: типи хімічних зв'язків, структурні особливості молекули, що буде проявлятися у різних

середній довжині молекули $\ell_{\text{сер}}$ та кількості каркасних атомів n_C .

На цей час вважають, що перші два рівня й формують властивості речовини та як поправку враховують міжмолекулярні зв'язки. Але аналіз показав [16, 46], що надмолекулярна будова справляє більш значний вплив на властивості речовини. Тоді керуючими параметрами стають еквівалентна довжина кластеру, його молярна маса та кількість каркасних атомів. Відповідно всі наступні рівні властивостей речовини будуть визначатися саме властивостями кластерів. Але для твердого, рідкого, газоподібного станів та для процесів горіння співвідношення вмісту цих кластерів, їх розмір та просторова будова будуть різними.

Четвертим рівнем прийнято властивості, пов'язані з фазовими переходами, енергетичним станом молекул, протіканням хімічних реакцій, а також параметри фізичного стану речовини.

Тобто на цьому рівні виникають вже параметри пожежної небезпеки, але ті з них, які проявляють себе як проміжні з фундаментальними властивостями речовини. Для твердих вуглецевих матеріалів самоприскорення реакції конденсованого стану починається за температури тління, для газових повітряних сумішей – за температури самоспалахування. При цьому будь-яку горючу систему можна запалити, якщо енергія високотемпературного джерела є більшою за мінімальну енергію запалювання даної речовини. Також на цьому рівні враховано те, що для газових повітряних сумішей горіння може виникнути лише у певному діапазоні концентрацій – від нижньої до верхньої концентраційної межі поширення полум'я.

Шостий рівень складають параметри, які утворюються внаслідок наявності певного ланцюга групування властивостей речовини попередніх рівнів. Так, температурні межі поширення полум'я (ТМПП) та температура спалаху формуються у вигляді певних значень внаслідок наступного ланцюга факторів: атомарний склад – молярна маса молекули – наявність певних хімічних зв'язків – наявність певної структури молекули – наявність надмолекулярної будови у вигляді певної структури кластерів – співвідношення кластерів та молекул у рідині за даної температури – теплота утворення молекул – теплота випаровування – початкові умови – тиск насиченої пари – концентрація пари – властивості джерела запалювання – концентраційні межі поширення полум'я – ТМПП

(або температура спалаху). У цьому ланцюгу попередній параметр впливає на можливість визначення наступного. Початкові умови виявилися розташованими у цьому ланцюгу десь посередині, хоча за схемою вони відповідають першому рівню факторів. Оскільки за температури речовини, більшої за критичну, може руйнуватися або надмолекулярна будова, або сама молекула, то і розташування ланки «початкові умови» у логічному ланцюгу буде раніше. А властивості джерела запалювання можна вважати фактором, який локально змінює початкові умови у горючій системі.

1.1.4 Стан розробки методів прогнозування фізико-хімічних властивостей вуглеводнів та їх похідних

Вирішення проблеми наявності системних похибок у розрахункових методиках прогнозування параметрів пожежної небезпеки передбачає проведення порівняльного аналізу різних фізико-хімічних властивостей речовини в одному гомологічному ряду та у співвідношенні з іншим класом вуглеводнів. Базовим класом органічних речовин можна вважати алкани, широко дослідженим класом оксигенвмісних похідних є спирти.

Виділяють рівні властивостей речовини та середовища, які послідовно визначають формування наступного рівня, починаючи з атомарного (розділ 1.1.3). Наприклад, на значення $t_{\text{сп}}$ буде впливати наступний ланцюг факторів: вміст атомів – молярна маса – тип та кількість хімічних зв'язків – будова молекули – вміст кластерів та окремих молекул – теплота утворення речовини – теплота випаровування – початкові умови – тиск насиченої пари – концентрація пари – параметри джерела запалювання – нижня концентраційна межа поширення полум'я (нижня КМПП) – теплофізичні параметри повітряної суміші – температура спалаху [20]. Така послідовність означає, що будь-який з попередніх параметрів може бути використаний для прогнозування $t_{\text{сп}}$ в індивідуальному вигляді або у сукупності з іншим параметром. Причому певний з цих рівнів може бути відносно фактичної залежності зміни певного параметра у гомологічному ряду модулюючим для відбиття у розрахунковій методиці різних видів нелінійних особливостей: коливальних, ступінчастих, пульсаційних.

Базовим класом органічних речовин є алкани, широко дослідженими – із вмістом кисню є спирти. Дослідженню підлягають фізичні, хімічні та пожежонебезпечні

властивості алканів та спиртів нормальної будови із кількістю атомів карбону до 20, бо в цих межах наявні найповніші дані щодо означених класів речовин у довідкових системах [65, 66]. Таким чином, добірка досліджуваних речовин склала 40 сполук. Найбільш простим способом співставлення залежностей є графічний. Проведено співставлення фізико-хімічних властивостей н-alkanів та н-спиртів, профіль (лінійний чи експоненційний), амплітуда та коливальність цих залежностей, а також пошук механізмів прогнозування відповідних параметрів за загальним розрахунковим принципом.

Тому в якості відповідного принципу моделювання надмолекулярної будови речовини прийнято опис параметра, який демонструє найбільшу коливальність. За таким принципом описано зміну $t_{пл}$ у декількох гомологічних рядах вуглеводнів [20, 23, 25]. Сполучення у кластері не за кінцевим карбоном молекули вуглеводню скорочує найдовший карбоновий ланцюг кластеру, відповідно $t_{пл}$ меншає. Тобто бокові ланки від найдовшого ланцюга кластеру у його довжині не враховуються. За умови збільшення координаційного числа кластеру (кількості мономерів) зростає довжина кластеру та $t_{пл}$. Для моделювання скороченого ланцюга прийнято обмеження: точка кластеризації не може пересуватись більше, ніж до половини ланцюга. Тоді необхідність більшого скорочення ланцюга для опису певної залежності можливо досягти врахуванням перегину, глобулізації або інших конформних змін молекули, які можуть вплинути на її еквівалентну довжину. Таким чином, кластер складається з двох або більше мономерів. За умови кластеризації кінцевими групами молекул нормальної будови – довжина кластеру $n_{Секв}$ визначається множенням кількості каркасних атомів молекули (довжина молекули n_C) на координаційне число K ; у разі кластеризації не за кінцевим карбоном для кластеру лінійної будови (не циклічної) довжина мономера множиться на K та віднімаються довжини ланок, які стали боковими відносно ланцюга кластеру $(K - 1)n_{Сбок}$.

Для аналізу і врахування кластерної будови у даній роботі розроблено показник з урахуванням довжини та молярної маси кластеру [16], на підставі якого створено універсальну формулу (2.24) з прогнозування $t_{пл}$ вуглеводнів (розділ 2). Ця формула у зворотному порядку аналізу допомагає у моделюванні кластерної будови певного вуглеводню. Добирається надмолекулярна будова, яка для кластеру з даним координаційним числом та M формує таку довжину кластеру, яка відповідає $t_{пл}$.

Досліджено зміну наступних параметрів фізичних властивостей н-алканів та н-спиртів (за даними PubChem та NIST [65, 66]): температури плавлення $t_{пл}$, кипіння $t_{кип}$, спалаху $t_{сп}$, самоспалахування $t_{сс}$, густина ρ , розчинність у воді γ , в'язкість ν , поверхневий натяг σ , теплота випаровування $H_{вип}$. Ці параметри було порівняно за абсолютним значенням, після чого було проведено найпростіше масштабування одного з параметрів у якості поправки до загальної формули. Надалі для опису аномалій залежності розглядалися можливі молекулярні й надмолекулярні ефекти. Показником, недоступним для візуального аналізу графічної залежності, є розчинність, яка змінюється на 7 порядків (не враховуючи необмеженої розчинності перших трьох спиртів); тому γ аналізували у вигляді функції: $f(\gamma)=6\gamma^{0,1}$.

Відомо багато моделей для математичного опису теплоти випаровування $H_{вип}$ вуглеводнів [20, 79, 80]. Існують окремі формули для н-алканів та н-спиртів на підставі довжини карбонового ланцюга молекули: для 35 н-алканів, починаючи з пентану для стандартних умов $H_{вип} = 5684,27 + 5295,41n_c - 17,2732T_{кип}$ [71] та для н-спиртів – $H_{вип}=37,3+4,75(n_c-1)$, кДж/моль [20]. Але ці формули вузько спеціалізовані та не відбивають деяких аномалій, наприклад, відхилення від лінійності залежності для довгих спиртів із $n_c > 13$ [20]. Відмічено, що $H_{вип}$ корелює з $t_{кип}$: для н-алканів із $R = 0,979$, для н-спиртів із $R = 0,997$. Краща кореляція для спиртів пояснюється тим, що для них і $H_{вип}$, і $t_{кип}$ мають характер, близький до лінійного із синхронними коливаннями. Для н-алканів $H_{вип}$ та $t_{кип}$ не мають суттєвих коливальностей, але якщо для $H_{вип}$ залежність є майже лінійною, то для $t_{кип}$ – близькою до експоненційної. Тим не менш, цей взаємозв'язок широко використовується у розрахункових методиках, але потребує окремих підходів для полярних та неполярних рідин, найкращою альтернативою вважають метод на підставі розширеної адитивності зв'язку Лейдлера (враховує полярність розчинника) [80]. У даній роботі проведено вдосконалення існуючих розрахункових методик та розроблено універсальну більш складну формулу з використанням додаткових коефіцієнтів для прогнозування $H_{вип}$ різних гомологічних класів [20]. Завдяки опору на $t_{кип}$ даний метод розрахунку частково апроксимує деякі коливальності $H_{вип}$, але не виявляє їх причину.

Наразі для моделювання рідин та прогнозування широкої номенклатури їх параметрів застосовується статистична асоціативна теорія рідин на базі

грубозернистої моделі молекул [72–77]. Вона описує молекулу як сукупність твердих кульок, які замінюють собою декілька каркасних атомів вуглеводню по 2–4 штуки [72, 73] або функціональну групу [72, 74, 75]. Утвореними наборами кульок заповнюють певну матрицю. Модель дозволяє прогнозувати такі параметри речовини як густина, теплота випаровування, поверхневий натяг, енергія сольватації, коефіцієнт внутрішньої дифузії для спиртів [72], алканів [73] та навіть полімерних сполук [77]. Але дана методика має ряд недоліків. Так, добір груп атомів у кульки відбувається у «ручному» режимі, а отримані результати не відбивають фактичної коливальності певних параметрів. Так, окрема наукова робота присвячена аналогічному моделюванню октакозану з $n_C=28$ [74]. Дана методика внаслідок дискретності опису не працює для коротких молекул: для спиртів розроблені моделі, починаючи з етанолу, для алканів – з пентану. За рахунок групування атомів у «кульки» дана методика опосередковано враховує ефекти перерозподілу електронної щільності у молекулі та частково – міжмолекулярну взаємодію, але це не модулює особливостей, пов'язаних з чергуванням кластерної будови у гомологічних рядах. Наприклад – для опису зменшеної густини «довгих» спиртів.

Для твердого стану речовини говорять про аморфну і кристалічну будову. Дослідження показали, що значення температур плавлення $t_{пл}$ корелюють не з молекулярною будовою, а переважно, з димерною або іншою надмолекулярною будовою з чітким координаційним числом (наприклад, кластер золота має $t_{пл}$, яка збігається з $t_{пл}$ кускового золота, починаючи з кількості атомів у кластері – 1000 [81]). Причому зміна кристалічної будови речовини часто відбувається за дещо більшої температури, ніж $t_{пл}$ [67]. Рідкий стан являє собою суміш кластерів та окремих молекул [68], зі збільшенням температури рідини змінюється співвідношення між ними. Для деяких речовин (мурашина кислота) відоме випаровування у вигляді стабільних димерів [69]. Виявлення та аналіз осциляційності залежностей властивостей речовини показує зміни кластерної будови [16], оскільки мономолекулярний стан це явище не пояснює.

Газоподібному стану в більшості випадків властивий мономолекулярний стан речовини. Але для процесів горіння встановлено, що температура самоспалахування t_{cc} сумішей органічних рідин (розчинників) поводить себе як характерні температури

азеотропних розчинів, тобто може бути більшою або меншою, ніж у компонентів [12]. У даній роботі це явище пояснено утворенням надмолекулярної будови із кластеризацією; за співвідношенням мольних часток компонентів координаційне число для різних розчинників коливається в межах 20–50. Тобто азеотроп за певними властивостями поводить себе як нова хімічна сполука, що визначається утворенням нетипового кластеру. Наявність кластерів, тим більше великих, для газоподібного стану можна пояснити тим, що однією зі стадій полум'яного горіння та самозаймання вугілля є утворення нестійких органічних пероксидів [55, 70]. Тому врахування кластерної будови речовини дозволяє прогнозувати як $t_{пл}$ [16], так і процеси горіння [25].

У даній роботі проведено оцінку такої найменшої надмолекулярної структури, яка водночас буде визначати максимальну пропорцію розчинності [20]. Модель передбачає координаційне число розчиненої речовини від 1 до 17 та кількість асоційованих молекул води за принципом: 4 бічних молекули води біля кожного карбону молекули вуглеводню та додатково ще 2 молекули на кінцевих групах, а також між молекулами вуглеводню у кластері. Причому виявилось, що молекули метанолу, етанолу, пропанолу не поєднуються у кластер, а асоціюються з водою кожна окремо. Але за моделлю «розчин спирту у воді» для цих сполук існує максимальна розчинність. Тоді за більших концентрацій спирту розчин повинен відійти від міцелоподібної структури. Але зазначена модель не підходить для індивідуальних рідин.

Сучасний стан досліджень щодо моделювання рідкого стану речовин, з метою прогнозування їх властивостей, демонструє або апроксимаційний підхід, або намагання вийти на «силові поля» надмолекулярної будови. Обидва підходи мають брак точності [55, 72] внаслідок того, що не відслідковують причин, а тому не залучають механізмів урахування відхилень від плавної залежності для фізико-хімічних параметрів речовини в гомологічних рядах. Наразі розвивається методика моделювання кластерної будови речовини з використанням у якості модулюючого параметра еквівалентної довжини кластеру. Але ця методика поки не має чітких механізмів для прогнозування параметрів, для яких немає експериментальних даних, хоча володіє механізмами для опису профілю відповідних залежностей з урахуванням аномалій.

Таким чином, потребує вирішення наукова проблема розробки дієвих

механізмів моделювання та математичного опису найменших надмолекулярних структур для прогнозування параметрів органічних речовин, у тому числі тих, що описують пожежовибухонебезпечність. Вирішення даної проблеми передбачає встановлення відхилень від плавної зміни параметрів фізико-хімічних властивостей у гомологічних рядах вуглеводнів та встановлення відповідностей до них у вигляді конформної зміни молекули та зміни у схемі організації надмолекулярної будови з визначенням параметра, який такі зміни відбиває. В якості паралельного шляху необхідно відзначити можливість пошуку властивостей, які мають однаковий характер відхилень від головної тенденції залежності, що дозволить встановити між ними пропорційність із високим ступенем кореляції.

1.2 Стан розробки методик прогнозування параметрів виникнення горіння

Виникнення пожежі у будь-якому разі починається зі стадії виникнення горіння взагалі. Виникнення горіння передбачає збіг комплексу факторів, що можна узагальнити двома складовими: формування горючого середовища та утворення умов для його запалювання (джерел запалювання або умов для накопичення тепла екзотермічних процесів). Відзначають, що горіння виникне за умови більшого тепловиділення у горючій системі, ніж є тепловтрати у навколишнє середовище. Розвиток явища горіння пояснюють протіканням ланцюгових реакцій утворенням на проміжних етапах пероксидних сполук та вільних радикалів [55, 82]. Тому антидетонаційні присадки до моторних палив розроблено за механізмами зв'язування пероксидних сполук [83]. Усі ці складові компонується у значеннях певних параметрів пожежної безпеки. Для забезпечення пожежної безпеки ці параметри потребують дослідного або розрахункового визначення. З огляду на велику кількість факторів, що впливають, прогнозування цих параметрів є складною задачею. При цьому можливі два головних підходи: теоретичний – на підставі використання понятійного апарату відповідних теорій та опосередкований – апроксимаційний. Обидва підходи мають свої обмеження внаслідок певної недосконалості обраних моделей. У практичних розрахунках переважає другий підхід, оскільки використовує прості математичні залежності та допустимий рівень похибок. Але за більш докладного аналізу виявляється, що у багатьох випадках похибки розрахунків

виявляються значними. Тому актуальною та ключовою залишається задача розробки нових підходів до прогнозування параметрів виникнення горіння. При цьому не можна сказати, що існує певний напрямок, на якому ця проблема достатньою мірою вирішена.

1.2.1 Встановлення відповідності родових понять щодо видів виникнення горіння

На сьогодні склалася ситуація, за якої в українському науковому просторі для позначення певних видів самовільного виникнення горіння користуються різною термінологією. Розбіжність у термінології визначається як різноманітністю процесів виникнення горіння, так і різноманітністю шляхів формування нових україномовних понять. Таке становище викликає непорозуміння між фахівцями під час дослідження відповідних питань. У той же час, поглиблений аналіз суті явищ вимушеного запалювання та самовільного виникнення горіння показує можливість та необхідність загальної зміни термінології у даному питанні.

Виникнення горіння може відбуватись самовільним шляхом або внаслідок дії певного джерела запалювання з достатніми температурою та енергією. Самовільне запалювання має два види: за вихідними теоретичними положеннями різниця між ними полягає у тому, що у першому випадку запалюється уся повітряна суміш водночас у гомогенному або квазігомогенному режимі (тепловий вибух), а у другому – запалювання відбувається у незначному осередку самонагрівання у скупченні твердого матеріалу або по його зовнішній реакційній поверхні внаслідок гетерогенних процесів, але інша частина горючої речовини залишається холодною.

У ДСТУ «Терміни та визначення» різних років [84, 85] не чітко сформульовані ознаки видів виникнення горіння, що призвело до можливості використання різної термінології в українській науковій літературі для позначення однакових процесів. Більш того, не чітко встановлено міжмовне співвідношення родових понять, що загострює проблему. Це можна пояснити недосконалістю термінологічного апарату в означеній області взагалі, що потребує впорядкування. Якщо максимально узагальнити, то існує лише два види впливу на горючу речовину, що можуть призвести до виникнення горіння, – запалювання внаслідок дії безумовного джерела запалювання

та самовільне виникнення горіння без дії безумовного джерела запалювання.

За ДСТУ 2272-2006 [84], який наразі діє, розрізняють види самовільного виникнення горіння: «самозагоряння – загоряння внаслідок самонагрівання», «самозаймання – займання внаслідок самонагрівання». Такі визначення не дають розуміння щодо означених явищ. Деяке розуміння можна отримати з аналізу споріднених понять у цьому ж ДСТУ: «займання» – виникнення полум'яного горіння, «загоряння» – виникнення горіння, «запалювання» – ініціювання горіння. Тобто поняття «загоряння» є найбільш широким і принципово не відрізняє «самозагоряння» від «самозаймання», передбачаючи останній як частину попереднього. Для виникнення горіння під дією джерела запалювання термінології не встановлено (запалювання як ініціювання горіння може відбуватись шляхом різних видів виникнення горіння). Можна звернутись до різномовного співвідношення родових понять за даним ДСТУ: «самозагоряння – самовозгорание (куп твердых матеріалів) – self-ignition (будь-який процес самовільного виникнення горіння)»; «самозаймання – самовоспламенение – (не наведено)». Аналіз показує, що походження даних україномовних термінів є прямим перекладом російських, але не зовсім відповідає процесам, які описано за допомогою даних понять.

ДСТУ 2272-1993 [85] надає іншу термінологію, проте визначення видів виникнення горіння теж є не зовсім зрозумілими: самозаймання – початок горіння без впливу джерела запалювання, самоспалахування – самозаймання, що супроводжується появою полум'я. Тобто прийнято, що «самоспалахування» є випадком «самозаймання». При цьому запропоновано наступне співвідношення родових понять між різними мовами: «самозаймання – самовозгорание – endogenous autoignition»; «самоспалахування – самовоспламенение – autoignition». Виникнення горіння внаслідок дії джерела запалювання за даним ДСТУ позначали терміном «загоряння». Можна також відмітити, що поняття «самоспалахування» зараз не має конфліктів у вживаній термінології.

Поняття «самозагоряння» в українському науковому просторі не закріпилося за певним видом виникнення горіння. Так, більш сучасні ДСТУ з даної тематики – ДСТУ 8828:2019 (Пожежна безпека) [86] та ДСТУ 8829:2019 (Номенклатура показників) [64] не змогли адекватно керуватися ДСТУ 2272-2006 під час використання відповідної термінології: «самозаймань» називають як самовільне запалювання горючої

повітряної суміші від нагрітої стінки, так і самовільне запалювання куп твердих матеріалів під час зберігання за звичайних умов.

Можна докладніше розглянути ланцюг родових споріднених понять. За ДСТУ 2272-2006: займання – воспламенение – lightion, загоряння – возгорание – без англомовного визначення, запалювання – без визначення – ignition. Але «lightion» як «запалювання» частіше використовують у побутовому та навіть переносному сенсі, а у наукових статтях не зустрічається. А поняття «ignition» – дійсно використовують у наукових статтях на позначення процесів запалювання джерелом запалювання [87]. За ДСТУ 2272-1993: займання – загорание – ignition, загоряння – возгорание – indition, запалювання – не описано, спалахування – воспламенение – inflammation. Але «indition» – це помилкове поняття, «inflammation» – це мікробне запалення, а не запалювання або спалахування (можливо – технічна помилка набору тексту, бо «inflammability» – це «займистість»), «endogenous autoignition» – таке словосполучення у закордонних виданнях не використовується, мабуть тому, що «ендогенний» – це внутрішнього походження, а «auto» – «самовільний». Тобто будь-яке самовільне виникнення горіння (повітряної системи у кінетичному режимі або купи твердого матеріалу в дифузійному режимі) є ендогенного походження.

Якщо проаналізувати термінологію англомовних видань стосовно виникнення горіння, то поняття «self-ignition» зустрічається як для самовільного загоряння твердих речовин [88], так і для пари рідин [89], тобто виглядає як узагальнене поняття самовільного виникнення горіння. Для самовільного виникнення горіння горючих повітряних сумішей у закордонних виданнях частіше використовують поняття «auto-ignition» [66, 90]. Для самовільного загоряння твердих речовин часто застосовують поняття «spontaneous combustion» [91], процес самовільного виникнення горіння скупчення вугілля описують і як «spontaneous combustion», і як «self-ignition» [92]. У сенсі «auto-ignition» часто використовують «spontaneous ignition» [82, 93].

Частина науковців продовжує позначати явища самовільного виникнення горіння поняттями, введеними у ДСТУ 2272-1993 [85] з таким тлумаченням: «самоспалахування» – виникнення горіння у всій повітряній горючій суміші одночасно та «самозаймання» – виникнення горіння в осередку в скупченні твердої речовини під впливом внутрішніх

екзотермічних процесів [55, 94]. Це зумовлено спробою характеризувати за їх допомогою суттєво відмінні фізико-хімічні процеси, що протікають під час самовільного виникнення горіння. Так, поняття «самоспалахування» описує виникнення горіння всієї сіміші у кінетичному режимі як самовільний спалах, хлопок або вибух. Поняття «спалах» передбачає саме кінетичне горіння без різкого збільшення тиску продуктів реакції. У ДСТУ 2272-2006 [84] таке виникнення горіння характеризують як «самозаймання». Але можна згадати, що «температура займання» – це температура конденсованої речовини, за якої після дії на пароповітряну суміш джерела запалювання виникає стійке полум'яне горіння по поверхні речовини. Тобто поняттям «займання» частіше позначають охоплення полум'ям поверхні. Тому поняття «самозаймання» повніше характеризує саме самовільне полум'яне загоряння конденсованих горючих систем, а не газо-, паро- та пилоповітряних систем. Повертаючись до термінології ДСТУ 2272-1993 [85], то поняття «самозаймання» описує виникнення горіння конденсованої горючої речовини, що має гетерогенний контакт з окисником та займається у вигляді полум'яного чи безполум'яного горіння в осередку акумуляції тепла. Тобто поняття «самозаймання» також не повною мірою описує процеси, що відбуваються під час самонагрівання у скупченні твердої речовини (під час теплового самозаймання першим етапом накопичення тепла є гомогенний контакт газоподібних продуктів розкладання горючої речовини з киснем повітря), тому потребує уточнення.

Можна запропонувати варіант нової класифікації видів виникнення горіння за змістом процесів, що спостерігаються. Оскільки виникнення горіння може статися під дією джерела запалювання та самовільно без нього, можна сформулювати два його види: вимушене запалювання – ініціювання горіння джерелом запалювання з достатніми температурою та потужністю, самозапалювання – самовільне ініціювання горіння певними процесами всередині горючої системи. Ускладнення поняття «запалювання» словом «вимушене» потрібно, щоб лексему «запалювання» можна було вільно використовувати під час опису виникнення горіння. Самозапалювання (самовільне запалювання) можна поділити на: самоспалахування – самовільне виникнення горіння у всій горючій повітряній системі; самозагоряння – самовільне утворення у твердій речовині розжареного осередку, здатного до запалювання цієї

системи. Тоді самозагоряння можна поділити на: самозаймання – наслідок самозагоряння з виникненням полум'яного горіння; саможевріння – наслідок самозагоряння без полум'яного горіння. Відповідно можна сформулювати міжмовне співвідношення родових понять: «самозапалювання – самозажигание – self-ignition», «самоспалахування – самовоспламенение – autoignition», «самозаймання – самовозгорание – spontaneous combustion». Для «самозагоряння» та «саможевріння» в англomовній літературі індивідуальних аналогів не встановлено.

Якщо спиратись на англomовну термінологію, то можна розглянути наступну відповідність родових понять стосовно виникнення горіння: «ендогенне запалювання – self-ignition» (як узагальнене поняття щодо самовільного запалювання горючих систем), «самозапалювання – autoignition» (або «спонтанне запалювання – spontaneous ignition» – як займання горючої повітряної суміші від не дуже гарячої стінки), «самозагоряння (або спонтанне загоряння) – spontaneous combustion» (як самовільне загоряння твердої речовини або її скупчення), «запалювання – ignition» (внаслідок дії потужного та гарячого джерела запалювання на будь-яку горючу систему). Якщо врахувати, що перекладом слова «ignition», крім «запалювання», є «займання», то поняття «самозаймання» не асоціюється зі «spontaneous combustion» для твердих речовин, що було застосовано у старому ДСТУ 2272-1993 та використано у ДСТУ 8828:2019 й ДСТУ 8829:2019. Але з точки зору українського понятійного апарату «самозаймання» погано індивідуалізує і самовільне запалювання повітряної суміші, що також зараз застосовується.

Таким чином, на даний момент стан стандартизованої термінології відносно процесів самовільного виникнення горіння характеризується неузгодженістю з фізико-хімічним підтекстом відповідних процесів та зі світовою англomовною термінологією. У будь-якому разі ДСТУ 2272-2006 потребує оновлення, оскільки термінологія у тексті спирається на російськомовні принципи.

1.2.2 Теоретичні підходи до опису та прогнозування процесів виникнення горіння

Науково-технічний прогрес безперервно розширює номенклатуру речовин та матеріалів, які використовуються з певною технологічною метою. Для них необхідно

визначати пожежовибухонебезпеку. Але розрахунковий шлях потребує вирішення багатьох складних питань, у тому числі наявність міжмолекулярної взаємодії (ММВ), що типові методики не враховують, а використовують параметри окремої молекули. Тим не менш, відповідна надмолекулярна будова є найменшою структурною одиницею речовини, що вимагає проведення досліджень у напрямку прогнозування параметрів пожежної небезпеки з урахуванням таких структур.

У практичних розрахунках, як правило, реалізують апроксимаційні методи, які враховують фізико-хімічні властивості речовини опосередковано. Аналізують склад та будову молекул, фізико-хімічні параметри речовин, матеріальний та енергетичний баланси реакції горючої речовини з окисником, але шляхи розвитку та елементарні акти горіння не розглядають [55, 82]. Для цього складають рівняння реакції, яке відображає стехіометричне співвідношення між горючою речовиною (ГР) та окисником з утворенням продуктів повного згоряння, а для горіння багатой суміші прогнозують утворення продуктів неповного згоряння. Ключовими параметрами такого підходу є стехіометричний коефіцієнт β реакції горіння, кількість та тип продуктів згоряння [55, 82]. Такі розрахунки мають обмежену сферу застосування та значні похибки для багатьох практичних випадків.

Теоретичні підходи є складними і для практичних розрахунків застосовуються не часто. Більш повно узагальнений підхід враховано у межах теплової теорії, яка розглядає баланс між процесами виділення тепла у зоні горіння та його втратами у навколишній простір, а також матеріальний баланс між вихідною горючою системою та продуктами горіння у вигляді диференціальних рівнянь. З цього випливає, що за стехіометричної концентрації (СМК) сама реакція та її тепловиділення відбуваються інтенсивніше та без тепловтрат, що визначає формування найбільшої температури у полум'ї; а відповідно, на нижній та верхній концентраційній межі поширення полум'я (КМПП) тепловиділення є повільним, але ще достатнім для прогріву наступного шару перед полум'ям до запалювання. Таким чином, на нижній та верхній КМПП виконується рівновага між тепловиділенням реакції та тепловтратами у навколишнє середовище з утворенням мінімальної температури горіння. Тому нижню КМПП можна визначити за часткою, яку становить критична об'ємна теплота згоряння

бідної суміші відносно об'ємної теплоти згоряння СМК. Значення КМПП (діапазон вибухонебезпечних концентрацій повітряних сумішей ГР) пов'язане з багатьма факторами: властивостями речовини, температурою, тиском, об'ємом горючої системи, складом горючої суміші та мінімальною енергією запалювання [11].

Ключовою відмінністю горіння є здатність до самоприскорення хімічної реакції та здатність поширюватися на всю горючу суміш [55]. Механізми окиснення під час горіння пояснюють пероксидною теорією О.М. Баха–К. Енглера та теорією ланцюгових реакцій М.М. Семенова. Ці теорії оперують наявністю проміжних стадій під час горіння з утворенням високоактивних пероксидів та вільних радикалів, які стають активними центрами полум'я (АЦП) [95]. Для початку реакції необхідний розрив одного з валентних зв'язків кисню, що підвищує його реакційну здатність, а приєднання до вуглеводню відбувається з утворенням пероксиду або альдегіду [55, 82, 95–97]. Блакитне світіння холодного полум'я дуже багатих сумішей відповідає спектру збудженого формальдегіду [96]. Процеси детонації також пов'язані з проміжним утворенням пероксидів [97, 98].

Найменшою температурою небезпеки запалювання повітряної горючої суміші є температура самоспалахування (t_{cc}), яка є одним з найбільш важливих показників пожежовибухонебезпеки горючих речовин. Потрапляння пари горючих рідин, газів та пилу в повітря створює небезпеку запалювання за не дуже великих температур нагрітих поверхонь (200–400 °С для більшості органічних речовин). Однак для її розрахунку та врахування різних гомологічних класів не існує простої комплексної методики, оскільки вона має нелінійність внаслідок накладання декількох факторів впливу. Це свідчить про відсутність чіткого фізико-хімічного розуміння відповідних процесів та базису для здійснення практичних розрахунків. Тим не менш, контакт горючих повітряних сумішей з нагрітими поверхнями є поширеною причиною виникнення пожеж. Тому одним з актуальних напрямів досліджень є вдосконалення методики розрахунку t_{cc} з більш чітким врахуванням механізмів виникнення горіння.

Тим не менш, важливо також знати причини різної поведінки речовин за певних умов, тобто актуальною є необхідність використання відповідних розрахункових методик, що створить можливість прогнозувати їх пожежну небезпеку. У більшості випадків методики розрахунку параметрів пожежної небезпеки, у тому числі й t_{cc} ,

використовують формули, які не мають ні фізичного, ні хімічного сенсу та є суто апроксимаційними. Також існують розрахункові методики, які ґрунтуються на теоріях окиснення як стадії розвитку процесів горіння, властивостях речовини, але вони виявляються все одно не точними та складними для практичного використання, оскільки не враховують усіх параметрів та їх співвідношення внаслідок неповного бачення фізико-хімічних основ відповідного процесу в комплексі.

Типові методи прогнозування параметрів пожежної небезпеки спираються на стехіометричний коефіцієнт реакції горіння (але він має однакове значення для ізомерів та сполук з однаковою брутто-формулою), температуру кипіння (але вона поводить себе не ідентично до прогнозованих параметрів), кількість атомів певного типу (але цій умові відповідає декілька сполук), кількість хімічних зв'язків певного типу (але це вимагає визначення для них інкрементів внеску, які не мають прямого фізико-хімічного сенсу), індивідуальних коефіцієнтів для окремих сполук або навіть речовин, а також – на умовну грубодисперсну модель молекул та різні комбінації цих принципів. Таке різноманіття підходів є лише способом опису деякого іншого параметра, який зараз не використовують у методиках прогнозування фізико-хімічних властивостей речовини. Існуючий обсяг наукових досліджень не розглядає ініціювання горіння через утворення пероксидних кластерів, які будуть мати властивості, відмінні від мономолекулярного стану.

Тому перспективними напрямками розвитку методик прогнозування параметрів пожежної небезпеки є, з одного боку, – моделювання можливих надмолекулярних структур у полум'ї, з іншого боку – розвиток апроксимаційних підходів для опосередкованого врахування такої моделі.

1.2.3 Стан розробки методів розрахункового прогнозування самоспалахування

Самоспалахування є поширеною причиною початку пожеж, наприклад: внаслідок прогріву арматури дихального пристрою тепловим випромінюванням на резервуарі поруч із тим, що горить; повторний спалах резервуара після гасіння пожежі від перегрітого вільного борту; вибух внутрішнього простору резервуара внаслідок нагріву стінки самозайманням пірофорних відкладень; суміш фосфору і сірковуглецю після

розлиття на поверхню дає самозаймання фосфору на повітрі, яке викликає самоспалахування пари сірковуглецю; розлив горючої рідини на гарячу поверхню призведе до самоспалахування, якщо після охолодження масою рідини температура поверхні залишиться більшою за температуру самоспалахування (t_{cc}) даної горючої речовини. Перелічене показує, що частіше небезпеку самоспалахування створює використання горючих рідин – як у побуті, так і на виробництві, внаслідок широкої номенклатури речовин. Тому t_{cc} є одним з найбільш важливих показників пожежо-вибухонебезпеки повітряних сумішей горючих речовин у всіх агрегатних станах (для газів, пари рідин, аерозолів рідин та твердих речовин, аерогелів твердих речовин).

Процес самоспалахування може бути першопричиною виникнення горіння на виробництвах у разі аварійного витікання рідини та контакту пароповітряної суміші з нагрітою до критичної температури поверхнею. За такої умови відбувається «вибухоподібне» автокаталітичне самоприскорення хімічних реакцій окиснення внаслідок наявності умов для накопичення тепла. Теплові умови такого процесу є добре науково розробленими та досить легко описуються математично [55, 82, 99]. Для повітряних горючих сумішей існує деяка мінімальна температура, за якої відбувається їх самовільне запалювання (самоспалахування). Для більшості речовин ця температура потрапляє в діапазон 200–500 °C (хоча для деяких – набагато менше; так, сірковуглець має $t_{cc} = 102$ °C; або більше, так аміак має $t_{cc} = 650$ °C). Загальний стан питання у напрямку теорії та прогнозування умов самоспалахування розглянуто у розділі 1.2.7. Можливість розрахункового визначення відповідних критичних параметрів горючої системи лежить в основі наглядово-профілактичних дій і дозволяє попереджувати виникнення пожеж на підприємствах та у побуті внаслідок самоспалахування. Однак для розрахунку цього показника не існує простої точної комплексної методики.

Сучасні горючі органічні речовини мають у молекулі різноманітні функціональні групи та можуть бути ізомерної або циклічної будови, що робить важким узагальнений підхід до моделювання їх властивостей, у тому числі й пожежонебезпечних. Молекули таких речовин мають властивості, відмінні від аналогічних для молекул нормальної будови або молекул з іншою схемою розташування функціональних груп. Це визначається наявністю ефектів перерозподілу електронної щільності в молекулі різної

сили та спрямованості, що змінює її реакційну спроможність та обумовлює зміну температур, за яких відбувається «вибухоподібне» самоприскорення хімічних реакцій окиснення. Таке явище впливає й на значення температури самоспалахування (t_{cc}). Так, кетони відрізняються від альдегідів місцем розташування карбонільної групи (всередині або наприкінці молекули), і виявляється, що для багатьох кетонів значення t_{cc} є близьким до 400 °C, а для альдегідів із тією самою брутто-формулою – до 200 °C [66]. Можливість адекватного розрахункового визначення відповідних параметрів горючої речовини лежить в основі наглядно-профілактичних дій і дозволяє попередити виникнення надзвичайних ситуацій на підприємствах внаслідок самоспалахування.

Складність прогнозування небезпеки контакту речовин та їх сумішей з нагрітими поверхнями полягає у необхідності врахування особливостей молекулярної будови речовини, гомологічних класів хімічних сполук, типів зв'язків між атомами. Але навіть такий підхід дає значні похибки розрахунку, особливо для повітряних сумішей вуглеводнів різних гомологічних класів. Це викликає необхідність пошуку нових шляхів врахування впливу будови речовини на її властивості, зокрема термічні. Найпростішим шляхом встановлення значень t_{cc} є визначення у лабораторних умовах за стандартних випробувань [64, 94]. Але дані, отримані за таких досліджень, не завжди моделюють небезпеку за контакту з реальними нагрітими поверхнями, тому проводять і повномасштабні випробування на такий контакт для значних пароповітряних хмар у стендових умовах [100].

Існує теоретичний підхід до таких розрахунків, оснований на можливостях математичного апарату, який описує тепловий вибух та межі ланцюгового самоспалахування [55, 82]. Теплова теорія розглядає процес горіння як баланс між виділенням тепла у зоні реакції та його тепловтратами у навколишній простір, ланцюгова теорія – як баланс процесів виникнення та загибелі АЦП. Теорія теплового вибуху враховує дослідний факт, що самоспалахування виникає у точці, від якої горіння поширюється на всю суміш, а також неоднорідність температурного поля у системі. Але така неоднорідність із максимумом температури у центрі буде існувати навіть у нагрітій системі, де не протікає екзотермічна реакція. У розширеній версії цієї теорії розв'язується задача нестационарності процесу, що пов'язано з витрачанням реагентів за період індукції

під час повільних процесів окиснення (для малих t_{cc} найдовший період індукції досягає десятків секунд). Але вказані теорії не повно описують причину ініціювання горіння в умовний «нульовий» момент. З огляду на це, а також внаслідок складності задіяного математичного апарату, у практичних розрахунках використовують фрагментарні властивості речовини, на підставі яких створюють апроксимаційні залежності.

На цей час розроблено значну кількість методик для прогнозування значень t_{cc} речовин різних гомологічних класів, що свідчить про принципову складність моделювання параметра та недостатню точність розрахунків [82, 101]. Найкращий прогноз досягається за методикою, що описує емпіричну залежність t_{cc} для стандартних умов експерименту від середньої довжини карбонового ланцюга $\ell_{сер}$ у вигляді таблиць. Але дана методика дозволяє прогнозувати t_{cc} обмеженої кількості класів речовин, має дискретні значення $\ell_{сер}$ та не охоплює довгі молекули гомологічних рядів. Таким чином, значна кількість поширених підходів для прогнозування найменшої температури суміші, за якої самоприскорюється реакція окиснення, оснований на визначенні середньої довжини каркасного ланцюга $\ell_{сер}$ та еквівалентної довжини $\ell_{екв}$ її складових з урахуванням внесків функціональних груп [101]. За цією довжиною користуються таблицями або апроксимаційними формулами, побудованими на систематизації даної залежності для алканів. Точність прогнозування t_{cc} залежить від точності визначення довжини молекули. Також проводять розрахунок t_{cc} за гомологічними класами; визначення t_{cc} за таблицями $t_{cc}(\ell_{сер})$ для різних гомологічних класів [64, 101]; розрахунок на основі довжини головного карбонового ланцюга молекули та місця метилової або іншої групи у молекулі [12], які прогнозують t_{cc} органічних речовин нормальної та ізомерної будови з низьким коефіцієнтом кореляції, близьким до 0,9.

Значення t_{cc} встановлюють таблицями, розраховують за $\ell_{сер}$, перераховують t_{cc} алкіл-радикалів на інші гомологічні класи органічних речовин, враховують атомарний склад молекули або внески функціональних груп [55, 82, 102]. Апроксимацію зміни t_{cc} за параметром $\ell_{сер}$ проводять двома залежностями:

$$t_{cc} = 300 + 116\sqrt{5 - \ell_{сер}}, ^\circ\text{C}, \text{ для } \ell_{сер} < 5, \quad (1.1a)$$

$$t_{cc} = 300 - 38\sqrt{\ell_{сер} - 5}, ^\circ\text{C}, \text{ для } \ell_{сер} > 5, \quad (1.1б)$$

де $\ell_{\text{сер}}$ – середня довжина ланцюга молекули; визначають як середнє значення усіх можливих довжин ланцюгів молекули ℓ_i між кінцевими групами; кількість ланцюгів молекули $n_{\text{ланц}}$ встановлюють за принципом комбінаторики:

$$n_{\text{ланц}} = 0,5m(m - 1), \quad (1.2)$$

де m – кількість кінцевих груп у молекулі; ними можуть бути: $-\text{CH}_3$, $=\text{CH}_2$, функціональні групи та цикли; для деяких сполук формула (1.2) напряду не працює.

Для молекул ізомерної будови тоді головним джерелом похибок стає точність методики розрахунку середньої або еквівалентної довжини молекули. Тобто похибки існують як на кінцевій стадії – за розрахунку t_{cc} , так і на стадії розрахунку середньої довжини карбонового ланцюга молекули, оскільки підхід до вирішення цих питань у розглянутих роботах прийнято апроксимаційний, без глибокого аналізу причин зміни t_{cc} зі зміною середньої довжини молекули, що і призводить до похибок у багатьох граничних випадках.

У пожежотехнічних розрахунках розгалуження ізомерних молекул враховують показником її середньої довжини $\ell_{\text{сер}}$, спираючись на кількість кінцевих груп. Більш розгалужена молекула має більшу кількість варіантів карбонових ланцюгів між кінцевими групами зі зменшеною довжиною; тому її $\ell_{\text{сер}}$ є меншою, а t_{cc} – більшою. Існує критична середня довжина молекули, за якої спостерігається перегин залежності $t_{\text{cc}}(\ell_{\text{сер}}) \in \ell_{\text{сер}} = 5$; за більших та менших довжин використовують різні апроксимаційні залежності (1.1а) та (1.1б). Формування $\ell_{\text{сер}}$ молекули пов'язують зі зміною кількості ступенів свободи. Для алканів означений метод розрахунку виявляється точним способом прогнозування t_{cc} , оскільки в них спостерігається тільки індуктивний ефект. Точність такого розрахунку падає після $\ell_{\text{сер}}=10\div12$, оскільки найменшу t_{cc} має додекан – 202 °С. Надалі t_{cc} алканів зростає і для гексадекану досягає 227 °С. Це можна пояснити появою в середині карбонового ланцюга молекули області, що не має впливу індукційного ефекту кінцевих груп (з точки зору кластерної теорії – лінійний кластер має більшу довжину та легше глобулізується).

Для алкан-похідних t_{cc} можна розрахувати шляхом попереднього визначення $\ell_{\text{сер}}$

[101], у значенні якої певним чином враховано еквівалентні довжини функціональних груп, з наступним розрахунком за формулами (1.1) або за таблицями для *n*-алканів. Якщо функціональна група або цикл розташовані в середині ланцюга, їх вважають і кінцевою, і проміжною ланкою. Довжину ланцюга молекули ℓ_i розраховують як суму числа атомів карбону в даному ланцюгу m_{C_i} та еквівалентних довжин функціональних груп і циклів: $\ell_i = m_{C_i} + \sum \ell_e$. Якщо до молекули приєднано декілька функціональних груп, довжина кожної зменшується у відповідну кількість разів. Так, $\ell_{\text{екв}}$ групи -COO- визначають методами: для групи -O- у простих ефірах $\ell_e = 16,5 - 1,0m_c$, у складних ефірах $\ell_e = 10,0 - 0,5m_c$, інші сполуки $\ell_e = 3,5$; для групи -CO- $\ell_e = 1,2 - 0,4m_c$, для групи -COO- $\ell_e=1$, де m_c – кількість атомів карбону в молекулі. Для ароматичних сполук спираються на залежності для алканів або на спеціальну таблицю: у першому випадку довжину бензенового кільця приймають за «1», у другому – за «-1». Але якщо функціональні групи розташовані в орта-положенні (на сусідніх кутах бензенового кільця, то бензенове кільце до розрахунку не беруть, а за звичайною методикою враховують атоми карбону, які увійшли до загального ланцюга). Для *n*-спиртів, бензенових вуглеводнів, як і для *n*-алканів, існують спеціальні таблиці [101].

Дана методика має недоліки: 1) формули (1.1) погано працюють для розрахунку t_{cc} багатьох класів вуглеводнів або їх окремих представників, наприклад, для кетонів ізомерної та циклічної будови; 2) багатостадійність розрахунку середньої довжини молекули для багатьох класів вуглеводнів; 3) формули дають системну похибку для сполук з $\ell_{\text{сер}} > 10$, рис. 1.2. Тому для деяких класів вуглеводнів розроблені таблиці відповідності середньої довжини молекули до t_{cc} . Так, формули (1.1) забезпечують для $t_{cc}(\ell_{\text{сер}})$ *n*-алканів $R=0,966$, а таблиці у діапазоні описаних даних $\ell_{\text{сер}}=3-15-0,999$, але за $\ell_{\text{сер}} > 10$ t_{cc} вуглеводнів збільшуються, що таблиці не відображають.

Формули (1.1) описують фактичну залежність $t_{cc}(\ell_{\text{сер}})$ *n*-алканів [66, 82] без значних похибок лише на частині розглянутого діапазону $n=1-20$ (рис. 1.2); табличні дані дають точнішу апроксимацію [101]. Також на рис. 1.2 наведено довідкові значення t_{cc} для 2-метилалканів відносно розрахованих значень $\ell_{\text{сер}}$ за стандартною методикою [101]: для 2-метилпропану, 2-метилбутану, 2-метилпентану – виникає ряд значень 3,0, 3,67, 4,33 тощо. Дані для t_{cc} 2-метилалканів потрапляють до області наведених залежностей

для н-алканів із деякою похибкою: кореляція між розрахованою залежністю та довідковими даними для н-алканів [66, 82] становить $R = 0,977$; для 2-метилалканів – складала $R = 0,957$. Навіть для н-алканів, які не потребують розрахунку $l_{\text{сер}}$, існує похибка визначення t_{cc} . А для найпростіших сполук ізомерної будови, які потребують такого розрахунку, похибка значно зростає. Головна складова цієї похибки – 2-метилпентан ($l_{\text{сер}}=4,33$), який дав прогин графіка раніше за очікувану залежність (306 °C – проти 365 °C за апроксимацією довідкових даних для н-алканів та 392 °C за таблицею).

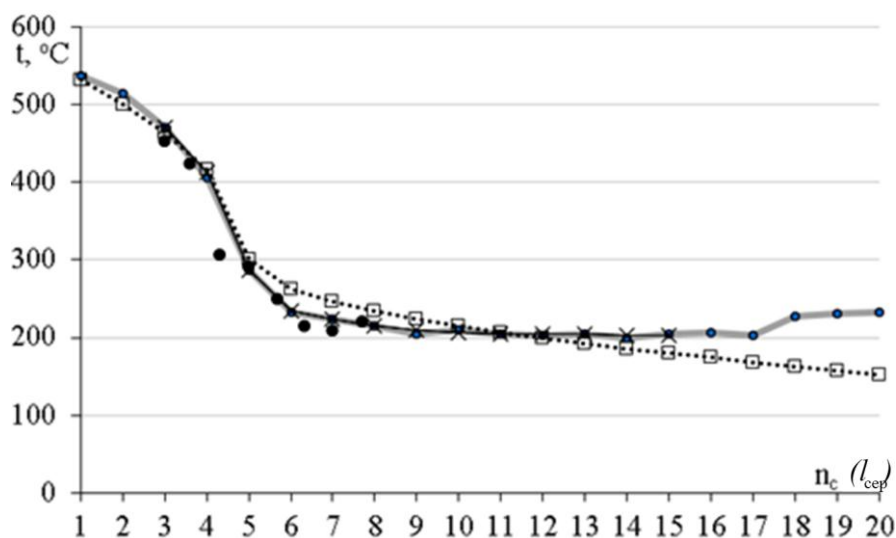


Рис. 1.2. Значення температур самоспалахування н-алканів: —●— за довідковими даними [66]; □— за стандартним розрахунком; ×— за таблицями [101]; ●— 2-метилалкани [66]

Наступним стандартним методом є шлях виділення зі структури алкан-похідної молекули частини, яка є алкіл-радикалом. Тоді для цього алкіл-радикалу за стандартною методикою для н-алканів визначають t_{cc} , значення якої використовують в апроксимаційній формулі для перерахунку за відповідними константами [101] на певні гомологічні класи речовин обмеженої кількості (4 гомологічні класи):

$$t_{\text{cc}} = a \cdot t_{\text{cc}}^{\text{алк}} + b, ^\circ\text{C}. \quad (1.3)$$

Складні ефіри мають два алкіл-радикали: у кислотному та спиртовому залишку. Частіше для розрахунку $l_{\text{сер}}$ беруть середню довжину алкан-радикалу спиртового залишку, а розрахунок ведуть за константами для форміатів, ацетатів, пропіонатів за кислотним залишком. Але існує багато ефірів як похідних інших кислот. Тому іноді

пропонують алкан-радикал обирати за більш довгим залишком, що заплутує методику розрахунку.

Недоліками означеної системи розрахунків t_{cc} є збільшення похибок для багатьох сполук ізомерної, циклічної будови, молекул значної довжини, а також складність розрахунку середньої довжини молекул алкан-похідних сполук.

Сучасні наукові дослідження механізмів температурного самоприскорення реакцій окиснення обирають хімізм процесу початку реакції під дією нагрівання як основу розрахунків $t_{сер}$ та t_{cc} . Наприклад, враховують тип, положення та довжину замісників, що опосередковано враховує перерозподіл електронної щільності у молекулі у вигляді застосування правила головного карбонового ланцюга [12]. Але при цьому введено ряд розрахункових припущень, які призводять до значних похибок: для *трет*-бутилового спирту t_{cc} становить 470 °C [66], а за даною методикою, що не враховує у карбоновому ланцюгу метилові групи у положенні «1», – 400 °C; алкіл-замісники в іншому положенні збільшують довжину основного карбонового ланцюга молекули: «метил-» – на 0,5, «етил-» – на 1,5, «пропил-» – на 2,5, «бутил-» – на 3,5. Для прогнозування t_{cc} спиртів запропоновано, що першим елементарним актом самоприскорення реакції у спиртоповітряній суміші є не реакція окиснення, а дегідратація спирту [12], рис. 1.3.

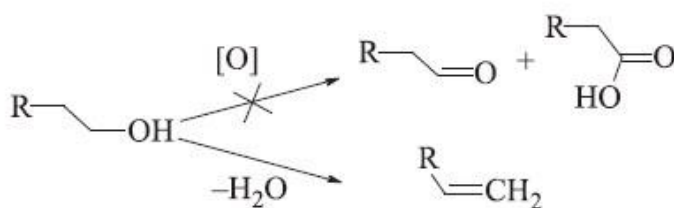


Рис. 1.3. Можливі шляхи ініціювання самоспалахування

За таких умов самоспалахуванню підлягає вже молекула алкану, похідною якого є молекула спирту. Але за такої схеми автори не враховують ефект флегматизації суміші пірогенетичною вологою, який має спостерігатись за описаної схеми реакції.

В роботі [103] проаналізовано внески функціональних груп із вмістом атомів нітрогену на адекватність розрахунку t_{cc} молекул складної будови на основі бази даних з 54 сполук (для 9 сполук за даною методикою додатково застосовано індивідуальні коефіцієнти), але при цьому досягнуто лише часткових успіхів. Також

застосовують розрахунки на підставі поліному, який враховує не лише кількість атомів карбону та функціональних груп, а й гідрогену з досягненням задовільної збіжності розрахунку [104]. Але усі означені методики не враховують механізмів ініціювання горіння, які можуть спостерігатися під час самоспалахування. Незалежна перевірка цих та інших методик розрахунку на прикладі масиву з 875 органічних сполук показала R^2 не більше, ніж 0,83 із середнім відхиленням 37,8 °C [105].

Для широкої номенклатури речовин застосовують загальний підхід Марреро-Гані з аналізом внесків функціональних груп, який підходить і для прогнозування параметрів небезпеки речовин, у тому числі й для t_{cc} [12, 106]. Цей метод є загальним підходом з використанням адитивно-кореляційної схеми врахування інкрементів адитивних внесків функціональних груп з метою визначення фізико-хімічних властивостей в гомологічних рядах та має три рівня деталізації [107]: базовий – прості групи органічних сполук нормальної будови; другий – враховує ізомеризацію молекул із кількістю атомів карбону 3–6; третій – враховує будову більш складних сполук із кількістю атомів карбону 7–60, гетероциклів та ациклічних речовин.

Дослідниками розроблено універсальну формулу для прогнозування t_{cc} вуглеводнів на підставі атомарного складу вуглеводню та системи внесків функціональних груп, які відрізняють будову молекули від карбоно-гідрогенової та змінюють сукупність хімічних процесів [102]:

$$T_{cc} = 647 + 33,33N_C + 20,79N_H + 58,2F_{SH} + 81,03F_{BH}, K, \quad (1.4)$$

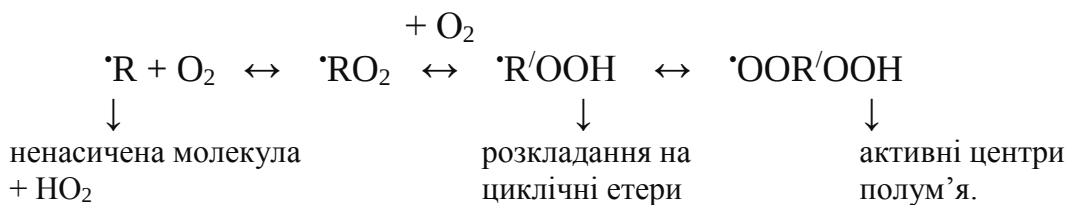
де N_C , N_H – кількість атомів карбону та гідрогену в молекулі; F_{SH} , F_{BH} – параметри будови молекули, пов'язані з розмірами та типом різних функціональних груп.

Відомі комп'ютеризовані методи прогнозування: з використанням нелінійного математичного оптимізаційного методу «Feed Forward Artificial Neural Network» та певного програмного забезпечення, виходячи з банку даних для 1025 органічних речовин виділено 146 структурних груп і здійснено прогнозування t_{cc} з похибкою до 5,4 % [108]. У середовищі «ISIDA» реалізовано метод «Substructural Molecular Fragments» за залежністю $Y = a + \sum a_i N_i + \Gamma$ для розрахунку t_{cc} 265 органічних сполук [109], де Y – пошукова характерна температура; a_i , N_i – параметр структурної групи i типу та їх кількість; a –

параметр незалежних структурних груп; Γ – коефіцієнт, як функція поверхневого натягу. Поверхневий натяг опосередковано враховує сили ММВ, які, на нашу думку, є важливими в момент ініціювання горіння. Дослідниками [110] застосовано гібридний метод із використанням штучних нейронних мереж із додатковою оптимізацією внесків складових молекул для покращення кореляції та прогнозування семи термічних властивостей органічних сполук, у тому числі й для t_{cc} , з використанням 44 структурних елементів молекулярної будови. Тим не менш, точність комп'ютерного прогнозування із застосуванням нейронних мереж теж залежить від адекватності закладеної моделі.

Стосовно використання глибоко теоретичних підходів до опису процесів самоспалахування, то, крім теплової та ланцюгової теорій горіння, існує пероксидна теорія окиснення, яка описує й проміжні етапи процесу горіння [55]. Спектральний аналіз полум'я фіксує відповідні сполуки. Але, скоріше за все, більш інтенсивний пік буде не стільки у сполуки, що утворюється у більшій кількості, скільки у сполуки, яка існує більш тривалий період. Встановлено існування для алканів середньої області температур нагрітої стінки з негативним температурним коефіцієнтом (NTC) для t_{cc} , коли збільшення температури стінки збільшує час індукції перед виникненням горіння (а не зменшує – за прямою логікою). Зазначають, що пероксиди утворюються як на початкових стадіях горіння, в тому числі й за умов самоспалахування [70, 82, 111], так і під час поширення полум'я з формуванням 3 областей з різними механізмами ініціювання горіння.

У роботі [112] враховують моделі низькотемпературного окиснення вуглеводнів для розрахунку t_{cc} сумішей на підставі системи радикальних перетворень з наявністю проміжних пероксидних сполук:



За результатами досліджень у даній роботі визначено параметри самовільного прискорення окиснення окремих газів ряду алканів в індивідуальному вигляді та у сумішах, у тому числі технічних, на підставі чого отримано залежність для характерної температури ініціювання самоспалахування від тиску та мольних часток

компонентів: $AIT = a_0 + a_1\varphi^{0,6}$, де AIT – температура самоспалахування, a_0 та a_1 – функції, що залежать від тиску та мольної частки вмісту компонента φ .

У даній роботі вдосконалено стандартну методику прогнозування t_{cc} , у тому числі для сумішей горючих речовин [12, 55]. Встановлено нові залежності для розрахунку $\ell_{сер}$ та t_{cc} на підставі опосередкованого врахування мезомерного та індукційного ефектів перерозподілу електронної щільності за довжиною молекули та внаслідок наявності певних функціональних груп. Отримано підвищення коефіцієнтів кореляції з довідковими даними для різних алкан-похідних. Підвищення точності та спрощення розрахункового прогнозування t_{cc} оксигенвмісних органічних сполук досягнуто за рахунок розробки узагальнених методик розрахунку еквівалентної довжини молекули $\ell_{екв}$ та t_{cc} [6, 113]. Дана методика дозволяє отримати розрахункові значення t_{cc} для складних і простих етерів, кетонів, альдегідів, спиртів нормальної та ізомерної будови із середнім коефіцієнтом кореляції $R = 0,98$. Розрахунок t_{cc} сумішей горючих рідин проводять у три етапи: на першому визначають середню (або еквівалентну) довжину умовної молекули суміші $\ell_{сер}$ з урахуванням мольних часток компонентів, на другому – розраховують залежність $t_{cc}(\ell_{сер})$ за відомими методиками, наприклад, з використанням формул (1.1а) та (1.1б) [101]: надалі розраховують t_{cc} за частками компонентів. Однак розрахунок за формулами (1.1) часто дає низький коефіцієнт кореляції та значні похибки, наприклад ізомери 2,3-диметилоктан та 4,5-диметилоктан мають однакову $\ell_{сер} = 3,67$, але різну t_{cc} , 225 °C та 290 °C відповідно. Зазначений підхід залишається апроксимаційним та потребує індивідуальних коефіцієнтів для різних гомологічних класів.

В технологічних процесах та у побуті поширено використання технічних сумішей горючих рідин: мастила, оливи, рідкі палива, нафта, розбавлювачі, розчинники та ін. Так, у лакофарбувальній промисловості розчинники штучного та природного походження використовують як екстрагенти та промивні рідини. Штучні розчинники мають у своєму складі рідини різних гомологічних класів (алкани, кетони, спирти, ароматичні сполуки, етери) [114]. Розчинники природного походження отримують шляхом переробки нафти: це сольвент, бензин та уайт-спірит. За умов випаровування технічних сумішей у відкритий простір, наприклад, внаслідок порушення герметичності технологічного обладнання або аварійного розливу рідини, утворюється пароповітряна хмара, яка за

певних температур має небезпеку контакту з нагрітими поверхнями або джерелом запалювання за достатніх концентрацій пари. За умови контакту з розжареною поверхнею параметрами небезпеки є фактична концентрація пари, яку порівнюють із КМПП, та температура поверхні, яку порівнюють із температурою самоприскорення реакції окиснення – температурою самоспалахування (t_{cc}). Останній параметр характеризує найменшу температуру нагрітої поверхні, яка викликає ініціювання та різке збільшення швидкості екзотермічної реакції окиснення шляхом самоприскорення з наступним досягненням режиму горіння. Тому повинен проводитись контроль температури поверхні динамічними сповіщувачами [115], які налаштовують на поріг відповідної характерної температури речовини. Але для розрахунку цього параметра не існує простої методики, яка враховує особливості будови речовин різних гомологічних класів. Ще більш проблемним є прогнозування t_{cc} сумішей горючих рідин.

Виявлено наявність від'ємного або позитивного відхилення t_{cc} для сумішей горючих рідин відносно t_{cc} компонентів [12]. Таке явище спостерігається для багатьох характерних температур для рідкого стану речовини, наприклад, для $t_{пл}$ азеотропних сумішей, які за рахунок ММВ утворюють кластер нестандартно більшого або меншого розміру. Вказаний факт передбачає утворення й у полум'ї надмолекулярних структур за принципом конденсованого стану речовини.

У стендових умовах досліджено кореляції значень t_{cc} для різних рідин та технічних сумішей на повномасштабних експериментах, за якими відбувався контакт пари з нагрітими технологічними поверхнями [100].

Для бінарних повітряних систем – бутанол–ксилол, пропанол–октан – визначено апроксимаційні залежності, за якими результати розрахунку добре співвідносяться з дослідними даними для t_{cc} [90, 116]. Наприклад, t_{cc} системи «бутанол–ксилол» апроксимують поліномом 3-го ступеня з урахуванням мольних часток компонентів у суміші: $T_{CC_{сум}} = 400,58 + 151,89X_1 - 374,56X_1^2 + 372,06X_1^3$.

В якості поправки для розрахунку t_{cc} використовують значення поверхневого натягу [109], який пов'язаний з ММВ. Крім того, оцінено наявність у газовому середовищі під час виникнення горіння хаотичних фрактальних структур [117], що може бути проявом надмолекулярних перегруповань. Для аналізу надмолекулярної

будови у даній роботі досліджено зміни у гомологічних рядах $t_{\text{кип}}$, $t_{\text{пл}}$ [14] (розділ 1.4) та їх кореляцію з t_{cc} ($R=0,82-0,9$). Помічено ступінчастість зміни $t_{\text{пл}}$ і t_{cc} у гомологічних рядах за принципом «парних» та «непарних» молекул, або ступінчастих змін, що найкраще пояснює зміна принципу групування молекул у кластери.

Тому нерозв'язаною частиною проблеми розрахункового прогнозування t_{cc} є врахування процесів на початкових стадіях запалювання або самоспалахування у горючій повітряній суміші, які пов'язані з утворенням пероксидних комплексів. Моделювання цих структур або врахування опосередкованим шляхом дозволить поглибити знання про процеси, що супроводжують самоспалахування, та уточнити методику розрахунку $t_{\text{сер}}$ та t_{cc} .

1.2.4 Стан розробки методів розрахункового прогнозування умов запалювання електричним розрядом

За статистикою основною причиною виникнення пожеж є порушення правил експлуатації електрообладнання, теплогенеруючих установок та необережне поводження з вогнем, що становить близько 90 % з усіх причин виникнення пожеж [55]. Більшість із цих випадків можна кваліфікувати як такі, що виникли внаслідок дії певного джерела запалювання. Запобігання такому шляху виникнення пожеж є однією з найважливіших проблем пожежної безпеки, яка потребує комплексу різнопланових заходів. Якщо взяти до уваги такий напрямок діяльності як «запобігання утворенню джерел запалювання», то чи не найважливішим питанням постає достатність енергії джерела запалювання для ініціювання горіння даної концентрації горючої речовини за певних температурних умов. На сьогодні не існує загальної математичної залежності, яка описує такий взаємозв'язок. Означений стан питання формує наукову проблему, пов'язану з необхідністю проведення відповідних дослідів, аналізу та обробки отриманих даних процесу запалювання.

Тому проблема забезпечення пожежної безпеки виробництва й житлового сектору, аналіз можливих причин виникнення пожеж значною мірою пов'язані з визначенням мінімальних енергій запалювання E_{min} речовин, що обертаються [55, 101, 118]. Значення E_{min} використовують під час розробки заходів для забезпечення

вибухобезпечних умов переробки горючих речовин та електростатичної безпеки технологічних процесів відповідно до вимог [86]. Безпечним вважають електричний розряд, який має енергію меншу, ніж 40 % $E_{\min}$. Для встановлення фактичної пожежної небезпеки джерела запалювання порівнюють його енергію $E_{\text{дз}}$ на момент контакту з горючою речовиною з відповідним значенням $E_{\min}$, наприклад, під час визначення небезпеки розльоту іскор [63, 119], їх падіння [101], виникнення електричного розряду в контакті з горючою системою.

Крім того, проведення судових пожежотехнічних експертиз потребує проведення досліджень щодо обставин початку горіння, з метою встановлення механізму та причини його виникнення. Висування і дослідження версій стосовно причини виникнення пожежі знаходиться у нерозривному зв'язку із джерелами запалювання, які могли мати місце у випадку, що розглядається. Однією із задач, яка при цьому вирішується, є визначення можливості запалювання горючих речовин і матеріалів від імовірного джерела запалювання. Під час дослідження пожеж, що виникли внаслідок запалювання газо-, паро- або пилоповітряних сумішей, важливе значення має визначення $E_{\min}$. Актуальною є необхідність встановлення цього параметра як за нормальних умов, в якості порівняльної характеристики горючої речовини, так і за фактичних умов для визначення фактичної можливості запалювання горючої повітряної суміші.

За умов запалювання електричним розрядом передбачають, що його енергії разом із теплотою згоряння горючої суміші має вистачити для прогріву до температури горіння певної сфери з деяким мінімальним радіусом як найменшого незгасаючого елементу полум'я. Його значення пов'язують із товщиною фронту кінетичного дефлаграційного полум'я як $r_{\min} = 3,7\delta_{\text{фп}}$ [55].

Питання визначення імовірності запалювання пароповітряної суміші завжди є актуальним, оскільки, крім наявності вибухонебезпечної суміші, горючої речовини з повітрям, третьою умовою виникнення горіння є наявність джерела запалювання. Але і ця остання умова не викликає появи горіння, якщо енергія джерела запалювання $E_{\text{дз}}$ є малою. Існує деяка мінімальна $E_{\text{дз}}$, за якої вже не може виникнути горіння навіть за найбільш вибухонебезпечної концентрації горючої речовини в суміші з повітрям (стехіометричної) і поширитися на весь об'єм горючої суміші. Але за більших температур

навколишнього середовища значення $E_{\min}$ зменшується, що визначає збільшення пожежної небезпечності. Тобто цей показник залежить від зовнішніх умов і, в першу чергу, пов'язаний з температурою середовища. Таке становище формує наукове завдання з пошуку шляхів визначення залежності параметрів запалювання речовин від температури.

Переважну більшість даних щодо значень $E_{\min}$, які наведено у довідниках, встановлено для стандартних умов [63, 65, 66, 82, 118]. Але існує зниження $E_{\min}$ за збільшених температур навколишнього середовища, що підтверджують довідкові дані [65, 66, 82], однак вони відомі для незначної кількості речовин. Оскільки за температур, більших за стандартну, $E_{\min}$ зменшується, то збільшується пожежна небезпека. Тобто довідкові дані не завжди відображають реальну пожежну небезпеку горючої речовини за фактичних температурних умов та наявності даного джерела запалювання.

За дослідом $E_{\min}$ визначають як умову, за якої існує 1% ймовірності виникнення горіння за серією випробувань у разі дії на стехіометричну горючу суміш електричного розряду певної потужності за нормальних умов або визначають температурну залежність в інтервалі температур 298–423 К з шагом 25 К [64]. Зниження $E_{\min}$ за більших початкових температур підтверджують довідкові дані, однак вони наведені лише для декількох речовин. Ця методика передбачає й визначення найбільш небезпечного електророзрядного зазору. Оскільки дослідне визначення $E_{\min}$ вимагає наявності спеціального обладнання та фіксованих умов, в літературі пропонують декілька розрахункових формул [55, 101, 118].

Розрахунок $E_{\min}$ горючої речовини є можливим шляхом порівняння нормальних швидкостей поширення полум'я та $E_{\min}$ даної речовини та еталонної (н-бутан) [55, 63]:

$$\frac{E_{\min_1}}{E_{\min_2}} = \frac{u_{H_2}^2}{u_{H_1}^2}, \quad (1.5)$$

де $E_{\min_1}$, $E_{\min_2}$, u_{H_1} , u_{H_2} – мінімальна енергія запалювання та нормальна швидкість поширення полум'я речовин 1 і 2. Ця формула є тим точнішою, чим ближче за будовою речовини, які порівнюються. За стандартну речовину прийнято використовувати н-бутан у вигляді властивостей речовини «1».

Орієнтовний розрахунок $E_{\min}$ парів та газів у повітрі можна проводити за

значенням критичного діаметра трубки (критичного зазору), за якого стає неможливим поширення полум'я в горючій суміші:

$$E_{\min} = \frac{\pi}{6} d_{\text{кр}}^3 q_{\text{гс}}, \text{ Дж}, \quad (1.6)$$

де $d_{\text{кр}}$ – величина критичного зазору, м; $q_{\text{гс}}$ – питома кількість тепла, необхідна для нагріву горючої суміші від початкової температури до $t_{\text{сс}}$, Дж·м⁻³, яку оцінюють як тепло для нагріву чистого повітря $q_{\text{гс}} = q_{\text{пов}}$ із використанням табличних значень об'ємної теплоємності вологого повітря [55].

Таким чином, існує складна залежність умов вимушеного запалювання від температури, концентрацій компонентів горючої системи, потужності джерела запалювання, що наразі не відбито розрахунковими залежностями та є перспективним напрямом для досліджень.

1.2.5 Стан розробки методів дослідного визначення умов самозаймання гетерогенних систем

Самовільне загоряння твердих горючих матеріалів (ТГМ) – це процес виникнення горіння внаслідок різкого збільшення швидкості хімічної реакції окиснення в горючій системі внаслідок розвитку внутрішніх екзотермічних процесів різного походження. Самозаймання є поширеною причиною виникнення пожеж та трапляється частіше, ніж самоспалахування. З небезпекою його виникнення стикаються під час зберігання добрив, збіжжя, борошна, сіна, вугілля, торфу, хімічно активних речовин, сміття, накопичення пилу у вентиляційних системах тощо [55, 101].

Самозаймання частіше виникає за наявності значних скупчень ТГМ, які знаходяться у дрібно- або грубодисперсному стані, та супутніх ініціюючих факторів, якими можуть бути підвищена температура середовища, вологість, певні режими доступу повітря тощо. У більшості випадків виникненню горіння передують тривалі періоди самонагрівання. Такий вид виникнення горіння не потребує зовнішнього імпульсу, а виникає внаслідок внутрішніх екзотермічних процесів хімічної, фізичної, біологічної природи, які можуть розвиватися за звичайних температур зберігання. Накопичення тепла починається, якщо інтенсивність тепловиділення в об'ємі матеріалу

є більшою за тепловтрати від поверхні скупчення у навколишнє середовище. Найменшу температуру системи, за якої починається такий процес, називають температурою самонагрівання $t_{\text{сн}}$. Для більшості горючих речовин $t_{\text{сн}}$ не перевищує 150 °С [55]. За таких температур ініціюється термодеструкція целюлозовмісних матеріалів, до яких відносяться усі матеріали рослинного походження. Якщо самонагрівання починається з окиснення продуктів термодеструкції ТГМ, то говорять про тепловий механізм самозаймання. Внаслідок малої теплопровідності скупчення дисперсного матеріалу, в його об'ємі акумулюється тепло, зростає температура та ініціюються подальші процеси. Навіть якщо первинне тепловиділення було не хімічної природи, через деякий час накопичення тепла за певної температури починаються процеси розкладання та низькотемпературного окиснення. Тобто більшість процесів самовільного загоряння ТГМ через деякий час переходять до моделі теплового самозаймання.

Пірофорні речовини мають $t_{\text{сн}} < 50$ °С та енергію активації процесу менше за 42 кДж·моль⁻¹, тому здатні до самозаймання за звичайних умов зберігання. На усіх етапах технологічного обертання таких речовин та під час зберігання потрібно проводити моніторинг температурного поля в об'ємі такого ТГМ. Відомо, що внаслідок самозаймання бурого вугілля втрачається до 7 % об'єму його видобутку, а атмосферу забруднюють токсичні продукти деструкції, повного та неповного згоряння [120].

Теплове самозаймання як процес, який, починаючи з певного моменту, є властивим й іншим видам самозаймання, містить наступні стадії: піроліз речовини ТГМ, окиснення повітрям горючих газоподібних продуктів піролізу, накопичення тепла окиснення в об'ємі дисперсного матеріалу, зростання температури середовища, інтенсифікація реакцій розкладання та окиснення з появою осередків тління, за виходу цих осередків на поверхню купи можливе виникнення полум'яного горіння у дифузійному режимі або вибух. Час від первинного моменту ініціюючої дії до виникнення будь-якого виду горіння називають періодом індукції $\tau_{\text{інд}}$. Самозаймання має найбільш тривалі періоди індукції $\tau_{\text{інд}}$, які можуть становити від секунд до року розвитку. Розмір скупчення впливає як на $t_{\text{сн}}$, так і на $\tau_{\text{інд}}$. Показником, який визначає такий вплив, є питома поверхня тепловіддачі $S_{\text{пит}}$ як відношення площі поверхні скупчення до його об'єму. Визначають також температуру тління $t_{\text{тл}}$, яка безпосередньо

ініціює відповідний процес горіння у скупченні ТГМ будь-якого розміру. Означені параметри у сукупності використовують для прогнозування умов самозаймання.

Повільний розвиток процесів самозаймання твердих речовин дозволяє використовувати його в якості моделі розвитку процесів горіння взагалі. Так, на перших етапах самозаймання вугілля та матеріалів, просочених жирами, спостерігається утворення пероксидних комплексів [55]. Тобто процес ініціювання горіння йде через утворення надмолекулярних структур за участю кисню повітря. Тоді таку модель можна розглянути і для процесів полум'яного горіння.

Найбільш відомим способом термічного випробування твердих матеріалів є дериватографічний аналіз [121]. Він має великі можливості для дослідження теплових ефектів процесів у речовині під час нагрівання проби. Зазначений метод фіксує зростання температури та зміну маси наважки порівняно з еталонним зразком. Порівнюючи криві теплових та гравіметричних ефектів, зареєстрованих у дослідах в інертному середовищі та за доступу кисню, можна виділити ознаки процесів, які передують самозайманню. Але цей метод не дає прямого нагріву проби та вимірювання потужності теплових процесів, структура зразка не піддається механічному випробуванню, досліджують дрібнодисперсні проби, умови дослідження не моделюють осередку самонагрівання.

Термомеханохімічну міцність металургійного коксу та ступінь газифікації проби визначають в умовах електроконтактного нагріву в обертовому барабані в ізотермічних умовах протягом 40 хв. [122], але без вимірювання теплових ефектів.

Диференційна скануюча калориметрія [121, 123] вимірює різницю теплових ефектів між зразком та еталоном, які випробовують в однакових температурних умовах. Фіксують різницю кількості енергії, що подають на нагрів зразка та еталону крізь стінки чарунок. Недоліками є неможливість швидкої компенсації екзо- та ендотермічних ефектів у зразку, інерційність вимірювання температури через стінку чарунки, досліджування малих, дуже подрібнених та стиснених наважок матеріалу, що змінює його деякі властивості у порівнянні з вихідним станом. Структурна міцність зразка не підлягає механічному випробуванню. Існує варіант такого приладу з однією чарункою та порівнянням відхилень теплових ефектів із еталонним графіком [57, 124].

У методах калориметрії теплових ефектів вимірюють різницю температур [121] або компенсовану кількість енергії [124] між досліджуваною та еталонною пробами за умови зовнішнього нагріву. Недоліками при цьому є неможливість швидкої компенсації екзо- та ендотермічних ефектів у зразку, оскільки існує інерційність вимірювання температури, яке здійснюється через стінку чарунки; вимірюванню підлягають малі, подрібнені та стиснені наважки матеріалу, що змінює його властивості, у порівнянні з вихідним станом зернистого або кускового матеріалу.

Температуру займання твердих речовин визначають у приладі під впливом газового пальника заданої потужності; фіксують температуру зразка заданого розміру, за якої спостерігається поява полум'яного горіння [64]. Для твердих вуглецевих речовин $t_{\text{займ}}$ також визначають в електропечі у металевому реакторі за фактом досягнення температурою зразка температури стінки в процесі нагріву із заданою швидкістю. Або зразки вугілля змішують із нітритом натрію, в якості окисника, та нагрівають до появи займання. Однак за цими методами не вимірюються теплові ефекти процесу самонагрівання.

Вимірювання схильності речовин до теплового самозаймання за сучасною методикою проводять у чарунках різного об'єму шляхом термостатування зразків за різних температур у повітряному середовищі до моменту самозаймання, але не більше певного часу витримування [55, 63, 64]. За результатами серії послідовних дослідів визначають константи для залежності температури середовища та часу індукції до виникнення самозаймання від величини досліджуваних об'ємів. Але за цим методом не вимірюються теплові ефекти процесу самонагрівання.

Таким чином, сучасні методи дослідної оцінки схильності гетерогенних систем до самозаймання не спираються на усі фізико-хімічні складові цього процесу, а тому потребують вдосконалення. У даній роботі розроблено прилад одночарункової диференційної скануючої калориметрії твердих зернистих матеріалів [57], який описано у розділі 3.2.3.1, з одночасним визначенням температури займання ТГМ та може бути використано для оцінки їх схильності до самозаймання.

1.2.6 Стан вирішення проблеми прогнозування характерних температур утворення вибухонебезпечної пари горючих рідин та їх сумішей

У техніці та побуті використовують різноманітні горючі рідини, які у разі аварійного розливу або зберігання у відкритих умовах можуть утворювати вибухонебезпечні пароповітряні хмари. Найменшою температурою рідини, за якої створюються такі обставини, є температура спалаху $t_{\text{сп}}$, яка є важливим параметром пожежної безпеки горючих рідин [63, 64]. Значення $t_{\text{сп}}$ лежить в основі класифікації рідин за ступенем їх пожежної безпеки (горючі, легкозаймисті та особливо небезпечні рідини); цей параметр використовується під час визначення категорії пожежної безпеки приміщень та будівель, а також умов безпечного транспортування, зберігання, застосування горючих рідин. Аналогічним параметром пожежної безпеки горючих рідин, але для закритого простору, є температурні межі поширення полум'я (ТМПП) [63, 64]. Але для багатьох рідин значення цих параметрів у довідкових джерелах не наведені. Тому питання розрахункового визначення ТМПП та $t_{\text{сп}}$ є актуальним.

Означені температури, як і $t_{\text{кип}}$, можна віднести до характерних температур рідин, і вони є пропорційними між собою. Але для різних гомологічних класів та в залежності від вмісту кисню в молекулі змінюються умови випаровування та запалювання. Пожежна безпека горючої рідини за даних умов залежить від інтенсивності її випаровування. Одним із головних факторів, що визначають інтенсивність випаровування рідин, є їх теплота випаровування $\Delta H_{\text{вип}}$. Тому значення $\Delta H_{\text{вип}}$ використовують у методиках розрахунку ТМПП та $t_{\text{сп}}$ [10, 63]. $\Delta H_{\text{вип}}$ як параметр розрахунку $t_{\text{сп}}$ частіше використовують для сумішей рідин [63]. Але необхідно зауважити, що профілі зміни $t_{\text{сп}}$ у гомологічних рядах не повторюють профілі зміни $\Delta H_{\text{вип}}$ та $t_{\text{кип}}$ (рис. 2.2 та 2.3), що свідчить про умовність такого підходу.

Значення $\Delta H_{\text{вип}}$ рідин можна знайти або визначити перерахунком: за рівнянням Клаузіуса–Клапейрона, з використанням констант Антуана, за значеннями тисків насиченої пари в деякому інтервалі температур, за критичною температурою та тиском, за законом Кірхгофа, правилом Трутона тощо. Всі ці методики не спираються на склад та будову молекули і потребують пошуку додаткових даних, які не для всіх речовин наведені у довідкових джерелах; так, використання рівняння Клаузіуса–

Клапейрона потребує знання залежності тиску насиченої пари рідини від її температури. Проте для більшості рідин відоме значення $t_{\text{кип}}$ [65, 66].

Тому пропонують спрощені окремі емпіричні формули для розрахунку $\Delta H_{\text{вип}}$ рідин різної полярності на підставі значень $t_{\text{кип}}$ [125]:

$$\text{для неполярних рідин } \Delta H_{\text{вип}} = 163T_{\text{кип}} + 20195,8, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad (1.7)$$

$$\text{для полярних рідин } \Delta H_{\text{вип}} = 188,6T_{\text{кип}} + 28492, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad (1.8)$$

де $T_{\text{кип}}$ – температура кипіння, К. Основний недолік даної методики – відсутність загальної формули для розрахунку та низька точність.

Для підвищення збіжності та уніфікації розрахунку для полярних і неполярних рідин у даній роботі на підставі значень $t_{\text{кип}}$ та M розроблено залежність:

$$\Delta H_{\text{вип}} = 8,912 \cdot 10^{-4} T_{\text{кип}} + 5n(T_{\text{кип}} - 273)M^{-0,05}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad (1.9)$$

де n – коефіцієнт гомологічного ряду, для сполук з однією полярною групою $n = 1$, а $n = N - 1$ – з кількома групами, що забезпечує $R = 0,996$ і середнє відхилення $1,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Подальший розрахунок параметрів пожежної небезпеки, пов'язаних із процесами випаровування рідин, можна проводити виходячи з рівняння Клаузіуса-Клапейрона:

$$\ln \frac{P_{\text{нп}}(T_2)}{P_{\text{нп}}(T_1)} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{рід1}}} - \frac{1}{T_{\text{рід2}}} \right), \text{ де } \Delta H_{\text{вип}} - \text{теплота випаровування рідини; кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$P_{\text{нп}}$ – тиск насиченої пари, кПа; $T_{\text{рід}}$ – температура рідини, К. Але на практиці частіше користуються іншими рівняннями. Існує кілька методик розрахункового визначення $t_{\text{сп}}$ [63], більшість із яких спирається на значення $t_{\text{кип}}$ рідини: за константами гомологічних рядів: $t_{\text{сп}} = a + bt_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$; за нижчою теплотою згоряння: $t_{\text{сп}} = C_0 + C_1 t_{\text{кип}} + C_2 Q_{\text{н}}$, де C_0, C_1, C_2 – константи для сполук різних класів, $Q_{\text{н}}$ – нижча молярна теплота згоряння, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; за типами хімічних зв'язків у будові молекули: $t_{\text{сп}} = 73,14 + 0,659 t_{\text{кип}} + \sum a_j l_j$, де a_j, l_j – коефіцієнт внеску j -ї структурної групи та їх кількість у молекулі. Остання методика потребує даних щодо структури молекули за даними спеціальної хімічної літератури. Для розрахунків за гомологічними класами для багатьох рядів не наведено параметрів. Найбільш простий розрахунок проводять за формулою Елея, але вона надає значну похибку: $t_{\text{сп}} = t_{\text{кип}} - 18\sqrt{K_{\text{Г}}}$, $^\circ\text{C}$, де $K_{\text{Г}}$ –

коефіцієнт горючості речовини, який залежить від кількості атомів певного типу в молекулі. Зв'язок $t_{\text{сп}}$ з $P_{\text{нп}}$ показує формула Блінова [63]: $T_{\text{сп}} = \frac{A_{\text{Б}}}{D_0 \beta P_{\text{нпсп}}}$, К, де D_0 – коефіцієнт дифузії пари рідини, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; β – стехіометричний коефіцієнт кисню в рівнянні реакції горіння; $P_{\text{нпсп}}$ – тиск насиченої пари рідини за $t_{\text{сп}}$, кПа; $A_{\text{Б}}$ – константа Блінова: для $t_{\text{сп}}$ у закритому тиглі – $280 \text{ К} \cdot \text{кПа} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, у відкритому тиглі – $427 \text{ К} \cdot \text{кПа} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Але значення коефіцієнтів дифузії пари рідини не завжди відомі та наведені лише у спеціальній літературі.

Існують сучасні розробки нових методик розрахунку $t_{\text{сп}}$. У роботі [126] апроксимовано залежності для $t_{\text{сп}}$ у різних гомологічних рядах не за $t_{\text{кип}}$, а з використанням стехіометричного коефіцієнта реакції горіння, кількості атомів карбону $N_{\text{с}}$ та нижньої КМПП. Наприклад, за показником $N_{\text{с}}$: $T_{\text{сп}} = aN_{\text{с}}^2 + bN_{\text{с}} + d$, К, де a , b , d – емпіричні коефіцієнти гомологічних рядів горючих рідин.

Багато характерних температур визначають і для сумішей рідин: $t_{\text{пл}}$, температура кристалізації та переходу структури, $t_{\text{сп}}$, $t_{\text{кип}}$, ТМПП та деякі інші. Температура кипіння ($t_{\text{кип}}$) є однією з найважливіших фізичних характеристик рідин, яку використовують як для проєктування апаратів із перегонки, переробки, використання рідин та їх сумішей, так і для визначення небезпеки зберігання цих рідин за даних умов. Головними параметрами пожежної небезпеки горючих рідин у закритому просторі є ТМПП, на відкритому просторі – температура спалаху ($t_{\text{сп}}$) [63, 64]. Якщо температура рідини потрапляє у діапазон ТМПП, це означає, що над поверхнею утворюється вибухонебезпечна суміш пари з повітрям; якщо температура рідини, що знаходиться на відкритому просторі, є більшою за $t_{\text{сп}}$, це означає утворення вибухонебезпечної зони загазованості. В техніці не часто використовують чисті індивідуальні рідини, частіше – суміші або рідини зі значним вмістом домішок. Тому питання визначення ТМПП та $t_{\text{сп}}$ сумішей рідин є навіть більш актуальним, ніж для індивідуальних рідин. Для багатьох рідин, а особливо для їх сумішей значення цих параметрів у довідниках не наведено.

Стосовно складнощів прогнозування ТМПП сумішей рідин (та інших характерних температур) слід зазначити, що багато компонентів у розчинах є частково розчинними або можуть утворювати азеотропні системи, властивості яких не підкоряються

адитивним законам. В результаті, характерні температури суміші не прогнозовано змінюються відносно характерних температур її компонентів, відхилення може бути як позитивним, так і негативним. Наприклад, такі властивості мають розчини бензену: бензен із толуеном надають незначне позитивне відхилення від лінії адитивних властивостей, бензен із етанолом – значне негативне (сам бензен за нижньої ТМПП знаходиться ще у твердому стані, але у розчинах за аналогічних температур – у рідкому). Розрахунок параметрів пожежної небезпеки таких сумішей є дуже неточним, навіть із використанням коефіцієнтів активності. Способів прогнозування азеотропності сумішей та відповідних наслідків немає. Тому кращі результати розрахункового прогнозування ТМПП можна отримати для сумішей, які складаються з рідин одного гомологічного ряду та не утворюють азеотропних сумішей.

Схожі проблеми виникають і за умови прогнозування $t_{сп}$ сумішей. Більш того, за умови зберігання суміші (розчину) рідин на відкритому просторі $t_{сп}$ буде з часом змінюватись, оскільки швидше буде втрачатися з рідини легкокиплячий компонент. Відповідно буде змінюватись і парова фаза над поверхнею. Тому для сумішей горючих рідин залежність $t_{сп}$ від складу суміші має дещо інший характер, ніж для ТМПП: по-перше, пара на відкритому просторі втрачається, тому для досягнення нижньої КМПП потрібна дещо більша температура і $t_{сп}$ буде трохи більшою за нижню ТМПП; по-друге, пара легкокиплячого компонента утворюється у більшій концентрації, ніж вона має у рідині, ця пара втрачається у навколишній простір; і суміш, і наступна порція пари буде вже містити менше легкокиплячого компонента, тому $t_{сп}$ з часом збільшується. Цей ефект стає джерелом похибки під час вимірювань $t_{сп}$ сумішей у відкритому тиглі.

Суміші горючих рідин із негорючими характеризуються ще більш складною залежністю стану пароповітряної суміші від умов випаровування: негорючий компонент розріджує та флегматизує горючу пароповітряну суміш. Тому в закритому просторі для неї звужуються концентраційні межі поширення полум'я і, відповідно, ТМПП; при вимірюванні $t_{сп}$ у закритому тиглі наявність негорючого компонента призводить до збільшення $t_{сп}$. При цьому є важливим, яка з рідин має меншу $t_{кип}$. Якщо негорюча рідина є більш легкокиплячим компонентом суміші, парова фаза збагачується негорючою парою

відносно складу рідкої суміші й має місце збільшений флегматизуючий ефект, тому ТМПП зростають. На відкритому просторі до цього ефекту додається те, що пара легкокиплячої негорючої рідини швидше втрачається з пароповітряної суміші і $t_{сп}$ у відкритому тиглі може виявитись меншою, ніж у закритому. Також треба зауважити, що деякі негорючі та важкогорючі рідини створюють інгібуючий вплив у пароповітряній суміші, що додатково зростає ТМПП та збільшує $t_{сп}$. Крім того, якщо негорюча рідина є більш легкокиплячим компонентом суміші, така суміш під час пожежі вигоріє повністю; якщо горюча рідина є легкокиплячим компонентом, то вміст негорючої складової у розчині з часом збільшується, і горіння у певний момент припиняється.

Зважаючи на сказане вище, визначення $t_{сп}$ сумішей у закритому тиглі не повною мірою характеризує їх реальну небезпеку під час аварійного розливу або за умови зберігання на відкритому просторі; цей параметр лише дублює t_n . Тобто визначення параметра відбувається з похибкою (із запасом). Так, суміш із гліцерину 50 %, етанолу 9,97 % та води 40 % має $t_{спЗТ} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, а $t_{спВТ} = 181\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На сьогодні для розрахунку ТМПП і $t_{сп}$ сумішей використовують залежність тиску й концентрації насиченої пари суміші рідин від температури, методи сум, за якими дорівнюють сумарну схильність суміші до випаровування до одиниці (за константами Антуана або теплою випаровування) [63]. Необхідність врахування коефіцієнтів активності компонентів суміші рідин значною мірою ускладнює такі розрахунки.

Серед загальних підходів до вирішення цього питання необхідно відмітити, що $t_{кип}$ та замерзання (або $t_{пл}$) розчинів можна розрахувати за другим законом Рауля [127]. Цей закон показує, що підвищення $t_{кип}$ або зниження $t_{пл}$ розчину є прямо пропорційним молярній концентрації розчиненої речовини C_{μ} : $\Delta t_{зам} = K C_{\mu}$, $\Delta t_{кип} = E C_{\mu}$ (або з урахуванням ізотонічного коефіцієнта для розчинів електролітів). Цей розрахунок потребує знання криоскопічного коефіцієнта K та ебуліоскопічного коефіцієнта E для застосованих розчинників. В той же час, ці формули можна використовувати лише для неконцентрованих розчинів твердих речовин або висококиплячих рідин, які в парову фазу майже не переходять. Для деяких випадків можна поширити такий розрахунок і на розрахунок ТМПП та $t_{сп}$ розчинів. Користуються також діаграмами стану «рідина–пара» для сумішей рідин, які будують за експериментальними даними [127].

Відома методика Монахова [63, 126] розрахунку ТМПП сумішей вуглеводнів із етапами послідовної інтерполяції: оцінка чотирьох температур пошуку ТМПП; розрахунок тиску насиченої пари компонентів із урахуванням їх відсоткового вмісту; визначення концентрації парів; визначення КМПП суміші парів у повітрі; розрахунок тиску насиченої пари на кожній КМПП; розрахунок ТМПП за інтерполяційною формулою. Такий розрахунок на прикладі визначення ТМПП суміші бензолу (51 мас.%) з хлорбензолом (49 мас.%) має ряд недоліків [128]: відносна складність оцінки початкових температурних діапазонів пошуку значень верхньої і нижньої ТМПП суміші, що, у свою чергу, викликає необхідність проведення повних розрахунків для чотирьох температур, що визначають діапазони пошуку. Крім того, даний розрахунок дає меншу точність, ніж наведена нижче апроксимаційна формула.

За проведенням аналізом [128] для оцінки характерних температур бінарних неазеотропних сумішей взаєморозчинних рідин (наприклад, нижньої та верхньої ТМПП, $t_{сп}$) з отриманням відносної похибки розрахунку не більше 1,1 % працює апроксимаційна формула, розроблена [63,129] для розрахунку $t_{сп}$ бінарних сумішей рідин:

$$t_{м_{сум}} = \frac{\varphi_A \cdot t_{мА} + \varphi_B \cdot t_{мВ} - f(t_{мА} - t_{мВ})}{100}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (1.10)$$

де φ_A , φ_B – вміст рідин А і В у суміші, %; $t_{мА}$, $t_{мВ}$ – нижня та верхня ТМПП або $t_{сп}$ компонентів суміші, $^\circ\text{C}$; f – коефіцієнт вмісту речовини А (важкокиплячий компонент) [63]; коефіцієнт f зведено у таблицю з шагом 5 % вмісту речовини А, тому для інших концентрацій наведені значення необхідно інтерполювати.

Ця формула апроксимує прогин на діаграмі рідини бінарного складу, тому може бути використана для розрахунку характерних температур неазеотропних сумішей рідин. Встановлено [128], що формулу (1.10) можна адаптувати для розрахунку пожежної небезпеки багатокомпонентних сумішей: спочатку необхідно розрахувати ТМПП або $t_{сп}$ бінарних сумішей легкокиплячих компонентів у складі загальної суміші як речовини «В». Основний недолік розрахунку за формулою (1.10) – необхідність використання дискретних табличних даних для визначення коефіцієнта f .

Тим не менш, необхідно відмітити, що процеси виникнення горіння рідин та

відповідні параметри їх пожежонебезпеки мають у собі ознаки як гетерогенних механізмів випаровування, так і гомогенних процесів полум'яного горіння, що сучасні розрахункові методики не відбивають. Прогнозування ускладнюється для сумішей горючих рідин та горючих рідин із негорючими, що вимагає проведення подальших досліджень у цьому напрямку.

1.2.7 Аналітичний огляд тенденцій щодо прогнозування параметрів та умов виникнення пожежовибухонебезпечності

Вибухові процеси часто використовують у промисловості, для військових цілей, а також вони стають наслідками порушення правил безпеки поводження з деякими речовинами. Але відповідні механізми початку перетворень у речовині або горючих сумішах остаточно не встановлені. Тому актуальним питанням залишається вдосконалення теоретичних моделей щодо опису цих процесів та розробка відповідних математичних моделей прогнозування їх розвитку.

Спонтанне розкладання вибухових речовин (ВР) з виділенням енергії можна моделювати як самоспалахування за ланцюговим механізмом, оскільки цьому процесу властиве стрибкоподібне самоприскорення реакцій. Такий вид виникнення горіння можна описати моделлю теплового вибуху, коли за критичної температури у кожній частині суміші починається тепловиділення, тому підйом температури відбувається без тепловтрат у сусідні точки. Встановлення причин виникнення у ВР здатності до вибухових перетворень може надати новий погляд на їх властивості та підвищити безпеку вибухонебезпечних процесів. Ці питання пов'язані з вирішенням проблеми встановлення першого елементарного акту зміни стану речовини перед вибухом. Тому встановлення особливостей будови речовини на цій стадії є актуальною науковою задачею.

Вибухонебезпечність можна розглядати як небезпеку самоспалахування, детонації, достатність концентрацій. Відповідні параметри необхідно знати, щоб запобігати та детектувати виникнення горіння, а також для використання процесів горіння з певною технологічною метою. Так, вибухи використовують для ініціювання дощу (піротехнічна суміш) [130], створення протипожежних перешкод (газові та піротехнічні суміші) [131]. Якщо перевести режим згоряння газової суміші у

детонаційний, можна підвищити ефективність створення протипожежної перешкоди, тому розроблюють способи прискорення досягнення детонації шляхом зміни параметрів іскрового розряду [132]. Як ранні ознаки початку вибухових процесів фіксують зміни тисків газоповітряного середовища [133]. Флуктуації стану газового середовища на ранніх стадіях займання та хаотичну зміну вмісту СО пояснюють фрактальними механізмами [38, 134]. Це корелює з можливістю утворення кластерних структур на стадії ініціювання вибуху. У цей момент можна очікувати зниження тиску в системі внаслідок квазіконденсації її високомолекулярних складових.

Параметром можливості самоспалахування горючих повітряних сумішей є температура самоспалахування (t_{cc}). За підвищеного тиску t_{cc} зменшується і для деяких речовин досягає температур навколишнього середовища. Вибух ВР можна розглядати як самоспалахування за звичайних температур навколишнього середовища. Ініціювання вибуху ударом або тертям виконує роль локального підвищення тиску, достатнього для виникнення кооперативного процесу перегрупування усієї надмолекулярної будови. Тоді параметром цього процесу, як й для t_{cc} , є еквівалентна довжина молекули [55]. Тобто питання щодо опису вибуху ВР шляхом самоспалахування має вирішення у площині з'ясування будови та еквівалентної довжини відповідного кластеру. Тоді така довжина враховує усі атоми карбону в безперервному ланцюгу двох молекул, але без урахування бокової частини димеру, якщо кластеризація відбулась не за кінцевим карбоном.

Близьку методику впроваджено для розрахунків t_{cc} бензенових вуглеводнів, що мають функціональні групи в орта-положенні [55, 101]: довжину молекули розраховують із урахуванням лише тих атомів карбону бензенового кільця, які входять у найкоротший ланцюг між цими функціональними групами. Тобто більша частина бензенового кільця не впливає на t_{cc} . А значення t_{cc} для такої речовини виявляється набагато меншим, ніж для аналогічної сполуки, яка містить функціональні групи в мета- та пара-положеннях (для о-ксилолу $t_{cc}=460$ °С, а для м- та п-ксилолу $t_{cc} = 530$ °С [65]) [101]. Але для визначення інших показників речовини такий принцип відмінності у розрахунках схожих ароматичних сполук раніше не застосовувався.

Пероксидні сполуки за розвитку цих процесів утворюються на проміжних стадіях у будь-якому разі [70]. Можна прийняти, що початком більшості реакцій

горіння є утворення пероксидного кластеру базової речовини з реагентом, а надалі більш слабкий зв'язок руйнується й атом вихідної речовини остаточно заміщується. Існує певний зв'язок $t_{пл}$ з вибуховими властивостями речовини: найпростіші гідро- та алкілперокси не мають $t_{пл}$ (замерзання), оскільки у момент початку кристалізації вибухають [135]. Це можна пояснити налаштуванням за цих умов регулярної надмолекулярної будови з одночасним виділенням енергії. Близькою до $t_{пл}$ є температура переходу кристалічної будови (transition temperature) t_{tr} [67]; для нафтанів вона збігається з $t_{пл}$ для «парних» молекул, але є трохи більшою – для «непарних», що свідчить про зміну запропонованого принципу періодичності димеризації [23] (розділ 2.2.4) на однакову будову; для бензолу t_{tr} є значно меншою за $t_{пл}$. Дослідження детонації таких вибухонебезпечних речовин, як метан та нітрометан, розглядають їх стан у хвилі стиснення як рідину чи тверду речовину [136, 137]. Для рідких ВР приймають модель гомогенної детонації, при цьому місцем ініціювання детонації вважають нанопори у будові рідини [137, 138]. Окремі дослідження фіксують міжмолекулярні зв'язки у ВР шляхом рентгеноструктурного аналізу та спектроскопії [139]: для метилнітрату встановлено наявність зв'язків між атомами O та N різних молекул, передбачено існування тримеру довжиною 9 ланок, середньою з яких є атом N середньої молекули. Водночас схильність до детонації пов'язують із октановим числом. Для палив визначають дослідницьке, моторне та усереднене октанове число [138, 139].

Таким чином, виникнення вибухових процесів у ВР або горючих повітряних сумішах може бути пояснено утворенням надмолекулярних структур, їх перегруповуванням та процесами конденсації за високих тисків. З'ясування даного питання має напрями: 1) пошук апроксимаційних залежностей; 2) проведення досліджень щодо встановлення взаємозв'язку між характерними параметрами властивостей речовини, моделлю надмолекулярної будови та здатністю речовини до вибухових перетворень.

1.3 Теоретичні аспекти врахування надмолекулярної будови вуглеводнів та їх похідних під час прогнозування їх властивостей

1.3.1 Кластерна надмолекулярна будова речовини як визначальний фактор утворення її властивостей

Властивості речовин визначають будь-які напрями їх використання. Будова речовини, її фізичні та технологічні властивості знаходяться у прямому взаємозв'язку з організацією міжмолекулярної взаємодії (ММВ). Основними факторами сполучення молекул є наявність водневого зв'язку та ван-дер-ваальсівська взаємодія у вигляді електростатичної сил притягнення-відштовхування [140]. Для речовин із близькими молярними масами $t_{\text{кип}}$ буде більшою у речовини з більшим дипольним моментом. Для неполярних сполук відзначають існування миттєвого дипольного моменту. Наявність та сила цих ефектів є головним фактором існування речовин у різних агрегатних станах.

Фазові перетворення речовин відбуваються за певних характерних температур, що визначають перевищення рівня енергії в системі над енергією ММВ. З даним питанням пов'язані наукові розділи колоїдної хімії та такі фізико-хімічні явища, як основи утворення піни, гідрофобність або гідрофільність речовин, подвійний електричний шар, капілярні й адсорбційні явища та ін. До азеотропних розчинів довгий час було відношення, як до нових сполук, оскільки їх склад за умов перегонки не змінюється, але подальші дослідження показали, що склад змінюється за умови збільшення тиску в системі. На наш погляд, це пояснюється утворенням надмолекулярних структур кластерного типу, які руйнуються за умови підвищення тиску або температури та визначають фізико-хімічні властивості речовини і значення відповідних її параметрів (густина, $t_{\text{пл}}$, $t_{\text{кип}}$, $t_{\text{розкл}}$, $t_{\text{сп}}$, $t_{\text{сс}}$ тощо). Але дослідженням цих параметрів бракує систематизованого підходу до визначення властивостей речовин із урахуванням відомих типів ММВ. Так, зауважують, що фіксований статистичний підхід до визначення термодинамічних функцій реальних рідин має значні труднощі внаслідок анізотропії ММВ [141]. Таке становище ускладнює адекватне прогнозування властивостей речовин, що визначає необхідність розробки нового підходу до вирішення означеної проблеми.

Відомо, що внаслідок наявності ММВ відбувається групування молекул у певні структури, які описують різною термінологією. Серед даної термінології в різних галузях

науки поняття «кластер» задіяне найбільш широко і використовується у галузях, які не є спорідненими між собою: хімія [142, 143], економіка [144], наука та промисловість [145], освіта [146] та ін. При цьому мають на увазі певну вигідну інтеграцію частин в єдине ціле.

Термін «cluster» з англійської перекладається як «група, скупчення» і був запроваджений спочатку для позначення угруповань атомів металів. Але пізніше з'ясувалося, що майже кожний хімічний елемент може групуватись та утворювати певні «каркаси». При цьому є аналогія між стабілізацією «каркасу» металевого кластера лігандами та карбонового ланцюга гідрогеном. Різницю кластеру і молекули пояснюють утворенням надмолекулярних структур завдяки побічним неіонним валентностям [147]. Кластери металів досліджують методом миттєвого заморожування розплавів [148].

Виділяють *координаційні* сполуки – складні хімічні утворення з центральним атомом комплексоутворювача і зв'язаними з ним лігандами (молекулами або іонами). Тоді кластером називають комплексні сполуки, де комплексоутворювачем є зв'язані між собою атоми одного типу (частіше – метали) [147].

Для характеристики ММВ використовують терміни «*компліментарність*» та «*кооперативність*»: «компліментарність» описує просторову відповідність структур двох молекул, завдяки чому можливе утворення між ними водневих зв'язків із виникненням ММВ; «кооперативність» теж стосується водневого зв'язку – за умови порушення певної частки таких зв'язків руйнується уся сітчаста макромолекулярна «сполука». Тобто всі водневі зв'язки макромолекули знаходяться у резонансі, кооперуються: водночас налаштовуються і розриваються. Кооперативність надає стрибкоподібний перехід стану надмолекулярної будови речовини в момент утворення або розриву кооперативної взаємодії. Дослідження кластерної будови зазвичай проводять методом спектроскопії. Наприклад, досліджено процес випаровування та конденсації кластерів *n*-алканів [149], зафіксовано димери у парі оцтової кислоти [69], а для рідкого стану *n*-гексанолу – ди-, три- та тетрамери [68]. Відомо, що утворення асоціатів у розчині має безперервний, але ступінчастий та стадійний характер; а міцелоутворення – стрибкоподібний, тобто кооперативний. Далека агрегація може створювати у розчині періодичні колоїдні структури за рахунок сил далекодії.

Поняття «*асоціат*» або «*агрегат*» часто використовують як синонім терміна

«кластер». Наприклад, говорять про асоціати молекул у складі води. Відрізняють «далеку» агрегацію, коли частинки систематично пов'язані через прошарок розчину в квазікристалічні ґратки [127]. Поверхнево-активні речовини (ПАР) утворюють агрегати, що складаються з мономерів молекул ПАР. Тобто агрегат – це полімероподібна структура, яка характеризується числом агрегації [127]. Деякі асоціати в електролітах розглядають як більш складні структури – міцели. Структуру колоїдних часток показує наступний ланцюг термінів: *агрегат – ядро – колоїдна частинка – міцела*. Міцелу також називають «*гідратованим кластером*». Поверхневі сили між міцелами можуть призводити як до їх відштовхування, так і до протягування; рівноважні умови при цьому пов'язані з поняттям «розклинювального тиску», який має електростатичну, молекулярну (ван-дер-ваальсівську), структурну (наприклад, притягнення гідрофобних часток у воді), адсорбційну (виникнення осмотичних потоків) складові.

За умови підвищення концентрації міцел вони можуть об'єднуватись у рідкокристалічні структури або золі. Іноді важко відрізнити макромолекулу від міцели. Гідратація неіоногенних ПАР здійснюється за рахунок водневих зв'язків неподілених електронних пар атомів кисню в середині ланцюга вуглеводню. Такі ПАР згортаються у клубок (глобулу) зі зв'язаною водою. *Глобула* має фіксовану упаковану будову у вигляді аперіодичного кристалу. Глобулі також властива кооперативність, яка визначається не лише водневими зв'язками, а й особливостями геометричної упаковки [150].

Якщо узагальнити наведені структури, то можна дійти висновку, що агрегація відбувається шляхом об'єднання у загальну структуру атомів або молекул одного типу з необхідністю стабілізації вільних валентностей зовнішнім лігандом або шляхом утворення за рахунок меншої частки вільних валентностей – вільних електронів. Тверду речовину в такому разі можна оцінити як суцільний агрегат. На цей час вважають, що «кластер» – це одна з форм організації речовини за рахунок наявності ММВ [142].

Таким чином, можна ввести узагальнююче поняття для позначення процесу виникнення надмолекулярних утворень – «*кластеризація*», що передбачає взаємну орієнтацію молекул, енергетичну вигоду та стабільність кластера у деякому діапазоні зовнішніх впливів. Тоді поняття «*кластер*» буде позначати стабільний продукт ММВ. Така узагальнююча термінологія була прийнята з урахуванням її широкого

впровадження в різні наукові сфери, де передбачено «енергетичну» вигоду. Дане поняття для будови речовини передбачає наявність комплексу сил ММВ, що призводить до утворення стабільних властивостей речовини. Кластерний принцип взаємодії у речовині починається з рівня молекулярних компонентів та може повторюватися і для надмолекулярних структур.

На цей час можна говорити про відсутність узагальненої концепції стану речовини, що обмежує подальші наукові дослідження. Доведено, що анізотропний характер ММВ призводить до енергетично вигідної взаємної орієнтації двох або більше полярних молекул [141]. Дане твердження можна вважати вихідним пунктом щодо принципу аналізу будови речовини. Напрямом для таких досліджень є пошук особливостей фізико-хімічних властивостей речовини.

Найбільш дослідженими параметрами речовин є характерні температури, особливо для н-алканів [151]. У роботі [152] досліджено вплив властивостей н-алканів ($t_{\text{кип}}$ та ρ від гептану до гексадекану), характеристик резервуара та наявності вітру на інтенсивність випаровування, але ефект нелінійності властивостей вуглеводнів у даній роботі не обговорювався, кластерну будову речовини та її вплив на властивості алканів не розглянуто. У роботі [153] констатували, що для н-алканів із кількістю атомів карбону до $n_c = 35$ існує суттєва розбіжність у значеннях $t_{\text{пл}}$, тому провели опис залежності для сполук з $n_c > 35$, коли різниця у властивостях є менш помітною. Надалі у роботі проведено прогнозування $t_{\text{пл}}$ та $t_{\text{кип}}$ н-алканів на підставі відомих $t_{\text{пл}}$ окремо для ряду парних та непарних молекул. Однак такий підхід має суто теоретичний інтерес, оскільки більш важливо мати залежність, що прогнозує властивості речовини на підставі її будови. При цьому природу таких залежностей у зазначеній роботі не проаналізовано і не пояснено.

Довідкові дані свідчать про «осциляційний» характер таких залежностей в одному гомологічному ряду вуглеводнів (розділи 2.1.1 та 2.1.3), про відмінність залежностей для «сусідніх» молекул за гомологічним рядом з «парною» та «непарною» кількістю атомів карбону [56, 66, 149, 152–154, 155]. З цього випливає, що будова кластерів повинна відрізнятися для «парних» та «непарних» молекул, маркером чого є різниця в «еквівалентній довжині» кластеру. У ряді робіт показано також, що осциляційний характер мають різні властивості н-алканів: ρ [151], v та $\Delta H_{\text{вип}}$ [154], але не проведено

розрахункового моделювання цих залежностей, не обґрунтовано наявність наведених відхилень від тенденції зміни параметра, не наведено відповідних особливостей ММВ, кластерної будови речовини та відповідного аналітичного врахування у розрахунку. Аналіз масових швидкостей вигорання для *n*-спиртів також показує осциляційність [15, 38]. Таке становище викликає непослідовність властивостей речовини навіть в одному гомологічному ряді, що на цей час у практичних розрахунках не відстежується та робить розрахункове прогнозування різних властивостей неадекватним.

У ряді робіт досліджено властивості речовини, пов'язані з кластерною будовою. Процес взаємодії кластерів та окремих молекул вуглеводнів у газовій та рідкій фазі, процеси випаровування та конденсації кластерів виявлено та досліджено у роботі [149], але зв'язок кластерної будови із властивостями речовини не встановлено, розрахункових методик не запропоновано. Дослідження кластерної будови зазвичай проводять методом спектрометрії. Так, встановлено наявність мономерів, димерів та більших кластерів у складі *n*-гексанолу за різних умов [68], але прогнозування властивостей речовини на цій підставі не проведено. В роботі [142] показано, що існує коливальне відхилення щодо лінійної залежності різниці між $t_{пл}$ та $t_{кип}$, але варіантів відповідних особливостей будови речовини не запропоновано.

Означений стан вирішення проблеми врахування кластерної будови речовини для адекватного прогнозування властивостей потребує проведення подальшого аналізу та встановлення закономірностей, що є визначальними відносно її впливу на зміну параметрів речовини в гомологічних рядах.

Напрями та умови використання речовин визначаються їх властивостями, які пов'язані з особливостями організації ММВ. Так, фазові перетворення відбуваються за певних характерних температур, за яких енергія у системі перевищує рівень енергії міжмолекулярної взаємодії. Але азеотропи випаровують у тій самій пропорції, що була у розчині, хоча $t_{кип}$ компонентів суміші значно відрізняються. Виходить, що у кластері може бути більш сильна ММВ, ніж між кластерами. За підвищення тиску така надмолекулярна структура руйнується. Тобто температура деструкції кластерів для азеотропних розчинів є більшою за $t_{кип}$ таких розчинів. Труднощі у дослідженнях термодинамічних функцій реальних рідин пов'язані з неповнотою опису фіксованим

статистичним підходом анізотропії ММВ. Це ускладнює адекватне прогнозування властивостей речовин. Одним із напрямів вирішення цієї проблеми є пошук взаємозв'язку між кластерною будовою та властивостями речовини. Найпростіше в якості ідентифікуючого параметра обрати характерні температури фазових переходів.

1.3.2 Обґрунтування можливості ідентифікації кластерної будови речовини за її температурою плавлення

Усі напрями використання речовин спираються на певні параметри їх фізико-хімічних властивостей. Так, $t_{пл}$ є важливим параметром для вогнетривкої футеровки сталеплавильних печей [156] та інших термічних технологій. Але помічено, що багато з цих властивостей мають коливальний характер зростання у кожному гомологічному ряду вуглеводнів [157]. Такі особливості, як чергування властивостей «парних-непарних» молекул, спостерігаються для температур плавлення $t_{пл}$, кипіння $t_{бр}$, спалаху $t_{фр}$, масових швидкостей вигорання тощо [15, 158]. Причому більшу нелінійність має ряд значень $t_{пл}$, ніж $t_{бр}$. Рентгенівський аналіз виявив для непарних *n*-алканів менш щільну упаковку молекул у вигляді більших міжмолекулярних відстаней [159].

Для твердого стану простим важливим параметром речовини є $t_{пл}$. Попередні дослідження показали, що для вуглеводнів нормальної будови прогнозування цього параметра з урахуванням осциляційності залежності (зі зростанням кількості атомів карбону в молекулі), можливе лише якщо передбачити для більшості молекул димерну будову з чергуванням місця кластеризації на першому чи іншому карбоні у ланцюгу молекули. Причиною цього може бути наявність валентного кута у карбоновому ланцюгу, і, як наслідок, різний оптимальний механізм міжмолекулярної взаємодії.

Використовують розрахунки через «серії Атуме» та молекулярну масу (*M*), які прогнозують $t_{пл}$ із середнім відхиленням 4 °C на підставі обробки масиву даних лише з 10 сполук [160]. Пропонують розраховувати властивості вуглеводнів із парною та непарною кількістю атомів карбону за окремими залежностями. Типовим розрахунком є врахування внеску окремих функціональних груп (у тому числі й ізомерних) у формування властивостей речовини, що використовують також і для прогнозування $t_{пл}$ [161], за допомогою дескрипторів структури та індексу Граоваца–Пісанського [158], але дані методики розрахунку не враховують парності-непарності молекул.

Для етану, пропану, н-бутану в твердому стані виявлено шарові структури, з молекулярною геометрією у вигляді прямокутника, п'ятикутника, шестикутника [162], що дозволяє пропану бути упакованим більш щільно, а тому мати найменшу $t_{пл}$, але у цій роботі методики прогнозування $t_{пл}$ не розробляли. Одним із пояснень розбіжності у властивостях сусідніх гомологів може бути кластерна будова речовини та її відмінності для «парних» та «непарних» молекул [15]. Так, за умови формування міцних металевих покриттів електрохімічним шляхом утворюють сплави важких металів у вигляді цільової кластерної будови [163]; для рідкого стану н-гексанолу показано вміст ди-, три- та тетрамерів [68], але вплив наявності надмолекулярних структур на властивості рідини не досліджено. Ефект «парності-непарності» молекул та відповідні властивості зберігаються і для вуглеводнів у рідкому стані, що підтверджено шляхом вимірювання квазіпружного розсіювання нейтронів поблизу точок плавлення н-алканів [164], але розрахункової залежності для даного взаємозв'язку не встановлено.

Параметр $t_{пл}$ добре показав себе як індикатор особливостей будови найменшого кластеру [15]. Це пов'язано з тим, що можливість утворення кластерів із певним координаційним числом надає ряд послідовних значень $t_{пл}$ відповідно до ряду їх молекулярних мас. Для молекул ізомерної будови виникає більше варіантів побудови найменшого кластеру в структурі речовини. Необхідно відмітити, що ізомерні сполуки є більш поширеними у використанні, ніж сполуки нормальної будови (внаслідок широкої номенклатури відповідних хімічних з'єднань), що викликає необхідність розробки методики прогнозування такої базової властивості як $t_{пл}$ для сполук складної будови. Питання адекватності прогнозування $t_{пл}$ пов'язане з вирішенням питання щодо встановлення найменшої надмолекулярної структурної одиниці речовини, що потребує розробки відповідних методик. На цей час засобами фізико-хімічного аналізу для рідин, металів та інших речовин дослідним шляхом встановлено наявність надмолекулярних структур у вигляді кластерів [159]. Тому важливою проблемою, яка зараз лежить у сфері активного наукового пошуку, є встановлення взаємозв'язку між будовою кластерів та властивостями речовини, зокрема з $t_{пл}$.

Валентні кути вуглеводнів становлять 60° – 180° для різних типів гібридизації (sp^3 – орбіталі спрямовані під кутом $109^{\circ}28'$ з тетраедричною будовою молекули; sp^2

– під кутом 120° із трикутною будовою молекули; sp – під кутом 180° з лінійною будовою молекули, 60° – властиво циклопропану як правильний трикутник з найбільшою напруженістю зв'язку). Наявність кута взаємодії означає, що парні та непарні молекули будуть мати різну компліментарність одна до одної та схильність до кластеризації у просторі. Так, рентгенівський аналіз виявив для непарних n -алканів менш щільну упаковку молекул у вигляді більших міжмолекулярних відстаней [159].

Відомо також, що циклобутан може утворюватися шляхом димеризації етилену, вінілацетилен – димеризацією етіну, бензен – тримеризацією етіну, триметилбензен – тримеризацією пропіну (тобто у рідинах відповідні димери або тримери існують, а за температурного впливу та наявності каталізаторів реакція завершується хімічним перетворенням), циклододекан отримують гідруванням продуктів циклотримеризації бутадієну за наявності каталізаторів. Крім того, що циклогексан має найменшу напруженість у молекулі [165]. Тому можна очікувати, що миттєві кластерні структури існують у рідині, а стабільні – у твердому стані речовини. З'ясування наявності та особливостей кластерної будови речовини допоможе прогнозувати її властивості.

Наступним кроком після аналізу вуглеводнів нормальної будови є аналіз вуглеводнів ізомерної будови. У практиці узагальнення властивостей органічних речовин різних гомологічних класів існує підхід на підставі визначення середньої довжини молекули, що найбільш докладно досліджено у методиках розрахунку температури самоспалахування t_{cc} [55]. За принципами комбінаторики для пар кінцевих груп молекули насиченого алкану ізомерної будови розраховують можливу кількість ланцюгів та їх середню довжину. Наприклад, якщо пентан C_5H_{12} має довжину карбонового ланцюга «5», то його ізомер диметилпропан із такою самою брутто-формулою – «3»; тому пентан має t_{cc} $286^\circ C$, а диметилпропан – $450^\circ C$. Наявність інших структур та функціональних груп враховується різними перерахунками. Можна очікувати необхідність використання такої методики і для прогнозування $t_{пл}$ ізомерних сполук з урахуванням кластерної будови. Але безпосередньо спроби адаптувати цю методику до розрахунку $t_{пл}$ не проводилися.

Проведений аналіз досліджень щодо прогнозування властивостей речовини, зокрема $t_{пл}$, показав, що вони здебільшого не враховують ефект періодичності значень параметрів у методиках розрахунку або не передбачають врахування ізомерності

будови молекул. Також у цих роботах не пояснено вплив ММВ та надмолекулярної будови речовини на такий ефект або не запропоновано розрахункової методики його врахування. Але без розробки методики, яка пояснює та враховує коливальність відхилень від загальної залежності, не досягається адекватність розрахункового прогнозу. Тобто проблема адекватності прогнозування $t_{пл}$ не вирішена у першу чергу внаслідок того, що не встановлено найменшу надмолекулярну структурну одиницю речовини як системний базовий параметр для відповідних розрахунків, що потребує розробки нових методик та розрахункових залежностей.

В даній роботі як найменша структурна одиниця речовини розглядається «кластер», а виникнення надмолекулярних утворень позначається терміном «кластеризація». Наявність «кластеру» як фундаментальної найменшої структурної одиниці речовини вимагає взаємної орієнтації молекул, енергетичної вигоди та стабільності в часі (або існування стабільно періодичних структур). Відзначають, що анізотропний характер міжмолекулярної взаємодії сприяє енергетичній вигоді у взаємній орієнтації сусідніх молекул [141]. Така фундаментальна одиниця будови речовини формує її макровластивості. Таким чином, дана робота ґрунтується на пошуку шляхів для прогнозування будови відповідних кластерів.

Індикатором зміни надмолекулярної будови речовини прийнято процеси фазових переходів, першим з яких є плавлення. Розглянуто модель, що за $t_{пл}$ стабільний кластер речовини у твердому стані переходить у кластер як періодичну структуру, яка постійно перегруповується, але має статистично сталий характер. Схожий принцип можна прийняти і для $t_{кип}$. У паровій фазі можуть залишатися кластери у вигляді димерів або більших структур періодичного існування, які, тим не менш, визначають температуру самоспалахування речовини $t_{сс}$, що досліджено для технічних сумішей рідин [12].

Аналіз властивостей вуглеводнів проводився виходячи із припущення існування кластерної надмолекулярної будови з певним координаційним числом. У роботі передбачено встановлення взаємозв'язку $t_{пл}$ вуглеводнів із можливою кількістю атомів карбону в кластері, очікуваною еквівалентною довжиною кластеру $n_{секв}$ та його M . У якості методики індикації координаційного числа кластеру прийнято методику, яка передбачає проведення аналізу ряду $t_{пл}$ щодо пропорційності кластерам різного розміру

для молекули даного складу та конфігурації з урахуванням молярних мас M . Приймаємо, що найменшою структурною одиницею речовини є димери та , у деяких випадках, більш важкі кластери. Такі структури будуть характеризуватися параметрами $n_{\text{Секв}}$ та M , які повинні мати певну кореляцію з $t_{\text{пл}}$ речовини. Можна очікувати, що кластери вуглеводнів або їх похідних з однаковими довжиною та молярною масою формують речовину з однаковою $t_{\text{пл}}$ [16] (розробка методики наведена у розділі 2.2.6):

$$t_{\text{пл}} = 101,85 \ln(n_M) - 452,37, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (1.11)$$

де n_M – показник легкості плавлення, $n_M = n_{\text{Секв}} M_{\text{Секв}}^{0,2}$; $n_{\text{Секв}}$ – еквівалентна довжина кластеру; $M_{\text{Секв}}$ – молярна маса кластеру, пропорційна до його координаційного числа відносно молярної маси мономерного стану (координаційне число «1»), г/моль.

Показник «легкості плавлення» передбачає більший внесок у формування $t_{\text{пл}}$ довжини кластеру, ніж його молярної маси. Формула (1.11) дозволяє оптимізувати для розрахунків очікуваний розмір кластеру. Для проведення такого аналізу за наведеною формулою вирішується зворотна задача: за відомою $t_{\text{пл}}$ визначається показник «легкості плавлення». Надалі оптимізується співвідношення між молярною масою кластеру, його координаційним числом та довжиною, яка і є вихідним параметром оптимізації та використовується для пошуку кореляцій з іншими властивостями речовини.

Для стану розчиненого у воді вуглеводню проміжною ланкою у кластері прийнято молекулу води, що збільшує довжину кластеру на «1», але вихідний принцип будови найменшого такого кластеру визначено за методикою для твердої речовини за $t_{\text{пл}}$ [16], яка передбачає визначення коефіцієнта кластеризації $K_{\text{ТВ}}$ та місця кластеризації за довжиною карбонового ланцюга. З формули (1.11) за відомою $t_{\text{пл}}$ визначається показник легкості плавлення n_M , обирається кілька значень коефіцієнта кластеризації у розчині $K_{\text{розч}}$ з відповідними молярною масою M_e та довжиною кластеру $n_{\text{Смод}}$ (яка відповідає даній моделі). Для показника n_M виникає ряд відповідних розрахункових значень довжини кластеру $n_{\text{Срозр}}$. Модель кластеру з еквівалентною довжиною $n_{\text{Смод}}$, яка дає найменшу похибку ітерації з $n_{\text{Срозр}}$ приймається за характерну для даних умов існування речовини.

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ I

1. Виділено 6 рівнів властивостей речовини, які послідовно формують певні параметри, що визначають пожежну небезпеку речовини: 1) вихідні умови середовища, атомарний склад речовини; 2) спосіб організації атомів у молекулу; 3) спосіб організації молекул у надмолекулярну структуру; 4) властивості, пов'язані з фізичним та хімічним станом, а також з їх зміною; 5) критичні та рівноважні умови процесу горіння; 6) результуючі параметри, які визначають виникнення пожежної небезпеки та поширення горіння. Параметри попередніх рівнів можуть бути використані для визначення параметрів наступних рівнів. На цей час залишається не вирішеною проблема врахування надмолекулярної будови речовин, що може існувати у вигляді кластерів. Тому актуальним є проведення наукових досліджень із виокремлення перспективних параметрів речовини на підставі розробки або вдосконалення існуючих методик для адекватного прогнозування пожежної небезпеки за результатами аналізу властивостей речовини у гомологічних рядах та пошуку відповідних кореляційних залежностей для врахування знайдених ефектів.

2. Проведений аналіз досліджень щодо прогнозування властивостей у гомологічних рядах вуглеводнів та їх похідних показав, що у них переважає однобічний підхід до вирішення цього питання. Досліджені моделі дають похибку вимірювання не менше 7 % та не відбивають коливальностей зміни параметрів у гомологічних рядах вуглеводнів та їх похідних. Таким чином, на цей час не існує загального механізму прогнозування властивостей речовин, що пояснюється опором на базові характеристики молекулярного стану, а не надмолекулярної будови речовини. Тому залишається остаточно не вирішеною і проблема адекватного прогнозування параметрів пожежонебезпечності речовин та матеріалів. Відповідно актуальним є проведення наукових досліджень, які дозволять підвищити збіжність методів прогнозування параметрів фізико-хімічних властивостей речовини за рахунок врахування особливостей макромолекулярної будови речовини. Вирішення даної проблеми передбачає встановлення відхилень від плавної зміни параметрів фізико-хімічних властивостей у гомологічних рядах вуглеводнів та встановлення

відповідностей до них у вигляді врахування конформних змін молекул та змін в організації надмолекулярної будови з розробкою параметра, який такі зміни відбиває.

3. Класифіковано усі методики опису та прогнозування параметрів пожежонебезпеки вуглеводнів та їх похідних на теоретичні та апроксимаційні, які характеризуються або складністю моделей, або наявністю значних обмежень у застосуванні, а також загальним коефіцієнтом кореляції для добірки з 875 сполук 0,83. Доведено, що існує певна подібність між температурами плавлення, спалаху, кипіння та самоспалахування н-алканів. Для температур плавлення доведено існування надмолекулярних структур, тому можна говорити про їх вплив на властивості речовини для різних агрегатних станів та процесів.

4. Показано, що типові методи прогнозування параметрів пожежонебезпеки вуглеводнів та їх похідних спираються на стехіометричний коефіцієнт реакції горіння, температуру кипіння, кількість атомів певного типу, кількість хімічних зв'язків певного типу, індивідуальних коефіцієнтів для окремих сполук або навіть речовин, а також – на умовну грубодисперсну модель молекул та різні комбінації цих принципів. Жоден із цих методів не описує та не пояснює коливання властивостей у гомологічних рядах. Таке різноманіття підходів є лише способом опису деякого іншого параметра, який зараз не використовують у методиках прогнозування фізико-хімічних властивостей речовини. Існуючий обсяг наукових досліджень не розглядає ініціювання горіння через утворення пероксидних кластерів зі структурами, відмінними від мономолекулярного стану. Тому перспективними напрямками розвитку методик прогнозування параметрів пожежонебезпеки є, з одного боку, – моделювання можливих надмолекулярних структур у полум'ї, з іншого боку – розвиток апроксимаційних підходів для опосередкованого врахування такої моделі.

5. Обґрунтовано припущення, що під час ініціювання полум'яного горіння спочатку утворюються пероксидні надмолекулярні структури, конфігурація яких визначає перебіг подальших ланцюгових процесів. Тому нерозв'язаною частиною проблеми розрахункового прогнозування виникнення горіння є врахування існування на початкових стадіях у горючій повітряній суміші процесів, які пов'язані з утворенням пероксидних комплексів. Моделювання цих структур або врахування

опосередкованим шляхом дозволить поглибити знання про процеси, що супроводжують виникнення горіння, та уточнити методику розрахунку відповідних параметрів пожежовибухонебезпеки вуглеводнів та їх похідних.

6. Показано, що сучасні методи дослідної оцінки схильності гетерогенних систем до самозаймання не спираються на усі фізико-хімічні складові цього процесу, а тому потребують вдосконалення. Процеси виникнення горіння рідин та відповідні параметри їх пожежонебезпеки мають у собі ознаки як гетерогенних механізмів випаровування, так і гомогенних процесів полум'яного горіння, що сучасні розрахункові методики не відбивають. Прогнозування ускладнюється для сумішей горючих рідин та горючих рідин із негорючими, що вимагає проведення подальших досліджень у цьому напрямі.

7. Доведено, що напрями та умови використання речовин визначаються їх властивостями, які пов'язані з особливостями організації міжмолекулярної взаємодії. Зроблено висновок, що найбільш узагальнюючим поняттям стосовно позначення надмолекулярної структури є «кластер». Стан вирішення проблеми врахування кластерної будови речовини для адекватного прогнозування її властивостей потребує проведення подальшого дослідження відповідних закономірностей. Труднощі у дослідженнях термодинамічних функцій реальних рідин пов'язані з неповнотою опису фіксованим статистичним підходом анізотропії міжмолекулярної взаємодії. Це ускладнює адекватне прогнозування властивостей речовин. Одним з напрямів вирішення цієї проблеми є пошук взаємозв'язку між кластерною будовою та властивостями речовини. Найпростіше в якості ідентифікуючого параметра обрати характерні температури фазових переходів. Приймаємо, що найменшою структурною одиницею речовини можуть бути димери та характеризуватися параметрами певною довжиною структури, яка не обов'язково буде кратною довжині молекули, та молярною масою, що можна використати у розрахунках.

РОЗДІЛ 2. ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКУ ПАРАМЕТРІВ ВИНИКНЕННЯ ГОРІННЯ З ФІЗИКО-ХІМІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ТА НАДМОЛЕКУЛЯРНОЮ БУДОВОЮ РЕЧОВИН ОРГАНІЧНОГО ПОХОДЖЕННЯ

2.1 Прогнозування фізико-хімічних властивостей н-алканів та н-спиртів

2.1.1 Аналіз особливостей зміни параметрів речовини у гомологічних рядах н-алканів та н-спиртів із виходом на параметри виникнення горіння

Для проведення аналізу даних щодо зміни фізичних властивостей у гомологічних рядах органічних сполук обрано найбільш досліджені класи: н-алкани та н-спирти із довжиною карбонового ланцюга n_C до 20. Для порівняльного аналізу обрано наступні фізичні та фізико-хімічні властивості: температура плавлення $t_{пл}$, кипіння $t_{кип}$, спалаху $t_{сп}$, самоспалахування $t_{сс}$, густина ρ , розчинність у воді γ , в'язкість ν , поверхневий натяг σ , теплота випаровування $H_{вип}$. Ці властивості або є безпосередньо параметрами пожежної небезпеки, або враховуються для прогнозування поведінки горючих матеріалів під час пожежі або поведінки вогнегасних речовин під час її гасіння.

Масштаб значень кожного параметра забезпечено у межах від 0 до 10, причому для параметрів, які змінюються на багато розрядів (розчинність), вживано не просту пропорційність, а більш складні функції перерахунку. Для масштабування прийнято певні функції $f(x)$; для н-алканів: $f(\rho) = (20(\rho - 0,4) + 2)$, $f(\sigma) = 500(\sigma - 0,01)$, $f(\gamma) = 6\gamma^{0,1}$, $f(\nu) = 3\nu^{0,5}$, $f(H_{вип}) = (H_{вип}/15 + 3)$, $f(t_{пл}) = (t_{пл} + 200)/30$, $f(t_{кип}) = (t_{кип} + 170)/70$, $f(t_{сс}) = (t_{сс} - 200)/35$, $f(t_{сп}) = (t_{сп} + 190)/40$; для н-спиртів: $f(\gamma) = 6\gamma^{0,1}$, $f(\nu) = (\nu - 0,5)/2$, $f(\rho) = 200(\rho - 0,79)$, $f(\sigma) = 1000(\sigma - 0,02)$, $f(H_{вип}) = H_{вип}/10$, $f(t_{пл}) = (t_{пл} + 130)/20$, $f(t_{кип}) = t_{кип}/40$, $f(t_{сп}) = t_{сп}/20$, $f(t_{сс}) = (t_{сс} - 200)/30$. Для з'ясування відхилень залежності між двома параметрами, які виявили близький характер зміни у гомологічному ряду, масштабування здійснювалося у межах від 0 до 1 (від найменшого до найбільшого значення). Дані щодо значень обраних параметрів для досліджуваних речовин, головним чином, добирались на інтернет-ресурсах PubChem та NIST [65, 66].

Кореляційні залежності для параметрів речовини, що розглядаються, побудовано відносно модулюючого параметра – кількості атомів карбону сполук гомологічних рядів

н-алканів та н-спиртів або за часткою зростання даного показника; також розглядалися взаємні кореляції між певними показниками властивостей речовини. Математичний опис певної залежності створювався на підставі побудови ліній «тренда» у програмному середовищі «Excel», причому опис поліномом розглядався в останню чергу. Надалі ця залежність за необхідності коригувалася введенням додаткових параметрів. Очікується виявити синхронні аномалії у зміні обраних параметрів фізико-хімічних властивостей речовини для тестування у такий спосіб наявності та особливостей надмолекулярної будови речовини, що дозволить встановити певні кореляційні залежності.

Очікуваними профілями зміни залежностей є лінійний – оскільки наступний гомолог у ряду вуглеводнів нормальної будови є довшим та важчим за попередню сполуку на фіксоване значення, групу CH_2 , або наближений до експоненційної залежності – оскільки внесок довжини та ваги цієї групи у загальний параметр зменшується. Так, у ряду н-алканів зростання «арифметичних» параметрів речовини відбувається на сталі значення: довжини молекули – на $\Delta n_C = 1$, стехіометричного коефіцієнта реакції горіння – на $\Delta \beta = 1,5$, молярної маси – на $\Delta M = 14$ г/моль, тобто зростання відбувається лінійно; але частка зростання цих параметрів на частині гомологічного ряду від етану до ейкозану змінюється за принципом $(A_{n+1} - A_n)/A_n$ у межах: $r_\beta = 0,75 - 0,052$, $r_M = 0,875 - 0,052$, $r_{n_C} = 1,0 - 0,0526$, рис. 2.1. Тобто вказані параметри в цілому поводять себе ідентично з $R = 0,999$. У ряду н-спиртів зростання довжини молекули відбувається на $\Delta n_C = 1$ (але починаючи з $n_{C+O} = 2$), коефіцієнта β – на $\Delta \beta = 1,5$ (але починаючи з $\beta = 1,5$), молярної маси – на $\Delta M = 14$ г/моль (але починаючи з $M = 32$ г/моль), тому діапазони зміни часток зростання цих параметрів від етанолу до ейкозанолу відносно н-алканів відрізняються: $r_\beta = 1,0 - 0,053$, $r_M = 0,4375 - 0,054$, $r_{n_C} = 0,5 - 0,05$, рис. 2.1. Параметри зростання цих показників та часток їх зростання можна використовувати у залежностях прогнозування інших показників у якості калібруючих та модулюючих, але з них для врахування особливостей кластерної будови або ефекту глобулізації довгих молекул підходить лише n_C .

На першому етапі аналізу необхідно порівняти характер зміни фізико-хімічних параметрів н-алканів та н-спиртів із довжиною карбонового ланцюга молекули до $n_C = 20$ шляхом їх співвіднесення у відносних координатах, рис. 2.2 та 2.3.

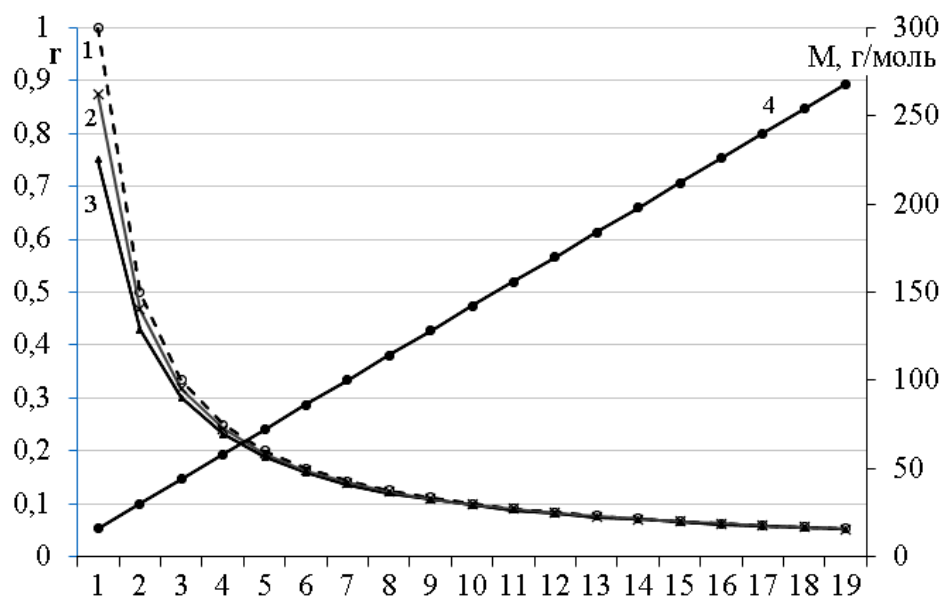


Рис. 2.1. Зміна абсолютного значення та частки «арифметичних» параметрів у ряду n-алканів: 1, 2, 3 – зміна часток зростання ρ , M , β ; 4 – зростання M

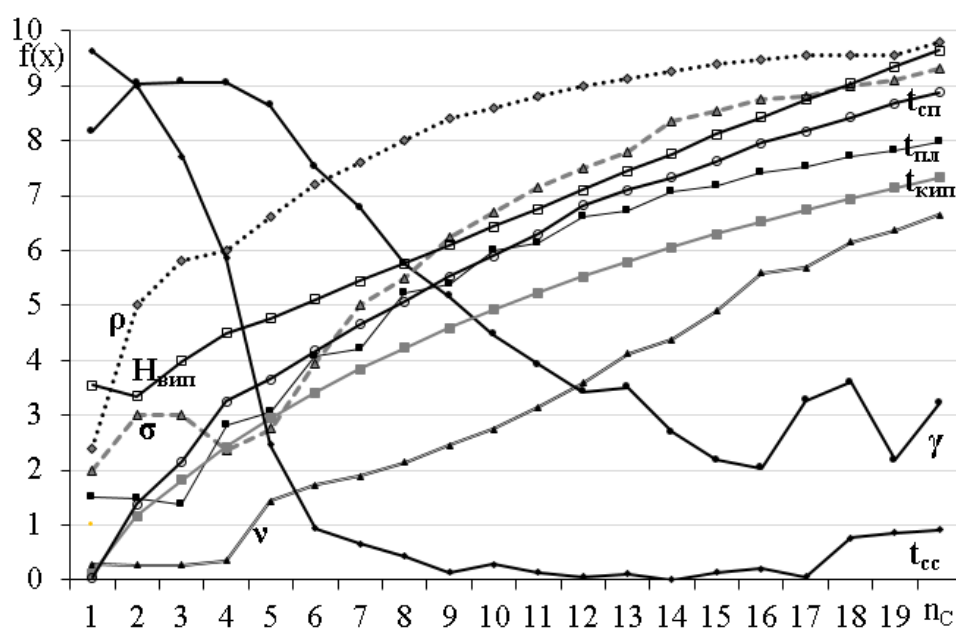


Рис. 2.2. Масштабована зміна властивостей n-алканів у відносних координатах

Розглянуто наступні масштабовані параметри [65, 66]: температура плавлення $t_{пл}$, кипіння $t_{кип}$, спалаху $t_{сп}$, самоспалахування $t_{сс}$, густина ρ , розчинність у воді γ , в'язкість ν , поверхневий натяг σ , теплота випаровування (пароутворення) $\Delta H_{вип}$. Масштаб значень кожного параметра забезпечено у межах від 0 до 10, причому для параметрів, які змінюються на багато розрядів (розчинність спиртів) застосовано не просту пропорційність, а більш складні функції для перерахунку.

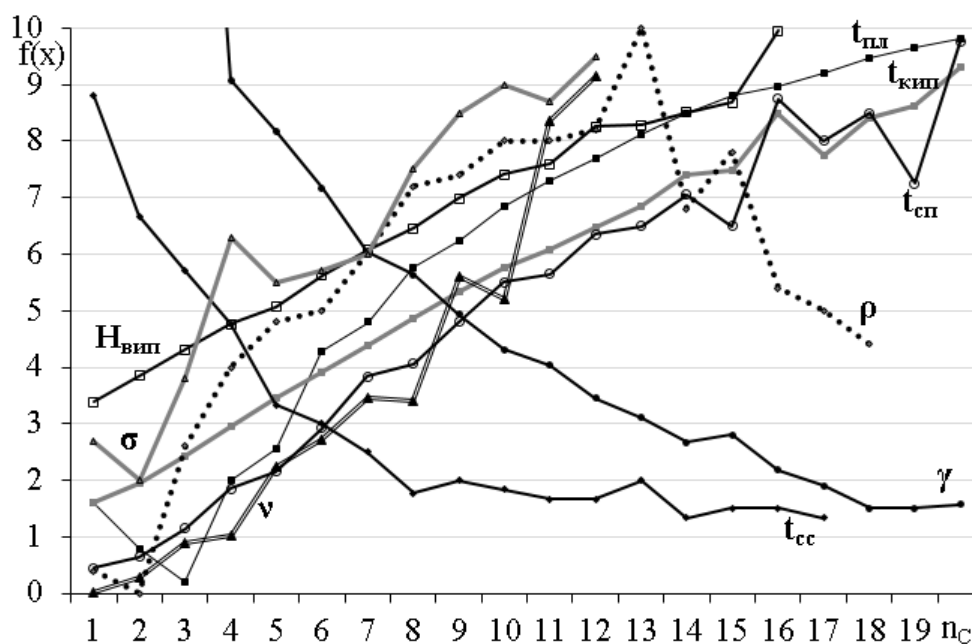


Рис. 2.3. Масштабована зміна властивостей n-спиртів у відносних координатах

З обраних для проведення аналізу параметрів лише $t_{пл}$ пов'язана із властивостями речовини у твердому стані, в якому можна очікувати явний внесок міжмолекулярної взаємодії у процес формування властивостей речовини. Незважаючи на це, всі параметри здебільшого на частині досліджуваного діапазону мають коливальності зміни залежностей у гомологічному ряду, але цей ефект для тих саме гомологів спостерігається не синхронно для всіх параметрів. Тим не менш, можна знайти деякі відповідності для певних ефектів, що спостерігаються зі збільшенням довжини карбонового ланцюга.

У довідковій та дослідній літературі іноді мають місце неточності. Тому до аномалій залежностей необхідно ставитись з обережністю та повторно перевіряти певні дані за іншими джерелами, або за поведінкою інших параметрів. Так, нелогічною виглядає аномалія бутанолу на залежності для поверхневого натягу, яка має лінійний характер; але синхронна аномалія помітна і для в'язкості. На залежностях для $H_{вип}$ та ρ n-алканів помітні синхронні аномалії для етану та пропану, що можна пояснити відсутністю багатьох конформних структур зі складними формами, що визначає більшу щільність упаковки молекул (метан має меншу щільність упаковки через відсутність зв'язку C—C). Тоді виходить, що існують певні аномалії у молекулярній та надмолекулярній будові речовини, які можуть проявлятися як синхронно, так і несинхронно у значеннях певних параметрів.

Явище зміни властивостей вуглеводнів, кратне 5 каркасним атомам карбону в їх ланцюгу, пояснюють «пентановою інтерференцією», що проявляється у стабілізації цього ланцюга ланками по 5 каркасних атомів (бутанол має 4 каркасних атоми карбону та 1 оксиген). Молекули більшої довжини будуть отримувати додаткові конформні конфігурації внаслідок перегину. Тоді, крім впливу наявності надмолекулярних структур, на ефективну довжину молекули або кластеру буде впливати усереднена довжина конформних конфігурацій даної молекули.

Необхідно оцінити ступінь кореляції між певними параметрами. Так, кореляція між рядами значень $t_{\text{кип}}$ та $t_{\text{сп}}$ н-алканів становить $R=0,999$. Якщо для цих рядів найменше значення прийняти за 0, а найбільше за 1, то середнє відхилення буде становити 1,6 % з максимальним відхиленням у 13 %. Тобто використання $t_{\text{кип}}$ для прогнозування $t_{\text{сп}}$ або ТМПП має під собою підстави, але, водночас, й об'єктивну похибку внаслідок неповної відповідності профілю зміни $t_{\text{кип}}$ у гомологічному ряду н-алканів до профілю $t_{\text{сп}}$. Ця невідповідність простежується на рис. 2.2: залежність для $t_{\text{сп}}$ має незначні коливальності, подібні до тих, що спостерігаються для $t_{\text{пл}}$. Аналогічним є спосіб опису $t_{\text{сп}}$ через $t_{\text{пл}}$ має $R=0,98$ із середнім відхиленням 13 %. Для н-спиртів за означеною методикою оцінки кореляція між рядами значень $t_{\text{кип}}$ та $t_{\text{сп}}$ н-алканів становить $R=0,99$ із середнім відхиленням – 7,3 %, максимальним – 24,4 %; аналогічний опис $t_{\text{сп}}$ через $t_{\text{пл}}$ має $R=0,97$ із середнім відхиленням 28 %. Тобто за температурних умов « $t_{\text{сп}}$ » залишається певна частка кластерів, які групуються або за принципом «парних», або «непарних» молекул, що викликає осциляційність.

З досліджуваних властивостей речовини найбільш близький до лінійного характер має $H_{\text{вип}}$ для н-алканів та н-спиртів, а також для $t_{\text{кип}}$ н-спиртів до $n_C=14$. Для н-спиртів формула $\Delta H_{\text{вип}}=37,3+4,75(n_C-1)$ кДж/моль забезпечує $R=0,999$, середнє відхилення 0,8 %; для н-алканів $\Delta H_{\text{вип}}=3,5+5,1(n_C-1)$ кДж/моль – $R=0,999$, середнє відхилення 2 %. Для н-спиртів формула $t_{\text{кип}} = 66+17,7(n_C-1)$ оС забезпечує $R=0,999$, середнє відхилення 1 % для $n_C= 1-14$, більшість наступних розрахованих $t_{\text{кип}}$ вуглеводнів надають завищене значення. Обмеження останньої формули по довжині молекули викликано тим, що пряме врахування кількості атомів карбону не враховує можливих ефектів глобулізації довгих молекул, а також наявності кластерів та способів їх утворення.

Плавні залежності з експоненційним характером можна моделювати на базі «арифметичних» властивостей молекули: довжини каркасу ланцюга, молярної маси, стехіометричного коефіцієнта реакції горіння; серед них зручніше користуватися параметром «довжини». Для *n*-алканів плавність має $t_{\text{кип}}$, незначні коливання – $t_{\text{сп}}$. Частка зростання кількості каркасних атомів зменшується для більш довгих молекул за законом: $r_{\text{nc}} = (n_{\text{Cn}} - n_{\text{C(n-1)}})/n_{\text{C(n-1)}}$. Тоді можна запропонувати опис $t_{\text{кип}}$ та $t_{\text{сп}}$ у межах $n_{\text{C}} = 1-20$ (для метану взято $r_{\text{nc}} = 7$): $t_{\text{кип}} = 100/r_{\text{nc}}^{0,57} - 185$ ($R=0,999$ із середнім відхиленням $5,7$ °C), $t_{\text{сп}} = 100/r_{\text{nc}}^{0,472} - 236$ ($R=0,999$ із середнім відхиленням $3,2$ °C). Але більшість параметрів речовини змінюються у гомологічних рядах з коливальностями, ступінчастістю або окремими аномаліями. Для врахування цих явищ необхідно розуміння їх природи і можливих моделей опису; узагальнений підхід для цього не працює, а необхідне внесення індивідуальних коригувань.

Якщо врахувати можливість тієї самої еквівалентної довжини для наступного гомологу за наявності конформних змін або для кластерів, то використання часток збільшення стає складнішим, оскільки можуть бути випадки з $r_{\text{nc}} = 0$ або від'ємними значеннями. Також за цим принципом неможливо описати «негативні ефекти» у гомологічних рядах, коли параметр має нетипову зміну на певній ділянці залежності. Так себе поводить $t_{\text{пл}}$ у багатьох гомологічних рядах вуглеводнів для перших гомологів [23]. Проведено спробу апроксимувати $t_{\text{пл}}$ *n*-алканів через частки збільшення довжини молекул та кластерів у гомологічному ряду (димери непарних *n*-алканів за кількістю каркасних атомів є на «1» коротшими, ніж кількість каркасних атомів двох молекул): $t_{\text{пл}} = (-390 + 162/r_{\text{nc}}^{0,33}) \cdot (1 - r_{\text{ncекв}})^{0,4}$, де $r_{\text{ncекв}}$ – частка зміни довжини кластера між сусідніми гомологами; формула не працює для метану та етану, починаючи із пропану отримано $R=0,99$ із середнім відхиленням 10 °C. Тобто кореляції за одним параметром мають місце лише в окремих випадках. Для адекватного прогнозування $t_{\text{пл}}$ необхідно врахувати більш, ніж димерну будову в твердому стані метану й етану та відповідну масу кластеру. А для прогнозування $t_{\text{сп}}$ необхідно додатково враховувати великі стехіометричні коефіцієнти реакції горіння перших гомологів рядів органічних речовин, що потребує більших температур для утворення відповідних концентрацій.

За умов $t_{\text{кип}}$ руйнується надмолекулярна будова до мономолекулярного стану або

до найменшого стабільного кластера (мурашина кислота випаровується як димер [69]). Це робить $t_{\text{кип}}$ аналогом температури піролізу. Якщо проаналізувати мурашину кислоту за формулою (1.11), то відповідно до її $t_{\text{пл}}=8,3$ °C для неї можна запропонувати існування суміші гекса- та гептамерів. З цього виходить, що за збільшення температури їх вміст зменшується, утворюються кластери з меншим координаційним числом, а за $t_{\text{кип}}$ димери мурашиної кислоти або виникають за поділу та перегрупування кластерів, або ця температура є достатньою для подолання димерами, які існують, сил ММВ. Саме на цей процес витрачається теплота випаровування $\Delta H_{\text{вип}}$.

Розроблено універсальну формулу (1.9) для прогнозування $\Delta H_{\text{вип}}$ полярних та неполярних органічних рідин: $\Delta H_{\text{вип}}=8,912 \cdot 10^{-4} T_{\text{кип}}+5n(T_{\text{кип}}-273)M^{-0,05}$, де n – для рідин із однією полярною групою – «1», з більшою кількістю – « $N-1$ ») [53], але область її застосування виявилася обмеженою довжиною $n_C=1-8$ у масиві обраних вуглеводнів різних гомологічних класів. Тому в розділі 3.1.1 описано процес розробки даної формули та проведено її доопрацювання для $n_C=1-20$.

Для багатьох залежностей на рис. 2.2 та 2.3 відмічено наявність осциляційності або пульсацій. Для пояснення та врахування таких аномалій у даній роботі раніше передбачено кластерний принцип надмолекулярної будови вуглеводнів (наприклад, у вигляді димерів) для прогнозування $t_{\text{пл}}$ у гомологічному ряду, що передбачає чергування будови молекул з парною або непарною кількістю атомів карбону або ступінчасті зміни у будові кластерів більшої довжини. З урахуванням цього положення був розроблений показник «легкість плавлення» n_M та на його основі формула (1.11) для прогнозування $t_{\text{пл}}$ масиву з 90 сполук різних гомологічних класів вуглеводнів [16]: алканів нормальної та ізомерної будови, алкенів, алкінів та циклоalkanів із кількістю атомів карбону до 15. Розглянуто питання – яку довжину повинен мати кластер гектану, $C_{100}H_{202}$, відповідно до його $t_{\text{пл}} = 115,2$ °C, щоб відповідати формулі (1.11); виявилось – 56, тобто 144 атоми карбону кластеру повинні бути у глобулах по його краях (по 72 атоми). Число 56 приблизно відповідає кількості «кульок» (50 шт.), за умови моделювання димеру гектану в межах статистичної асоційованої теорії рідин, коли одна «кулька» моделі представляє 4 атоми карбону [73]. Тобто починаючи з певної кількості атомів карбону, в безперервному ланцюгу відбувається глобулізація молекули зі зменшенням її

довжини, причому для кластерів лінійної будови це буде відбуватись легше.

Можна розглянути способи врахування кластерної будови речовини і для моделювання механізмів утворення інших параметрів. За температур, більших за $t_{пл}$ можна очікувати існування розчину кластерів із різним координаційним числом аж до мономолекулярного стану. Тоді відповідне прогнозування передбачає застосування статистичних методик. Але все ж таки можна застосувати принципи врахування довжини кластерів для формування залежності для розчинності у воді.

Відомо, що навіть декілька молекул розчинника можуть структурувати увесь розчин. Тобто молекули води кластеризуються у надмолекулярну структуру паралельно молекулі розчиненої речовини, тому повторюють її будову. Тоді кількість молекул води n_{H_2O} , асоційованих однією молекулою (або кластером) розчиненої речовини, можна оцінити за кількістю її атомів карбону та гідрогену. Будову найменшого кластеру для розчиненого вуглеводню оцінено за методикою визначення будови та коефіцієнта кластеризації $K_{ТВ}$ для твердого стану [16]. З формули (1.11) за відомою $t_{пл}$ визначають показник легкості плавлення n_M , за яким на підставі молярної маси кластеру M та прогнозованого коефіцієнта кластеризації вуглеводню у розчині $K_{розч}$ оптимізують очікувану еквівалентну довжину кластеру $n_{Срозр}$ у серії паралельних розрахунків.

Цікавою виявилася можливість прогнозування азеотропності розчинів. Відомим є азеотропний склад розчину етанолу у воді. Кисень входить до VI групи таблиці Менделєєва, тоді можна очікувати асоціювання до молекули води 6 молекул етанолу (аналогічно до будови сніжинки). Але спрацювала модель розчинності як асоціювання у двох перпендикулярних площинах: до 1 молекули води має асоціюватися 12 молекул етанолу. Або за розрахунку на 1 моль води: 18 мл води асоціює 435,5 мл етанолу, що становить 96,03 % розчину та співпадає з відомою точкою азеотропності даної системи.

За результатами проведеного дослідження на підставі синхронності кривих виявлено фізико-хімічні параметри, які можна використовувати для взаємного прогнозування. З огляду на осциляційність та ступінчастість деяких кривих зроблено припущення щодо кластерної будови речовини з різним принципом кластеризації для представників гомологічного ряду. Тому відповідні параметри речовини стають індикатором надмолекулярної будови, що дозволяє проводити її моделювання. З опором на таку методику

отримано сім математичних виразів, які працюють із доброю кореляцією для тестування працездатності різних принципів опису: за довжиною карбонового скелета молекули або кластера, за часткою зростання довжини молекули або кластера, з використанням взаємних кореляцій між параметрами. Основною відмінністю розробленого підходу є пошук шляхів для врахування надмолекулярної будови речовини. Для цього використано показник легкості плавлення, який враховує довжину та молярну масу модельованого кластеру. Довжина кластеру не завжди є пропорційною до довжини мономера, а коефіцієнт кластеризації може різнитися для різних гомологів. Такий підхід є більш чутливим до властивостей речовини, ніж на підставі параметрів мономерного стану.

Але під час моделювання за розробленою методикою є умовний момент, який полягає у тому, що модель будови кластеру базується на першому припущенні, яке працює для певного члена гомологічного ряду вуглеводнів. Тоді усі інші моделі кластерів відштовхуються від цієї схеми. Також залишились остаточно не встановленими причини формування лінійних або експоненційних профілей залежностей, кореляція певних показників *n*-спиртів із довжиною карбонового або карбоно-гідроксильного ланцюга, що потребує подальших досліджень. Проведені дослідження та встановлені розрахункові залежності є валідними у межах $n_C=1-20$ для *n*-алканів та *n*-спиртів та може бути досліджено їх поширення на інші гомологічні класи вуглеводнів. Уточненню підлягає методика оцінки будови та довжини кластеру; потребує розширення номенклатурна та кількісна база сполук для підтвердження працездатності універсальної формули (1.9), яка прогнозує $N_{\text{вип}}$.

У подальшому передбачається провести розширене прогнозування обраних параметрів властивостей речовини за розробленими принципами, у тому числі параметрів пожежної небезпеки, для розширеної номенклатури гомологічних класів вуглеводнів. Моделювання надмолекулярної будови при цьому буде мати індивідуальні особливості, як для кожного гомологічного класу, так і всередині цих класів, що характеризується умовністю внаслідок неможливості перевірки моделі кластерів навіть на рівні сучасних методів досліджень речовини.

2.1.2 Можливості врахування кластерної будови для математичного опису зміни властивостей у гомологічних рядах *n*-алканів та *n*-спиртів

У дослідженні проаналізовано динаміку змін фізичних та фізико-хімічних властивостей у гомологічних рядах вуглеводнів на прикладі *n*-алканів та *n*-спиртів: температур плавлення $t_{пл}$, кипіння $t_{кип}$, спалаху $t_{сп}$, самоспалахування $t_{сс}$, густини ρ , розчинності у воді γ , в'язкості ν , поверхневого натягу σ , теплоти випаровування $H_{вип}$. Виявленню та аналізу підлягав вид залежностей – наявність лінійного або експоненційного характеру, а також їх аномалії – осциляційні, ступінчасті, одиночні відхилення від загальної залежності. Ці особливості потребують пояснення та способів врахування. На даний момент практичні розрахунки не враховують цих явищ.

Лінійний характер залежності у гомологічному ряду є пропорційним «арифметичним» або накопичувальним властивостям речовини (рис. 2.1; тип залежності № 1): кількості атомів карбону або каркасній довжині молекули, а також молярній масі або стехіометричному коефіцієнта реакції горіння, але останні не завжди працюють для молекул ізомерної будови. Такі властивості речовин поводять себе так, нібито додаткова ланка наступного гомологу займає окреме індивідуальне місце у просторовій моделі формування відповідного показника. Залежності, наближені до лінійних, також іноді виникають за умови накладання протилежних експоненційних ефектів (тип залежності №2), які пропорційними зменшенню частки внеску «арифметичного» показника для наступного гомолога. З певними спрощеннями до цих класів можна залучити наступні залежності (рис. 2.2 та 2.3): клас 1 – $t_{кип}$ та $H_{вип}$ спиртів; клас 2 – $t_{сп}$ спиртів, ν та $H_{вип}$ алканів.

Залежності з експоненційним характером теж умовно можна поділити на 2 класи (рис. 2.2 та 2.3): клас 3 – переважно експоненційні – $t_{сс}$ та γ спиртів, $t_{кип}$ та $t_{сп}$ алканів; клас 4 – експоненційні з накладанням інших залежностей – $t_{пл}$, σ , ρ алканів та спиртів, $t_{сс}$ та γ алканів, ν спиртів. Скоріше за все ці залежності в першу чергу накладаються з лінійними, а у другу – з додатковими. Але, не враховуючи такого ефекту, властивості речовин із експоненційним характером зміни значень у гомологічному ряду поводять себе так, нібито додаткова ланка наступного гомологу не займає місця, але відповідний елемент стає важчим на певну частку.

Лінійні залежності (класи 1 та 2), незалежно від причини лінійності, можна описувати з метою прогнозування рівняннями виду $y=ax+b$. Так, для *n*-спиртів формула прогнозування теплоти випаровування за довжиною карбонового ланцюга (*y* якості «арифметичного» показника властивостей речовини) за формулою $\Delta H_{\text{вип}} = 37,3 + 4,75(n_C - 1)$ кДж/моль забезпечує $R=0,999$ із середнім відхиленням 0,8 %. Замість n_C можна було використати інші «арифметичні» показники – молярну масу *M* або стехіометричний коефіцієнт реакції горіння β , які в одному гомологічному ряду мають однаковий шаг зміни, тоді у рівнянні $y=ax+b$ зміниться складова «*ax*».

Практичні розрахунки часто ґрунтуються не на «арифметичних», а на експериментальних властивостях, які легко встановити, наприклад, $t_{\text{кип}}$ [55, 56], та теж дозволяють використовувати лінійні залежності. Але, як показують дані рис. 2.2 та 2.3, жоден із параметрів не поводить себе абсолютно ідентично до інших, що робить неможливим такий підхід для точного прогнозування. Тим не менш, такі кореляції являють собою інтерес як теоретичний, так і практичний.

Універсальні залежності, які дозволяють розраховувати властивості різних гомологічних класів, мають більш складний характер та повинні враховувати різні відмінності між вуглеводнями. Для прогнозування $H_{\text{вип}}$ широкої номенклатури вуглеводнів розроблено формулу (1.9) на підставі значень $t_{\text{кип}}$, *M* та коефіцієнта гомологічного ряду. Для добірки з 21 сполуки різних гомологічних рядів (алканів, спиртів, дієнів, фенолів, кетонів, гліколей, альдегідів, ароматичних та нітросполук нормальної та ізобудови) отримано $R=0,996$ із середнім відхиленням 1,3 кДж/моль.

Для деяких параметрів даний аналіз виявив наявність явища «парності-непарності» як чергування властивостей молекул із парною та непарною кількістю каркасних атомів. Найбільш чітко у всьому дослідженому діапазоні $n_C=1-20$ це простежується для $t_{\text{пл}}$ *n*-алканів та $t_{\text{сп}}$ *n*-спиртів. Для останніх ця залежність два рази змінює чергування осциляційності (тобто існує ще і ступінчастість): після 5 атомів карбону в молекулі (6 каркасних атомів, враховуючи кисень) та перед 10 атомами (10 каркасних атомів, враховуючи кисень), що може бути проявами «пентанового ефекту» або зміною точки кластеризації за довжиною карбонового ланцюга.

Для *n*-алканів суттєва коливальність на всьому дослідженому діапазоні довжин

молекул спостерігається лише для $t_{пл}$. Для інших параметрів певні відхилення від загальної тенденції залежності спостерігаються лише на частині обраного діапазону гомологічного ряду, а деякі мають цілком плавний характер, наприклад, $t_{кип}$ н-алканів. Також помітні відхилення не за принципом коливальності в області перших членів гомологічного ряду (до пропану або бутану) для v , $H_{вип}$, ρ , σ , γ , $t_{кип}$, що можна також пов'язати з відсутністю «пентанового» ефекту, який буде певною мірою проявлятися у властивостях більш довгих вуглеводнів. Поясненням може також бути те, що, починаючи з бутану, різко збільшується кількість конформних конфігурацій молекули, тоді деякі з них виявляються у системі міжмолекулярної взаємодії більш короткими, відповідно більш короткою стає усереднена довжина цих конформних конфігурацій. Також, різка зміна характеру залежності спостерігається для t_{cc} після $n_C=5$. Для γ , t_{cc} та у незначній мірі для в'язкості виникає ще одна область відхилень, які не передбачає тенденція цих залежностей, після $n_C=15$, що може бути пов'язано з виникненням глобулізації довгих молекул. В'язкість працює як опір текучості – розтягненню молекул, осциляційність на цьому відрізку говорить про те, що «парні» та «непарні» молекули глобулізуються по-різному. Звертає на себе увагу подібність графіків для t_{cc} та γ , що може свідчити про близькість надмолекулярної будови розчинів однакових молекул у воді та у повітрі – у вигляді водо- або пероксидвмісних кластерів. Такий самий ефект спостерігається і для н-спиртів. Між н-алканами та н-спиртами є ще одна аналогія: для t_{cc} , починаючи з $n_C=12$, значення виявляються меншими за $t_{кип}$; тому випаровування в умовах досліджень відбувається за зменшеної температури відносно $t_{кип}$, тоді пара, що утворюється, може містити більшу частку кластерів.

Для н-спиртів із $n_C < 5$ відсутні ефекти відхилень від тенденцій зміни графічних залежностей (крім метанолу та етанолу за параметром $t_{пл}$, а також метанолу за параметрами ρ та σ), що демонструє принципову різницю у будові речовини н-спиртів та н-алканів у рідкому стані. А ось графік $t_{пл}$ н-спиртів демонструє дивну подібність до графіка для н-алканів із $R=0,996$, причому аналіз за довжиною молекули не враховує групу OH, так, начебто за кластеризації у твердий стан вона виявляється боковою; також відзначимо, що для метанолу та етанолу негативний ефект є більш інтенсивним, ніж для метану та етану, що скоріше за все визначається їх більшою молярною масою. Значною коливальністю у

всьому діапазоні досліджених значень n_C відзначаються ρ , v , σ н-спиртів; незначну має γ та t_{cc} . Обмежена розчинність у воді н-спиртів починається з н-бутанолу, причому якщо пропілгідроксильну групу прийняти як одну ланку карбонового ланцюга молекули, то відповідна залежність отримає близький характер до t_{cc} . Починаючи з $n_C=14-16$ помітні аномалії у залежностях для $H_{вип}$, ρ , γ , t_{cc} , $t_{сп}$, $t_{кип}$. Для перших трьох параметрів це можна пояснити тим, що $t_{кип}$ відповідних н-спиртів є більшою за стандартну, тобто параметри наведено для підвищених температур. З іншого боку, можлива глобулізація довгих молекул. Примітним також є те, що деякі параметри повторюють профіль іншого параметра на частині обраного діапазону довжин карбонового ланцюга, як, наприклад, $t_{кип}$ та $t_{сп}$ для «довгих» спиртів. Подібними є залежності для ρ та σ : завищене значення відносно тенденції графіків для метанолу, негативний ефект залежностей після тридеканолу (для поверхневого натягу для побудови цільної залежності не достатньо даних, але для гексадеканолу $\sigma = 0,0285$ Н/м, більша, ніж для додеканолу $\sigma=0,0295$ Н/м). Виникає припущення, що деякі властивості н-спиртів визначаються лише довжиною карбонового ланцюга, а деякі – довжиною карбоно-гідроксильного ланцюга, тобто корелюють із більш довгим ланцюгом на «1», ніж карбоновий.

Враховуючи наявність у спиртів гідроксильної групи, вони схильні до асоціації з утворенням надмолекулярної будови за рахунок водневого зв'язку. Так, у гептанолі встановлено наявність димерів, тримерів, тетрамерів [68]. Можливо, різні властивості визначаються наявністю найменшого, найбільшого або усередненого кластеру. Відомо, що формування параметрів випаровування сумішей визначається існуванням найменшого кластеру. Так, у розрахунку $t_{сп}$ неазеотропних сумішей взаєморозчинних рідин за малого вмісту важкокиплячого компонента (до 5 %) $t_{сп}$ не підвищується. Для більшого вмісту висококиплячої рідини застосовують залежність її внеску від частки вмісту [56]. Тоді, якщо у рідині наявні кластери з різним координаційним числом, то на властивості рідини більший вплив буде спавляти наявність менших (легкокиплячих) кластерів. Таким чином, деякі параметри речовини можливо прогнозувати за даними щодо молекулярного рівня організації речовини, а для інших – надмолекулярного рівня.

Існує температура переходу кристалічної будови речовини t_{tr} , яка для алканів збігається або є трохи більшою за $t_{пл}$ [67], графік $t_{tr}(n_C)$ залежності для н-алканів

виявляється менш коливальним. Тобто за t_{tr} відбувається уніфікація структур надмолекулярної будови. Оскільки немає різкої зміни інтенсивності випаровування можна вважати, що у цей момент кластерна будова збереглася. Для сумішей кластерів за збільшення температури від $t_{пл}$ до $t_{кип}$ працює їх усереднена еквівалентна довжина з поступовим збільшенням частки кластерів із меншим координаційним числом або мономерів, що працює на зменшення амплітуди пульсацій значень характерних температур у гомологічному ряду. Так, для залежності $t_{сп}$ пульсації є помітними, але у меншій мірі, ніж для $t_{пл}$ та без аномалій для перших членів гомологічного ряду.

За даними проведеного аналізу найбільш чітко вплив кластерної будови речовини проявляється в осциляційності залежності для $t_{пл}$ алканів та спиртів. Тому на підставі проведених досліджень [23, 25] розроблено формулу (1.11), яка описує зміну $t_{пл}$ вуглеводнів на базі розробленого показника легкості плавлення n_M , який залежить від еквівалентної довжини та молярної маси кластеру. Формула (1.11) описує $t_{пл}$ н-алканів та н-спиртів у діапазоні довжин карбонового ланцюга $n_C=1-20$ та $n_M=13-165$ з $R^2=0,9997$. Головною складністю користування формулою (1.11) для прогнозування $t_{пл}$ є відсутність відомостей щодо структурних особливостей кластеру, які необхідно врахувати для визначення його довжини та показника n_M . Тоді іншим способом її застосування є можливість оцінювати структурні особливості кластеру за умови проведення розрахунку в зворотному напрямі.

Розглянуто модель водорозчинності речовини γ з використанням принципів кластерної будови (докладніше у розділі 2.2.7). З урахуванням очікуваної довжини водо-вуглеводневого кластеру, кількості асоційованих молекул води та молярної маси мономера вуглеводню розроблено формулу (2.25), яка прогнозує розчинність у воді для добірки з 40 сполук н-алканів та н-спиртів (n_C до 20) з $R=0,99$ та середнім відхиленням 20 %, що є непоганим результатом, оскільки γ змінюється на 7 порядків. Наявність певної межі розчинності говорить про зв'язування усієї маси води у міцелоподібні структури даною кількістю розчиненої речовини.

Помічено подібність графіків зміни γ для н-алканів та н-спиртів та $t_{сс}$, що свідчить про подібність надмолекулярних структур за умови асоціації вуглеводню у кластери з водою або з киснем повітря. Тоді ініціювання виникнення горіння у

вигляді кластерних структур пероксидного типу можна описати процесами розчинності. У випадку самоспалахування можна розглянути модель розчинності газоподібного стану вуглеводню у повітрі за рахунок утворення пероксидних груп.

У даній роботі показано, що деякі відхилення у залежностях зміни певних параметрів у гомологічних рядах вуглеводнів визначаються відмінностями у їх кластерній будові: утворення різними вуглеводнями кластерів із різним координаційним числом, кластерів із різним місцем кластеризації двох молекул за довжиною вуглеводню за принципом «парних-непарних» молекул, глобулізацією довгих молекул вуглеводнів. Тоді визначальним параметром властивостей речовини обрано еквівалентну довжину кластеру з використанням у якості коригуючого параметра молярної маси молекули або кластеру, що використано у формулі (1.11) та інших. Але залишились остаточно не встановленими причини формування лінійних або експоненційних профілей, кореляція певних показників н-спиртів із довжиною карбонового або карбоно-гідроксильного ланцюга, що потребує подальших досліджень. Встановлені розрахункові залежності є валідними у межах $n_C=1-20$ для н-алканів та н-спиртів та може бути досліджено їх поширення на інші гомологічні класи вуглеводнів. Уточненню підлягає методика оцінки будови та довжини кластеру; потребує розширення номенклатурна та кількісна база сполук для підтвердження працездатності формули (1.9), яка прогнозує $N_{\text{вип}}$.

2.1.3 Дослідження взаємозв'язку фізико-хімічних параметрів н-алканів та н-спиртів із параметрами виникнення горіння

Досліджується гіпотеза, оснований на тому, що адекватне прогнозування властивостей речовини потребує моделювання надмолекулярної будови. Відмінності у надмолекулярній будові та конформних змінах молекул можна відображати шляхом розрахунку еквівалентної довжини кластеру $n_{\text{Секв}}$. Але спочатку необхідно встановити відповідні залежності від кількості атомів карбону для сполук нормальної будови.

Якщо розглянути процес розчинності у воді, то ідеальним виглядає співвідношення 1 моль спирту (алкану) на 1 моль води, коли кожна молекула вуглеводню асоційована з однією молекулою води (можливі також варіанти 2 на 1 моль та 1 на 2 моля). Але тоді максимальні масові концентрації розчинності були б певною мірою пропорційні кількості

атомів карбону в молекулі. Тим не менш, розчинність зменшується набагато швидше. За аналізом, співвідношення молярної маси води до молярної маси спирту від н-бутанолу до н-ейкозанола зменшується менше, ніж на порядок, у той час, як розчинність зменшується на 7 порядків (аналогічно і для алканів, але починаючи з метану), рис. 2.4, а.

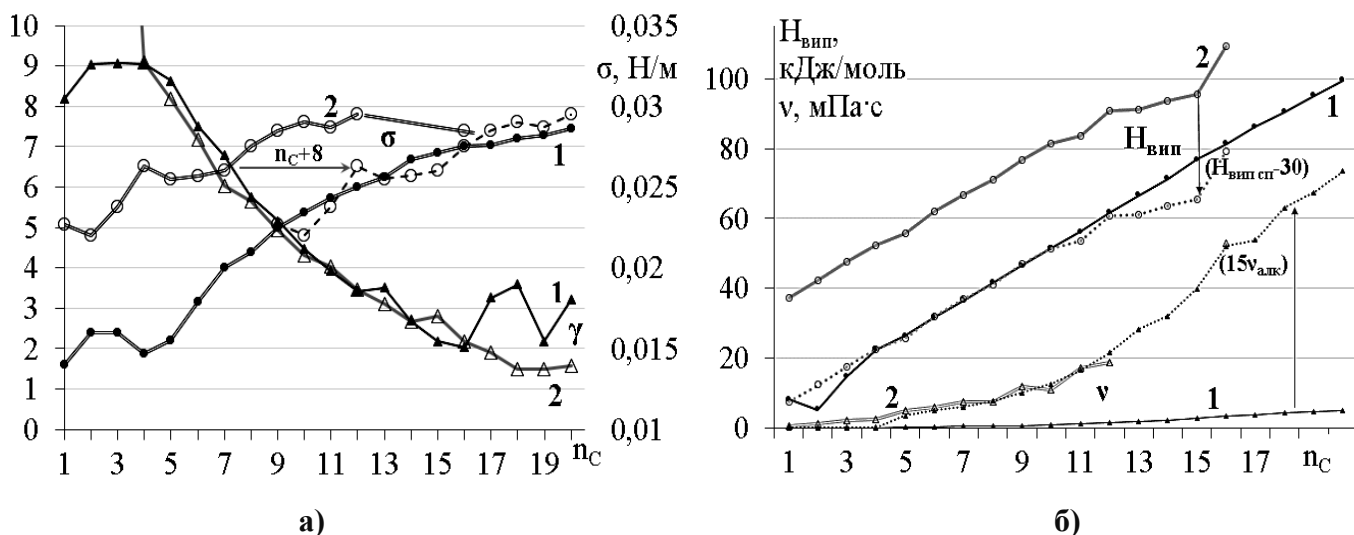


Рис. 2.4. Порівняння властивостей н-алканів «1» та н-спиртів «2»:

а) розчинності у воді γ і поверхневого натягу σ ; б) в'язкості v і теплоти випаровування $H_{\text{вип}}$

Різне зменшення розчинності може свідчити про кластеризацію більш довгих молекул за деяким місцем за довжиною карбонового ланцюга додатково до асоціації кінцевими гідроксильними групами або замість такого типу кластеризації. Можливо, це зменшує ефект водневого зв'язку спиртів, а відповідно й розчинність, але зменшення розчинності скоріше за все пов'язане з дещо іншими процесами. Так, відомо, що надмалі концентрації деяких речовин змінюють властивості усього розчину. Тобто надмолекулярна будова води модулюється відповідно до будови розчиненої молекули. Це означає, що навколо неї налаштовується міцелоподібна оболонка.

Розчинність γ на рис. 2.4, а наведена у вигляді функції $K_\gamma = 6\gamma^{0.1}$. У такому вигляді значення γ н-алканів та н-спиртів у діапазоні $n_C = 4-16$ поводять себе ідентично, а для деяких сполук з однаковою кількістю атомів карбону – збігаються, що дало підстави для цих сполук розробити узагальнену розрахункову залежність (2.25), яка працює з $R = 0,988$ та похибкою 17 %, що є прийнятним, враховуючи діапазон зміни γ на 7 порядків [65, 66], розділ 2.2.7. Схожість кривих свідчить про подібність міцелоподібних структур розчинів розглянутих вуглеводнів із однаковою довжиною карбонового ланцюга; також

виявляється, що група «ОН» спиртів займає місце молекули води між мономерами у лінійній будові кластеру вуглеводню (порівняно з алканами). Для високих концентрацій коротких н-спиртів можна передбачити відсутність міцелоподібних структур – що може пояснити необмежену розчинність, для довгих н-алканів – глобулізацію, що скорочує карбоновий ланцюг та викликає коливальність загальної залежності. Також цікавим моментом є однократний пік для н-алканів за $n_C = 13$, який є схожим на однократний пік для н-спиртів за $n_C = 15$. Це можна пояснити тим, що, з одного боку, мономер алкану за прийнятою моделлю з обох боків за довжиною оточений молекулами води, а у випадку спирту – ОН-перемичками. Тоді за довжини такого мономера 15 може виникнути черговий «пентановий» ефект внаслідок додавання ще одного ступеня свободи. З іншого боку – кінцева група ОН змінює розподіл електронної щільності за довжиною молекули.

Для н-алканів та н-спиртів в області $n_C = 1-3$ помітна протилежна аномалія – необмежена γ для н-спиртів та занижена відносно загальної тенденції γ для н-алканів. Це можна пояснити тим, що для водних розчинів метану та етану, як і для моменту плавлення [20], спрацювала модель із більшим координаційним числом; водночас для перших трьох гомологів н-спиртів – мономерна модель.

З цих довжин є зворотна аномалія і для поверхневого натягу σ – дещо занижені значення відносно тенденції для н-спиртів, та дещо завищені – для н-алканів, рис. 2.4, а. Помітна виражена коливальність σ для ряду н-спиртів та менш помітна для н-алканів. Окремі дані для гексадеканола, крім того, свідчать про припинення зростання σ (або гальмування та коливальність) в гомологічному ряду н-спиртів, що корелює з одночасним зменшенням густини. Для σ н-алканів та н-спиртів можна запропонувати узагальнену формулу розрахунку, якщо вважати карбоновий ланцюг спирту на 8 ланок довшим ($n_{\text{Суявн}} = n_C + 8$), ніж це передбачає склад молекули:

$$\sigma = 6 \cdot 10^{-7} n_C^4 - 3 \cdot 10^{-5} n_C^3 + 4 \cdot 10^{-4} n_C^2 - 1,3 \cdot 10^{-3} n_C + 0,0158, \text{ Н/м.} \quad (2.1)$$

Формула прогнозує σ з $R^2 = 0,98$ та не відбиває коливальних особливостей залежності, оскільки враховує довжину молекули, а не кластеру.

Зростання $H_{\text{вип}}$ для рядів н-алканів та н-спиртів виявилось найбільш лінійною залежністю, рис. 2.4, б. Але помітні аномалії і для зміни $H_{\text{вип}}$: для легких алканів

(аналогічно з γ і σ), незначні відхилення для спиртів за принципом «пентанового» ефекту, а також для довгих спиртів від $n_C = 13$ (починаючи з цієї довжини н-спиртів $t_{пл}$ перевищує стандартну). Тим не менш, кут нахилу залежностей для алканів та спиртів є однаковим, що дає можливість їх накладання та встановлення постійної поправки розрахунку відносно н-алканів для н-спиртів або за принципом «1» ($n_{Суявн} = n_C + 6$), або «2» ($H_{вип_{алк}} + 30$), де «30» майже збігається з масою додаткового кисню M_O «32» для димерів спиртів. Тоді для н-алканів можна запропонувати формулу, яка з поправками «1» або «2» працює і для н-спиртів: 1) $H_{вип} = 5,0076n_{Суявн} + 0,9121$; 2) $H_{вип} = 5,0076n_C + 0,9121 + 30n_O$, кДж/моль, що забезпечує $R^2 = 0,99$. Але такий підхід не апроксимує аномалії залежності спиртів, бо не враховує особливостей їх надмолекулярної будови (для алканів вплив надмолекулярної будови не створив суттєвих аномалій).

В'язкість ν н-алканів та н-спиртів має пропорційність, але суттєву різницю за амплітудою, а також коливальність і відсутність лінійності обох залежностей. Для їх опису можна запропонувати принцип: для н-спиртів $\nu_{сп} = 0,2498n_C^2 - 1,2536n_C + 2,1192$, мПа·с, перерахунок на н-алкани $\nu_{алк} = \nu_{сп}/15$, загальний $R^2 = 0,99$. Ця формула також не враховує коливальностей в'язкості у гомологічних рядах.

Особливий інтерес для напрямів забезпечення пожежної та техногенної безпеки становлять характерні температури речовин та їх опис, що для н-алканів та н-спиртів наведено на рис. 2.5. З них температури плавлення $t_{пл}$ та кипіння $t_{кип}$ визначають поведінку речовин під час аварійних ситуацій або пожежі, а температури спалаху $t_{сп}$ та самоспалахування $t_{сс}$ є безпосередніми параметрами пожежної небезпеки. З характерних температур н-алканів та н-спиртів ідентичний характер із повторенням коливальностей має $t_{пл}$, але з більшим значенням для н-спиртів на 30–60 °С та більш інтенсивним завищенням $t_{пл}$ для перших двох гомологів (метанол та етанол). Цей взаємозв'язок можна описати рівнянням, К: $T_{пл_{сп}} = T_{пл_{алк}}^{0,97} + 79$, яке надає $R = 0,996$ із середньою похибкою 3,7 К та найбільшою для метанолу – 17,1 К. Синхронність кривих свідчить про схожість принципів надмолекулярної будови цих речовин у твердому стані. Близький характер мають також криві для $t_{сс}$, причому точкою їх перетину є 300 °С, яка за стандартною методикою поділяє загальну залежність на дві, оскільки профіль залежності є складним для простої апроксимації.

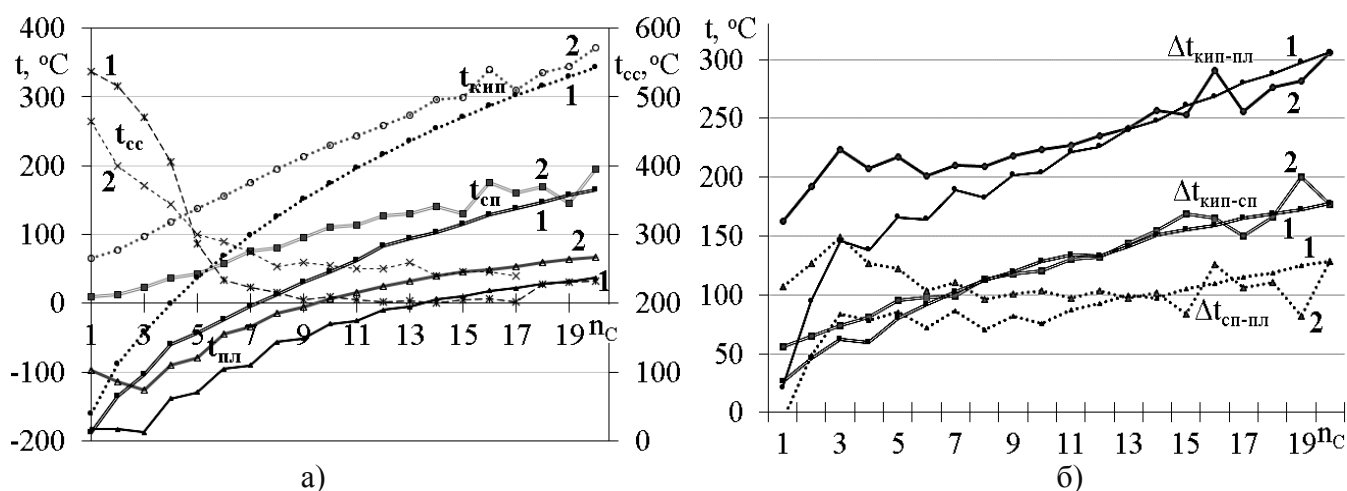


Рис. 2.5. Характерні температури (а) та ΔT між ними (б) н-алканів (1) та н-спиртів (2)

Всередині гомологічних рядів н-алканів та н-спиртів ідентичний характер мають $t_{кип}$ та $t_{сп}$. Для н-спиртів помітно три області зміни залежності: $n_C = 1-10$ (майже лінійна), $n_C = 10-15$ (майже лінійна з іншим кутом нахилу), $n_C = 15-20$ (коливальна). Тим не менш, можна застосувати лінійну апроксимацію, К: $T_{кип_{сп}} = 18n_C + 318$, та крос-залежність $T_{сп_{сп}} = 0,6T_{кип_{сп}} + 77$, що забезпечує $R=0,99$. Зміна $t_{сп}$ у гомологічному ряду н-алканів має особливості відносно $t_{пл}$ та $t_{кип}$: незначна коливальність до $n_C = 4$, але без завищених значень, як для $t_{пл}$ метану і етану, графік – більш плавний, але також існують два лінійних відрізки (більш виражені, ніж для н-спиртів) з $n_C = 4-12$ та з $n_C = 12-20$ (для $n_C = 4-12$ кут нахилу $t_{сп}$ співпадає з кутом нахилу $t_{кип}$ н-спиртів). Попри плавність залежності для $t_{кип}$, її описано лише поліномом 3-го ступеня: $t_{кип} = 0,0567n_C^3 - 2,7741n_C^2 + 60,515n_C - 206,75$ з $R^2=0,999$, середньою похибкою $3,5\text{ }^\circ\text{C}$, максимальною – $12,6\text{ }^\circ\text{C}$ для метану; тоді $t_{сп} = 0,7t_{кип} - 75\text{ }^\circ\text{C}$ (що є близьким до відомої залежності [63]) з $R = 0,99$, середньою похибкою $4,4\text{ }^\circ\text{C}$, максимальною – $18,8\text{ }^\circ\text{C}$ для бутану.

Також можна відмітити, що коливальність $t_{пл}$ н-спиртів стає мало помітною після $n_C = 8$, а для н-алканів такий ефект досягається, починаючи з $n_C = 17$. А ось зміна $t_{кип}$ та $t_{сп}$ у гомологічних рядах досліджуваних речовин виявилася принципово різною. Так, $t_{кип}$ та $t_{сп}$ метану та метанолу різняться приблизно на $200\text{ }^\circ\text{C}$. Крім того, $t_{кип}$ та $t_{сп}$ спиртів у гомологічному ряду зростають за залежністю, близькою до лінійної (що є логічним, якщо характерні температури були б лише функцією зростання молярної маси у гомологічному ряду), до якої асимптотично наближаються відповідні

параметри н-алканів. Причому для н-алканів коливальності цих залежностей майже не помітні, а для важких н-спиртів виникає сильна осциляційність. Стосовно t_{cc} , то на перший погляд залежності мають близький характер, але з різним градієнтом значень у межах гомологічного ряду. Більш докладний аналіз показує, що для н-спиртів графік має більшу осциляційність, а також – лінійність на відрізках до $n_C = 8$ та після. Для н-алканів лінійний характер спостерігається на відрізьку $n_C = 9-17$.

Можна розглянути різниці характерних температур у гомологічних рядах н-алканів та н-спиртів, рис. 2.5, б: $\Delta t_{кип-сп} = t_{кип} - t_{сп}$, $\Delta t_{кип-пл} = t_{кип} - t_{пл}$, $\Delta t_{сп-пл} = t_{сп} - t_{пл}$. Наявність близьких значень Δt стало б основою для створення узагальненої розрахункової залежності.

Але крос-залежності $\Delta t_{кип-пл}(n_C)$, $\Delta t_{сп-пл}(n_C)$ мають значні розбіжності й лише після $n_C = 9$ починають дещо збігатися. А ось залежності $\Delta t_{кип-сп}$ достатньо близько співпадають, їх можна описати загальною формулою $\Delta t_{кип-сп} = 6,7105n_C + 55,069$ з $R^2=0,958$. З цієї формули можна отримати залежність для розрахунку $t_{сп}$ н-алканів та н-спиртів на підставі значень $t_{кип}$ і довжини молекули n_C : $t_{сп} = t_{кип} - (6,7105n_C + 55,069)$, але ця залежність не відбиває коливальностей зміни $t_{сп}$ у гомологічних рядах.

Існує ще один напрямок аналізу крос-залежностей характерних температур, який стосується мінімальної температури ініціювання горіння повітряних сумішей t_{cc} , рис. 2.5, б: $\Delta t_{cc-кип} = t_{cc} - t_{кип}$, $\Delta t_{cc-пл} = t_{cc} - t_{пл}$. Виявилось, що, починаючи з $n_C = 6$, залежності для різниці t_{cc} з $t_{кип}$, $t_{сп}$ та $t_{пл}$ поводять себе для н-алканів та н-спиртів ідентичним чином, але більший збіг значень спостерігається для залежності $\Delta t_{cc-пл}(n_C)$. Для н-спиртів цю залежність описує поліном $\Delta t_{cc-пл} = 1,852n_C^2 - 56,113n_C + 620,84$ з $R^2 = 0,9885$. Така апроксимація підходить і для н-алканів із довжиною $n_C > 5$ (стандартна методика також пропонує залежності для $n_C < 5$ та $n_C > 5$ [55]). Тоді прогнозування t_{cc} на підставі $t_{пл}$ та n_C можна здійснити за формулою: $t_{cc} = t_{пл} + 1,852n_C^2 - 56,113n_C + 620,84$, °C (для н-спиртів та н-алканів із $n_C > 5$). Залежність $\Delta t_{cc-кип}(n_C)$ н-спиртів (та для н-алканів із $n_C > 5$) можна апроксимувати поліномом $\Delta t_{cc-кип} = 1,4631n_C^2 - 55,313n_C + 426,57$ з $R^2 = 0,986$. Тоді прогнозування t_{cc} за $t_{кип}$ й n_C для н-спиртів та н-алканів із $n_C > 5$ можна здійснити за формулою: $t_{cc} = t_{кип} + 1,4631n_C^2 - 55,313n_C + 426,57$, °C. На рис. 2.5, б не показано залежності $\Delta t_{cc-сп}(n_C)$ для досліджуваних речовин, вони схожі на наведені, але з іншою амплітудою: $\Delta t_{cc-сп} = 1,2949n_C^2 - 45,651n_C + 472,41$, тоді для н-спиртів та н-алканів із $n_C > 5$,

$$\Delta t_{cc} = \Delta t_{сп} + 1,2949n_C^2 - 45,651n_C + 472,41, \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Можливість прогнозування t_{cc} (за якої прискорюється швидкість хімічної реакції окиснення у повітряній горючій суміші) на підставі значення температур фазових переходів можна пояснити тим, що процес окиснення супроводжується утворенням схожих надмолекулярних структур порівняно з конденсованим станом речовини.

2.1.4 Результати аналізу кореляційних зв'язків між властивостями н-алканів та н-спиртів

Досліджено кореляційні зв'язки між фізико-хімічними властивостями речовини для н-алканів та н-спиртів як у гомологічних рядах, так і між ними: $t_{пл}$, $t_{кип}$, $t_{сп}$, t_{cc} , ρ , γ , ν , σ , $N_{вип}$ відносно базового параметра – довжини молекули n_C або їх кластерів. На першому етапі дослідження аналізу підлягали загальні кореляції та їх опис, на другому – пошук кореляцій з урахуванням аномалій залежностей у вигляді пульсаційних відхилень від загальної тенденції. Це питання вирішувалось на підставі моделювання особливостей надмолекулярної будови, причому воно спирається на певний параметр із властивостей речовини, який має виражені прояви певних аномалій залежності. Означений підхід дав низку позитивних результатів.

Актуальною є можливість перерахунку відомих значень певного фізико-хімічного параметра певного класу речовин на аналогічний показник іншого гомологічного класу. Таке є можливим, якщо профіль зміни цього параметра співпадає для двох або більше класів речовин із повторенням усіх або більшості аномалій залежності, але різниться за абсолютним значенням. Збіги простежуються для $t_{пл}$, $N_{вип}$, γ , σ та ν н-алканів та н-спиртів; а для розчинності у воді γ залежності майже накладаються, рис. 2.4, а (області відхилення – для коротких спиртів та довгих алканів). Узагальнену методику розрахунку γ з урахуванням кластерної будови водного розчину розроблено у розділі 2.2.7.

Для в'язкості ν працює 15-кратна пропорційність $\nu_{алк} = \nu_{сп}/15$, а розрахунок ν н-спиртів можна здійснити за формулою: $\nu_{сп} = 0,2498n_C^2 - 1,2536n_C + 2,1192$ Н/м із загальним для добірки двох класів речовин $R^2 = 0,99$. Але ця формула не враховує коливальностей у гомологічних рядах.

Залежності для $N_{вип}$ н-алканів і н-спиртів без врахування коливальностей є

лінійними і паралельними. Для н-алканів розроблено залежність $H_{\text{вип}} = 5,0076n_C + 0,9121$, кДж/моль. Тоді $H_{\text{вип}}$ н-спиртів можна перерахувати з $H_{\text{вип}}$ н-алканів як горизонтальний або вертикальний зсув залежності, що забезпечує або врахування у формулі для н-алканів уявної довжини н-спирту за принципом «1» ($n_{\text{Суявн}} = n_C + 6$), або поправки за різницею амплітуд за принципом «2» ($H_{\text{вип,алк}} + 30$), що забезпечує $R^2 = 0,99$. Але лінійний підхід не враховує особливостей надмолекулярної будови та відповідних пульсацій графіків. Також за допомогою «горизонтального зсуву» можна узагальнити розрахунок поверхневого натягу σ для гомологічних рядів н-алканів та н-спиртів, якщо у формулу (2.1), за умови розрахунку н-спиртів, підставляти $n_{\text{Суявн}} = n_C + 8$, що забезпечує $R^2 = 0,98$.

Відмінностями за параметром $t_{\text{пл}}$ є більші значення для н-спиртів, трохи менша амплітуда коливальності, ніж в н-алканів, та більш виражений негативний температурний ефект для метанолу та етанолу відносно метану та етану. Цю подібність відображає формула, К: $T_{\text{пл,сп}} = T_{\text{пл,алк}}^{0,97} + 79$, з $R = 0,996$, середньою похибкою 3,7 К та найбільшою для метанолу – 17,1 К. Тобто дана формула модулює коливальну залежність для н-спиртів за рахунок коливального профілю залежності для н-алканів.

Збігів залежностей $t_{\text{сп}}$ та $t_{\text{кип}}$ між гомологічними рядами н-алканів та н-спиртів немає: вони для н-спиртів є майже лінійними і подібними між собою, для н-алканів – мають експоненційний характер та теж є подібними. Тоді лінійну апроксимацію для температури кипіння н-спиртів можна відобразити формулою: $T_{\text{кип,сп}} = 18n_C + 318$ та її перерахунок $T_{\text{сп,сп}} = 0,6T_{\text{кип,сп}} + 77$, К, що забезпечує $R = 0,99$. Ці залежності не мають незначних коливальностей, аналогічних до $t_{\text{пл}}$, та обидві корелюють із $H_{\text{вип}}$ із повторенням областей відхилення від загальної лінійності. Для н-алканів $R = 0,999$ забезпечив поліном 3-го ступеня $t_{\text{кип}} = 0,0567n_C^3 - 2,7741n_C^2 + 60,515n_C - 206,75$ із середньою похибкою 3,5 °С, максимальною – 12,6 °С для метану (але для $n_C > 20$ ця формула буде надавати завищені значення); тоді $t_{\text{сп}} = 0,7t_{\text{кип}} - 75$ °С з $R = 0,99$, середньою похибкою 4,4 °С, максимальною – 18,8 °С для бутану. Особливість останньої залежності для н-алканів полягає у тому, що $t_{\text{сп}}$ метану є меншою за його $t_{\text{пл}}$. Таке явище є властивим циклічним сполукам, наприклад, бензену та циклогексану, що опосередковано підтверджує припущення про гексамерну будову кластеру метану в твердому стані [23].

Розроблено методику побудови загальних крос-залежностей, які працюють і для

н-алканів, і для н-спиртів: будуються графічні залежності для різниць характерних температур, і якщо вони збігаються між гомологічними рядами – для них встановлюється загальна розрахункова залежність. Досліджено різниці Δt між характерними температурами речовини ($t_{пл}$, $t_{сп}$, $t_{кип}$, $t_{сс}$). У якості базових параметрів зазвичай використовують $t_{кип}$ або $t_{пл}$. З точки зору пожежної безпеки являє собою інтерес пошук нових способів прогнозування та підвищення точності розрахунку певних параметрів, у даному випадку – $t_{сп}$, $t_{сс}$. Відповідна збіжність виявлена. Під час аналізу проведено пошук крос-залежностей, які мають близький характер для н-алканів та н-спиртів. Але серед системи « $t_{пл} - t_{сп} - t_{кип}$ » таку близькість виявила лише залежність $\Delta t_{кип-сп}$. Це дозволяє створити універсальну формулу для оцінки $t_{сп}$ рідин із опором на $t_{кип}$ та кількість атомів карбону в молекулі n_C : $t_{сп} = t_{кип} - (6,7105n_C + 55,069)$, $R^2 = 0,95$. Її недоліком є опосередковане врахування пульсацій $t_{сп}$ у гомологічних рядах, що спрацьовує лише для випадків, коли пульсації є синхронними із залежністю для $t_{кип}$. Попередні практичні формули [56], основані на значенні $t_{кип}$, використовують коефіцієнти окремих гомологічних рядів, тобто не є універсальними.

Також встановлено, що $t_{сс}$ н-алканів та н-спиртів можна виразити через $t_{пл}$, $t_{кип}$ або $t_{сп}$: $t_{сс} = t_{пл} + 1,852n_C^2 - 56,113n_C + 620,84$; $t_{сс} = t_{кип} + 1,4631n_C^2 - 55,313n_C + 426,57$; $t_{сс} = t_{сп} + 1,2949n_C^2 - 45,651n_C + 472,41$, °C; $R^2 = 0,98$. Але для н-алканів ці формули працюють для молекул із довжиною карбонового ланцюга $n_C > 5$ (стандартна методика також не може описати криву для $t_{сс}$ однією залежністю, тому пропонуються формули для $n_C < 5$ та $n_C > 5$ та методики підгонки під них довжини представників інших гомологічних класів вуглеводнів [55]).

Особливості коливальної зміни властивостей речовини мають місце не лише для характерних температур, а і для масових швидкостей вигорання (V_m) [15, 38], рис. 2.6. На графіка наведено довідкові та дослідні дані, а також апроксимацію значень V_m для вуглеводнів нормальної будови з кількістю атомів карбону до 12 на підставі значень $t_{пл}$ та $t_{сс}$ (в K), а також молярної маси:

$$\text{для алканів} \quad V_m = 10^{15} / (M^{1,9} (810 - T_{пл})^{1,5} T_{сс}^3), \text{ кг}/(\text{м}^2\text{с}); \quad (2.2)$$

$$\text{для спиртів} \quad V_m = 0,042 \cdot 10^{15} / (M^{0,2} (T_{пл})^{1,5} T_{сс}^3), \text{ кг}/(\text{м}^2\text{с}). \quad (2.3)$$

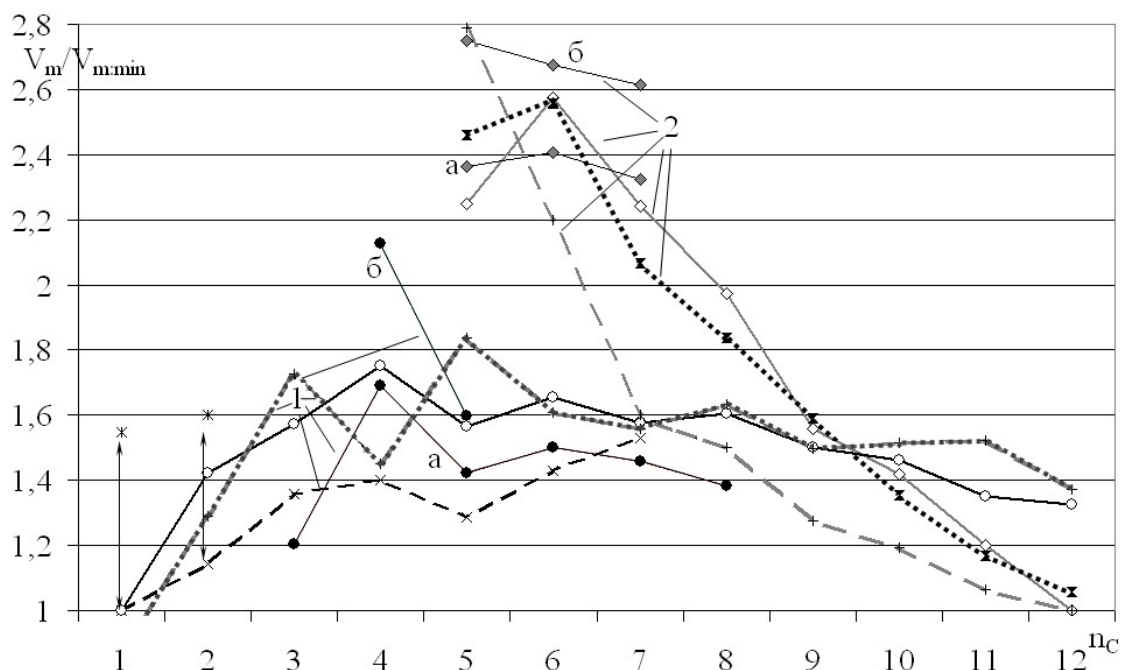


Рис. 2.6. Довідкові дані (суцільні лінії) та дослідні (пунктирні) щодо відносних швидкостей вигорання ($V_m/V_{m:\min}$): 1 – н-спирти; 2 – н-алкани; $\circ$, $\diamond$ – нормальної будови; $\bullet$, $\blacklozenge$, а, б – ізомерної будови; ж – із вмістом води; « $\dots$ » – розрахунок за формулами (2.2) та (2.3)

Розробка формул (2.2) та (2.3) виходила з механізму формування масової швидкості вигорання. А саме: рідини з більшою молярною масою мають вигорати повільніше, наявність водневого міжмолекулярного зв'язку в оксигенвмісних молекулах приводить до сповільнення цього процесу, більша t_{cc} перших представників гомологічних рядів гальмує запалювання та вигорання, більша $t_{кип}$ є пропорційною потребі у більшому діапазоні нагрівання рідини до інтенсивного випаровування, але $t_{пл}$ модулює осциляційність властивостей та є пропорційною до $t_{кип}$.

Але за даною методикою прогноз V_m для спиртів виявився не повною мірою адекватним, оскільки найменшу $t_{пл}$ має не метанол, а пропанол – третій представник гомологічного ряду. До того ж дана апроксимація спиралася на особливості будови речовини лише опосередковано через значення $t_{пл}$ та t_{cc} .

Слід зауважити, що у проаналізованих роботах не враховано ефект періодичності параметрів у методиках розрахунку та не пояснено вплив ММВ та надмолекулярної будови речовини на такий ефект; також не наведено порівняльного аналізу означеного ефекту для різних гомологічних класів вуглеводнів. Без урахування коливальних відхилень від загальної залежності важко прогнозувати властивості речовини.

Проведений аналіз показав, що існує непослідовність властивостей речовини навіть в одному гомологічному ряду, яку на цей час не враховують у практичних розрахунках. Існуючі методики розрахунку властивостей вуглеводнів не враховують можливість утворення кластерів для конденсованого стану речовини та будову цих кластерів. Для адекватного аналітичного опису властивостей речовини необхідно визначити й відмінність у кластерній будові «парних» та «непарних» молекул.

Розроблені формули являють собою не лише практичний інтерес – як спосіб оцінки t_{cc} , а також і науковий інтерес, оскільки показано існування взаємозв'язку між абсолютно різними параметрами: температурою самоприскорення реакції окиснення, температурою утворення пари у нижній концентраційній межі поширення полум'я та температурами фазових переходів. Такий взаємозв'язок свідчить про схожість принципів утворення надмолекулярних структур за різних фазових станів речовини та під час ініціювання процесів окиснення у суміші горючої речовини з повітрям. Подальші дослідження показали, що з аналогічними структурами корелює й розчинність н-алканів та н-спиртів у воді. Тоді й горючу повітряну суміш за температур, близьких до t_{cc} , можна порівняти із кластеризованим кисневим розчином.

2.2 Встановлення прогнозованої будови кластерів речовин органічного походження з використанням значень температур плавлення

2.2.1 Порівняння властивостей вуглеводнів і металів як кластерних структур

У даній роботі проаналізовано $t_{пл}$ вуглеводнів та металів як речовин, в основі яких лежить кластерна надмолекулярна будова, рис. 2.7. В основу проведення аналізу покладено припущення, що однакові кластери повинні мати однакові $t_{пл}$, тоді усі дані мають лягти в єдину залежність. На даному етапі дослідження в якості модулюючого параметра використано молярну масу. Вуглеводні було розглянуто як найменші кластери – димери, для металів використано дані залежно від їх коефіцієнта кластеризації [81].

Стосовно властивостей кластерів металів відомо, що $t_{пл}$ димерів становить 20–30 K і зростає зі зростанням базових кластерів речовини (коефіцієнта кластеризації). Кластер отримує властивості цільного металу, якщо кількість атомів у кластері досягає певного числа, наприклад – 1000 для золота [81], але це виконується не

завжди. Ймовірно існують окремі залежності для різних макромолекул, які характеризуються різними типами організації надмолекулярної будови. Якщо передбачити зв'язок M кластеру з $t_{пл}$ речовини, то можна отримати відповідні залежності у першому наближенні (спираючись для металів на $t_{пл}$ кластерів Au_4 – Au_{1000} та Ag_{1000} , для вуглеводнів – на $t_{пл}$ ряду алканів та деяких полімерів). Рис. 2.7 показує, що залежності зростання $t_{пл}$ металів та вуглеводнів є різними, що свідчить про різну будову кластерів, але водночас вони мають близький характер.

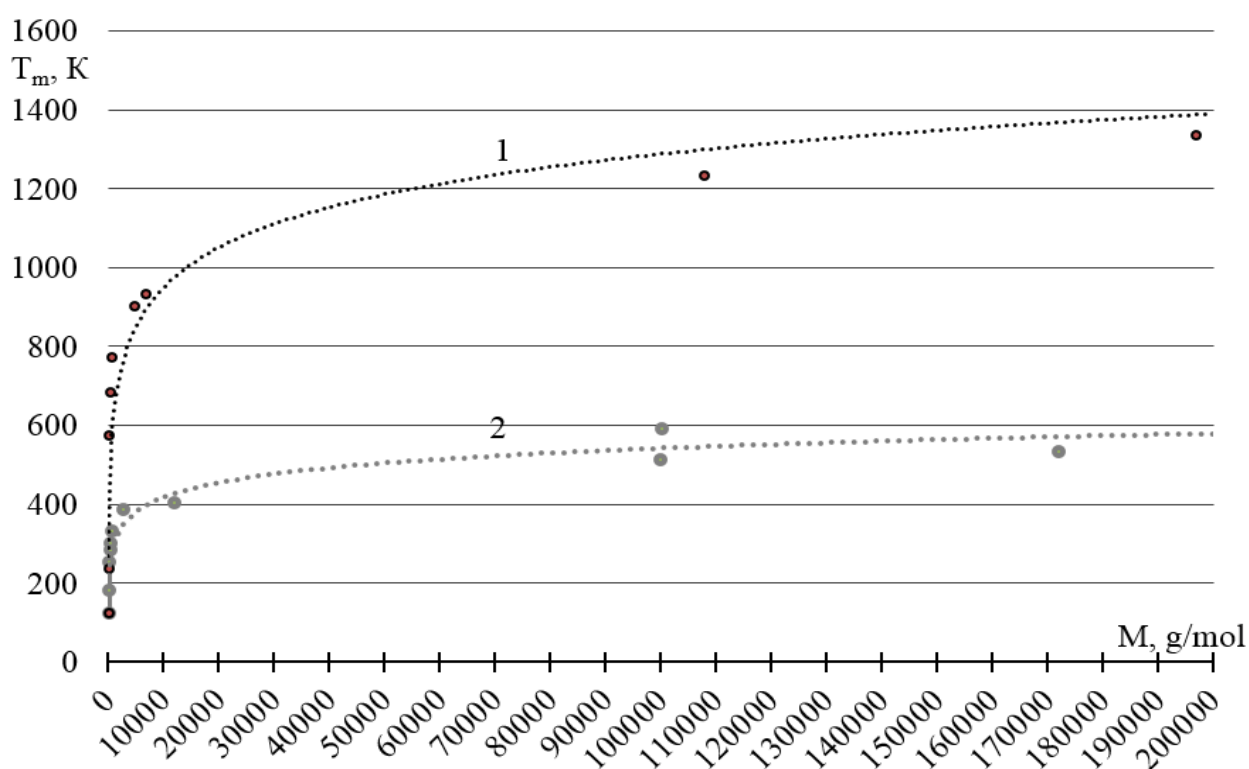


Рис. 2.7. Зміна $t_{пл}$ металів (1) та вуглеводнів (2) від M кластеру

Більшість властивостей речовини у гомологічних рядах можна апроксимувати головною лінійною або експоненційною залежністю, але без урахування коливальних або ступінчастих відхилень. Можливість такої апроксимації можна пояснити тим, що у гомологічному ряду різниця у будові молекул збільшується на сталу величину (молярна маса, довжина молекули, стехіометричний коефіцієнт реакції горіння), але ця величина має для кожної наступної речовини меншу частку від набутого значення. Коливальність залежностей параметрів властивостей органічних речовин у гомологічних рядах можна пояснити кластеризацією молекул з певним координаційним числом та у різниці особливостей кластеризації для різних представників гомологічного ряду. Більш

простим індикатором таких змін буде еквівалентна довжина кластеру. Найсильніший прояв ММВ буде спостерігатися для твердого стану та проявлятися у коливальності температур плавлення. Є аналогія між стабілізацією металевого «каркасу» кластера лігандами та карбонового ланцюга гідрогеном. Але якщо спиратись лише на молярну масу кластерів, то неможливо отримати єдину залежність [16, 40]. Тим не менш, нанокластери металів, як і короткі вуглеводні, мають зменшену $t_{пл}$ – десятки кельвінів [166]. У спрощеному вигляді такі залежності можна навести наступним чином:

$$\text{для вуглеводнів} \quad T_{пл} = 54,356 \ln(M_{екв}/100) + 166,28, \text{ K}; \quad (2.4)$$

$$\text{для металів} \quad T_{пл} = 147,62 \ln(M_{екв}/100) + 267,78, \text{ K}; \quad (2.5)$$

де $M_{екв}$ – молярна маса кластеру, г/моль.

Для вуглеводнів це, як правило, лінійні структури за принципом димерів [15], для металів – об’ємні структури (за принципом кристалічних ґраток або мікрокристалів). Таким чином, наявність суттєвої різниці між $t_{пл}$ металів та вуглеводнів за однакової M кластерів свідчить про те, що саме будова кластерів, у першу чергу, визначає різницю у властивостях речовини. Відсутність загальної залежності для металів та вуглеводнів можна пояснити тим, що кластер металу має структуровану кристалічну форму, а вуглеводні – здебільшого лінійну, де атоми гідрогену стабілізують карбоновий ланцюг (тоді й полімери є формою стабільного кластеру). Так, тетраедричний кластер Au_{20} [167] можна описати довжиною ребра 4. Димер *n*-гексану має довжину 12 – за кількістю атомів карбону в безперервному ланцюгу.

У якості постулату для оцінювання надмолекулярних структур у даній роботі запропоновано наступне твердження: вуглеводні з однаковою еквівалентною довжиною та молярною масою кластеру повинні мати однакову температуру плавлення. На цій підставі та на основі формул (2.4), (2.5) у даній роботі розроблено універсальну розрахункову залежність для вуглеводнів та їх похідних (1.11) з використанням показника легкості плавлення n_M , $n_M = n_{сeq} M^{0.2}$, про що докладніше йдеться у розділі 2.2.6.

З одного боку, формула (1.11) створювалася без опору на властивості металів, з іншого боку, якщо для кластеру Au_{20} прийняти довжину не 4 (грань тетраедра), не 20, а 4000, то можна вийти на очікувану $t_{пл}$. Тобто працює не габаритний розмір, а

загальна сума шляхів перетину кристала, що умовно можна врахувати коефіцієнтом 200 до кількості атомів у кластері. Аналогічний принцип спрацьовує і для кластеру Au_{1000} . Тоді еквівалентна довжина кластеру визначає вільний шлях перерозподілу електронної щільності, і для будови кристалів він виявляється значно більшим, ніж для лінійної або розгалуженої будови вуглеводнів. Але зазначений принцип спрацьовує не завжди. Так, під час досліджень мікротвердості металевого покриття [168] було зроблено висновок, що вона обернено пропорційна молярній масі передбачених кластерів тернарного сплаву за лінійною залежністю:

$$H_v = -0,3619M + 1539,4, \text{ МН/м}^2, \quad (2.6)$$

де M – молярна маса найменшого кластеру тернарного сплаву, г/моль; формула працює з $R^2=0,956$, рис. 2.8.

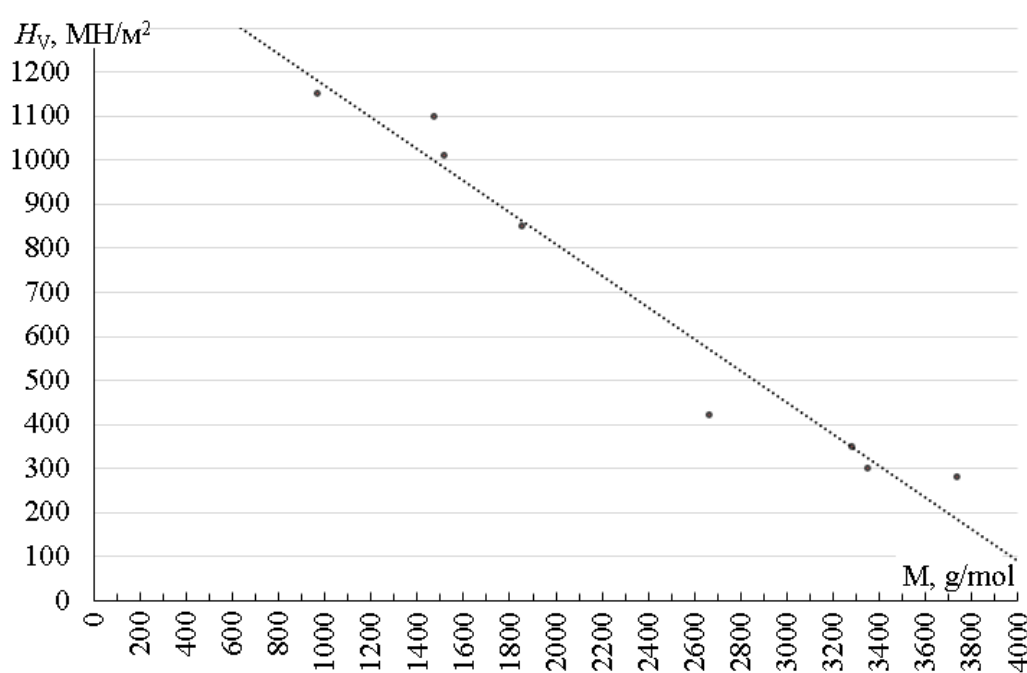


Рис. 2.8. Залежність мікротвердості тернарного сплаву Co-Mo-W від молярної маси розроблених моделей кластерів [168]

Спроба підвищити коефіцієнт кореляції формули (2.6) з урахуванням довжини кластеру кристала показала, що можна спиратись на його найбільший габаритний розмір: $H_v = -0,42n_{\text{Секв}}^{0,25}M^{0,9} + 1450, \text{ МН/м}^2$, що забезпечує $R=0,98$. Спроба розробити залежність на підставі показника «легкості плавлення» дала $R=0,95$. Недостатність R

може визначатися помилками у моделюванні кластерів та дискретністю параметра його довжини. Водночас, такий аналіз дозволив зробити припущення, що фізико-хімічні властивості речовини утворюються за двома механізмами: деякі з них більшою мірою визначаються перерозподілом електронної щільності у кластері із залежністю від його еквівалентної довжини. Тоді виникає експоненційна форма зміни певного параметра для речовин близької будови, а для інших властивостей працює габаритна довжина кластеру як індикатор сумарної пружності ММВ (або довжини вільного пробігу електрона в кластері, що в об'ємному кристалі металу більше). Отримані за такими схемами довжини кластерів можуть як співпадати, так і відрізнятися.

Таким чином, кластеризація створює дискретність властивостей твердої речовини пропорційно до координатного числа. Тому необхідно передбачити такий принцип будови кластеру, який би враховував означені аномалії та дозволив би адекватно прогнозувати $t_{пл}$ речовин.

2.2.2 Вплив кількості каркасних атомів на характерні температури у гомологічному ряду n-алканів

Для проведення аналізу приймемо, що характерні температури більшості речовин – це температури зміни стану та руйнування кластерів: температура плавлення ($t_{пл}$), сублімації, кипіння ($t_{кип}$). Тоді $t_{пл}$ – температура перетворення стійкої макромолекули кластерного типу в кластер рідини як імовірнісну структуру, яка постійно перегруповується. Відповідно $t_{кип}$ – температура активного утворення найменших кластерів або вже окремих молекул, здатних випаровуватись, тобто енергія яких перевищує енергію ММВ. Утворення парогазової фази не означає остаточного зникнення ММВ, але у більшості випадків помітної кластерної будови цей стан не виявляє. Тим не менш, аналіз особливостей зміни $t_{пл}$ та t_{cc} в певних гомологічних рядах та для сумішей рідин дозволяє передбачити певний миттєвий кластер і у парогазовому стані, що змінює властивості речовини, у тому числі пожежонебезпечні [12]. Тому даний етап досліджень присвячено встановленню залежностей для характерних температур вуглеводнів від кількості атомів карбону або від середньої довжини карбонового ланцюга та молярної маси молекули або кластера.

Для встановлення наявності певної організації ММВ речовини та характеру впливу надмолекулярних структур на властивості речовини передбачено апроксимувати зміну характерних температур алканів загальною залежністю та додатковими поправочними залежностями для врахування наявних відмінностей. Якщо припустити, що ММВ для даного гомологічного класу відсутня або пропорційна кількості атомів карбону, то між такими характерними температурами речовини, як $t_{пл}$, $t_{кип}$, $t_{сп}$ та $t_{сс}$ повинна бути добра лінійна кореляція для всіх гомологічних класів. Відсутність такої кореляції в одному гомологічному ряду з урахуванням ізомерів говорить про суттєвий і навіть визначальний вплив ММВ на властивості речовини.

Можна прийняти, що за рахунок ММВ більшість речовин утворює надмолекулярну будову і формує кластери. Наявність кластерів змінює еквівалентну довжину найменшого структурного елементу даної речовини. Така постановка питання знаходить відбиття у багатьох дослідженнях, у якості елементів розрахункового методу або моделі, які дозволяють прогнозувати фізичні, хімічні, технологічні властивості речовини. Але при цьому не наголошується на універсальності такого підходу.

Якщо припустити, що властивості речовини залежать лише від молярної маси в даному гомологічному ряду, то зміна властивостей мала б плавний характер, пропорційний кількості каркасних атомів n_C . Можна перевірити таке припущення на підставі аналізу характерних температур n -алканів, з яких типовими є $t_{пл}$ та $t_{кип}$. Як показує залежність зміни $t_{пл}$ від кількості атомів карбону, в ряді нормальних алканів до $n_C = 23$ (рис. 2.9, табл. 2.1 за даними [66, 155]) існує періодична аномалія при зміні n_C , яку в загальному вигляді можна сформулювати як наявність чергування властивостей «парних-непарних» молекул за кількістю атомів карбону.

За більш докладного аналізу можна окремо розглянути декілька аномалій.

Перша аномалія полягає в тому, що для перших гомологів рядів органічних сполук $t_{пл}$ не найменша (рис. 2.9). Так для перших двох n -алканів за логікою залежності $t_{пл}(n_C)$ етан повинен мати $t_{пл} \approx -195$ °С, а має $t_{пл} = -183,3$ °С; метан повинен мати $t_{пл} \approx -240$ °С, а має $t_{пл} = -182,5$ °С. За попереднім припущенням, це передбачає більш важкий кластер за рахунок більшого координаційного числа, ніж в інших гомологів.

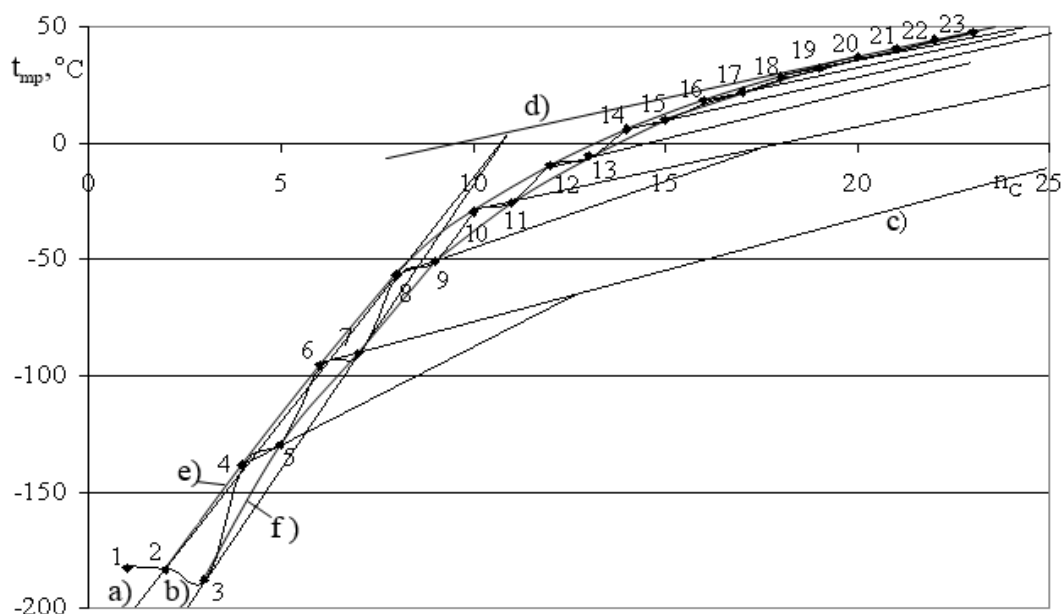


Рис. 2.9. Зміна $t_{пл}$ н-алканів від метану ($n_C = 1$) до трикозану ($n_C = 23$) та тенденції зміни: а) «парні» – до $n_C = 8$; б) «непарні» – до $n_C = 7$ (за виключенням метану); с) для «сусідів» – «парна-непарна» молекула; д) важкі молекули; е) усі «парні»; ф) усі «непарні»

Друга аномалія полягає у тому, що за кількістю каркасних атомів карбону існує окрема залежність зростання $t_{пл}$ для парних молекул (лінія «е») та непарних (лінія «ф»). Виникає коливальність залежності з нерівномірним зростанням $t_{пл}$. Молекули н-алканів із парною кількістю каркасних атомів карбону виявляють тенденцію до збільшення очікуваного значення характерної температури (за принципом інтерполяції – для трьох послідовних гомологів залежність є близькою до лінійної). Тому виникає закономірність, що $t_{пл}$ наступного алкану за «парним» є лише на 8,7–2,8 °C більшою, а для попереднього алкану – на 39,3–3,3 °C меншою (з тенденцією до зменшення Δt за зростанням n_C). Лінія «а» показує тенденцію зміни $t_{пл}$ для «парних» молекул до $n_C = 8$, лінія «б» – для «непарних» до $n_C = 7$ (за виключенням метану).

Третя аномалія полягає у сповільненні зростання $t_{пл}$ у гомологічному ряду. Якщо графічним методом встановити перегин функції, то можна сказати, що до $n_C=11$ переважає один фактор впливу на $t_{пл}$, а після – інший (наприклад, виникає глобулізація). Водночас зменшуються коливання між парними-непарними сусідніми гомологами.

Четвертою аномалією є чергування кутів нахилу тенденцій зміни $t_{пл}$ в межах пар «парна-непарна» молекула (лінії «с», рис. 2.9), що більш помітно для послідовних пар «сусідів» у гомологічному ряду н-алканів із $n_C = 4–11$ (n_C : 4-5; 6-7; 8-9; 10-11) Період

повторення такої тенденції становить 4 атоми карбону.

Означені аномалії мають різні витoki походження з точки зору типів ММВ, конформного існування молекул та внутрішньомолекулярних ефектів. Це пов'язано з різною кількістю ступенів свободи молекул різної будови та свідчить про різні механізми агрегування молекул у кластери. Так, метан і етан не мають перерозподілу електронної щільності у молекулі внаслідок індукційного ефекту по зв'язку С-С. Також якщо припустити, що у карбоновому насиченому ланцюгу є миттєві флуктуації електронної щільності за його довжиною, то виникає квазімезомерний ефект, але для метану та етану це також є неможливим. Означені відмінності визначають різницю у їх фізичних властивостях етану. Наприклад, це стосується умови переходу речовини із твердого у рідкий стан. Більш довгі молекули н-алканів згортаються у глобули, що зменшує вплив «парності-непарності»; кластеризація полегшує цей процес.

Більш наочно ці аномалії демонструє залежність $t_{пл}$ ($t_{кип}$), рис. 2.10.

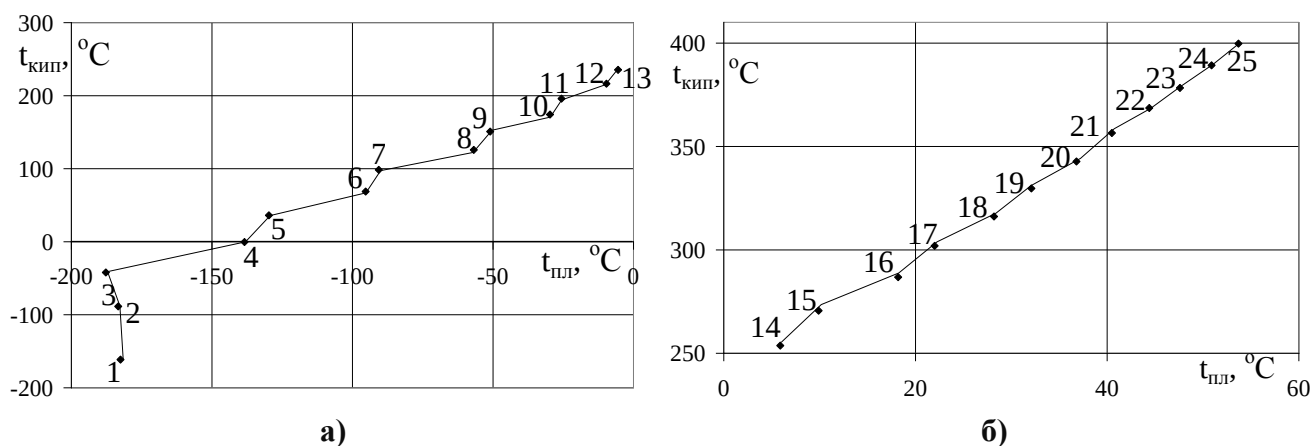


Рис. 2.10. Залежність між температурами плавлення та кипіння в ряду н-алканів від $n_C = 1$ (метан) до $n_C = 25$ (пентакозан) за від'ємних (а) та позитивних (б) температур плавлення

Аналіз цих залежностей показує, що зміна $t_{пл}$ внаслідок чергування «парних-непарних» молекул зберігається і після $n_C = 12$. Цю відмінність можна докладніше дослідити за допомогою розгляду даної залежності у вигляді швидкості зміни $t_{пл}$ в ряду алканів (табл. 2.1, рис. 2.11) з використанням графічного диференціювання – як першої похідної (значення Δt для $n_C = 2$ показує різницю $t_{пл}$ етану та метану). Сутність графічного диференціювання можна спрощено відобразити виразом: $f'(\xi) = \Delta f(x)/\Delta x$.

Таблиця 2.1. Параметри зміни температур плавлення в ряду н-алканів

Параметр		Кількість атомів карбону в молекулі н-алканів											
		1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23
		2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
t , °C	непарні	-182,5	-187,7	-129,7	-90,6	-51,0	-25,6	-5,5	9,9	22,0	32,1	40,5	47,6
	парні	-183,3	-138,4	-95,3	-56,8	-29,7	-9,6	5,9	18,2	28,2	36,8	44,4	50,9
Δt , °C	непарні	- 0,8	39,3	34,4	33,8	21,7	16	11,4	8,3	6,2	4,7	3,9	3,3
	парні	- 4,4	8,7	4,7	5,8	4,1	4,1	4,0	3,8	3,9	3,7	3,2	2,8
$\Delta \Delta t$, °C	непарні		3,6	30,6	29,7	28,0	17,6	11,9	7,4	4,5	3,3	1,0	0,7
	парні		-43,7	-35,7	-29,1	-15,9	-11,9	-7,3	-4,3	-3,4	-0,8	-0,2	-0,1

У табл. 2.1 наведено результати аналізу послідовності зміни $t_{\text{пл}}$ речовин ряду н-алканів до $n_C = 24$. Дані таблиці демонструють декілька рівнів періодичності для «парних» та «непарних» молекул для швидкості та прискорення зростання $t_{\text{пл}}$: $t_{\text{пл}}$ наступного алкану за «парним» (крім етану) є більшою на 9–3 °C, а попереднього – на 39–3,5 °C меншою (Δt зменшуються зі зростанням n_C). Тобто «парні-непарні» молекули мають окремі залежності зростання $t_{\text{пл}}$ зі схожою зміною коливальних розбіжностей у кожному з них: існує різний ступінь відхилення від очікуваного значення $t_{\text{пл}}$ для «парних» і «непарних» молекул. Така коливальна розбіжність залишається помітною до $n_C = 12$ з шагом $n_C = 4$. Відхилення від загальної залежності прийнято для «непарних» молекул, оскільки перший член багатьох гомологічних рядів не має зв'язку C-C.

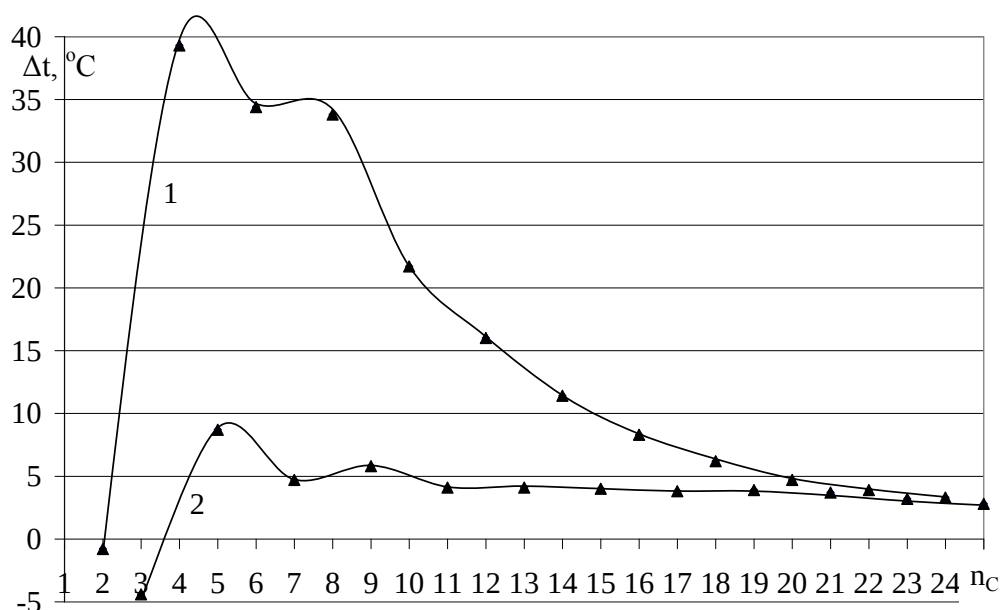


Рис. 2.11. Залежності швидкості зміни температури плавлення для «парних» (1) і «непарних» (2) молекул н-алканів (n_C – кількість атомів карбону в речовині №2 в Δt)

Додатково ці відмінності можна проаналізувати за залежністю прискорення зміни $t_{пл}$ (рис. 2.12. та 2.13) – як другу похідну методом графічного диференціювання (значення $\Delta\Delta t$ для $n_C = 3$ показує різницю Δt для $n_C = 3$ та $n_C = 2$).

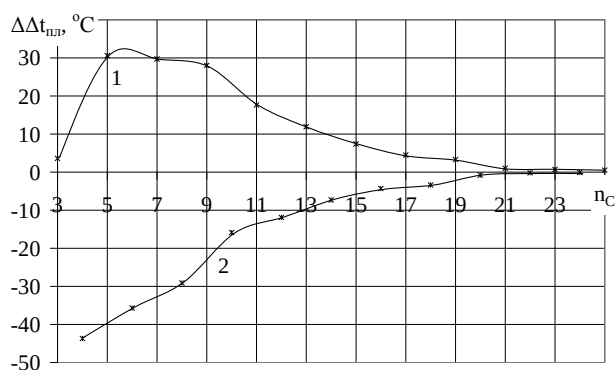


Рис. 2.12. Прискорення зміни $t_{пл}$ для «парних» (1) та «непарних» (2) n -алканів (n_C – кількість атомів «C» речовини «2» у $\Delta\Delta t$)

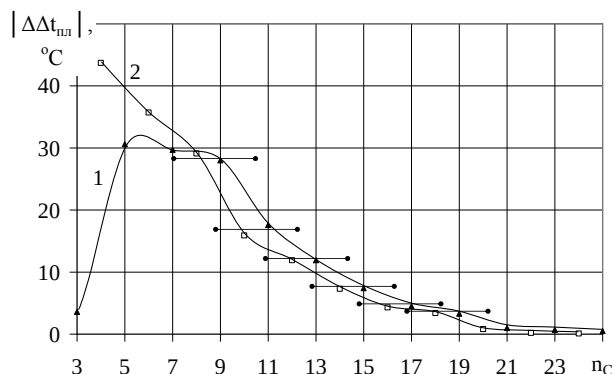


Рис. 2.13. Прискорення зміни $t_{пл}$ для «парних» (1) та «непарних» (2) n -алканів за абсолютним значенням: «●—●» – близькість значень «протиколівань»

Якщо очікувати наявності ефектів ММВ, що спостерігалися за $t_{пл}$, то можна очікувати близьких результатів і для $t_{кип}$, але залежність $t_{кип}(n_C)$ (рис. 2.14) не має аномалій, властивих $t_{пл}$, хоча також помітні відхилення від плавного закону зміни. Наведення значень для $t_{кип}$ у вигляді швидкості зростання значень не дало суттєвої різниці для аналізу (рис. 2.15). Періодичність значень даного параметра стала більш помітною на залежності прискорення зміни $t_{кип}$ від n_C (рис. 2.16) (на графіка не показано значення $\Delta\Delta t = 26,4$ для $n_C = 3$ для більшої розподільної здатності).

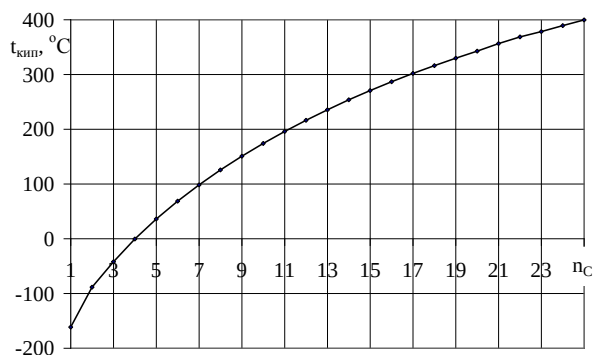


Рис. 2.14. Зміна температур кипіння n -алканів від $n_C = 1$ (метан) до $n_C = 25$ (пентакозан)

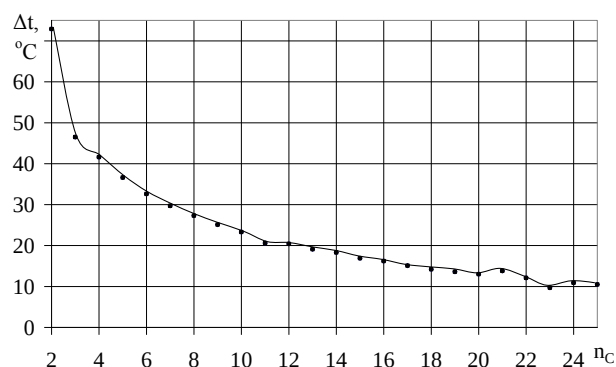


Рис. 2.15. Залежність Δt температур кипіння для n -алканів (n_C – кількість атомів карбону речовини №2 в Δt)

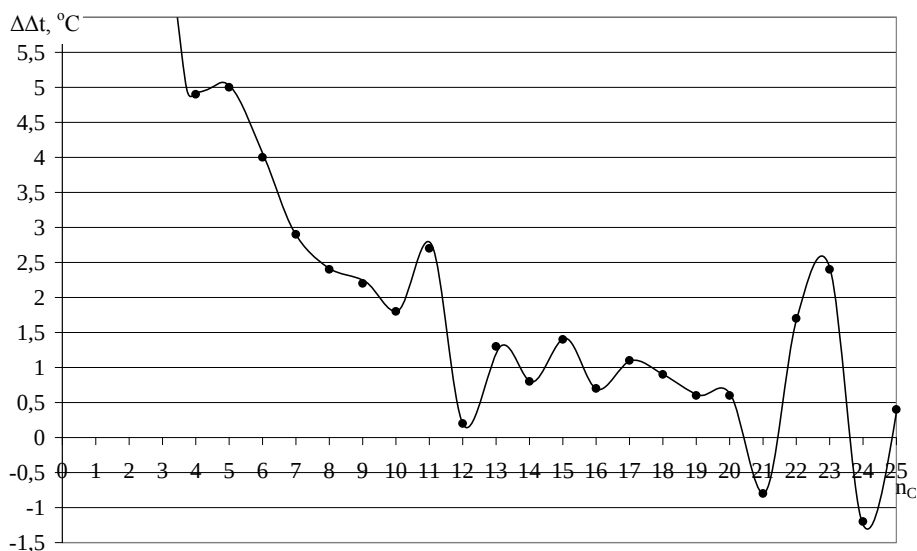


Рис. 2.16. Прискорення зміни температури кипіння в ряді n-алканів
(n_C – кількість атомів карбону речовини №2 в $\Delta\Delta t$)

За цими даними існує певне нестабільне чергування значень за принципом «парних-непарних» молекул, але в багатьох випадках на таку залежність накладається певний додатковий ефект, який ускладнює адекватний розрахунковий прогноз. Крім того, рис. 2.16 показує, що коливальний характер даної залежності більш помітний для довгих молекул з $n_C > 8$. Після зростання n_C до «20» спостерігається зміна коливального характеру залежності.

Аналізуючи наведені графічні відображення зміни характерних температур n-алканів (рис. 2.9–2.16), приймемо, що за рахунок ММВ у речовині утворюються надмолекулярні структури у вигляді кластерів. Таке узагальнення можна зробити виходячи з того, що: 1) є осциляційність зростання $t_{пл}$ n-алканів; 2) швидкість та прискорення зміни $t_{пл}$ в ряду n-алканів має чіткий розподіл на залежності для «парних» і «непарних» молекул за кількістю атомів «С»; 3) існує окрема періодичність для залежностей «парних» і «непарних» молекул, а також для прискорення зростання $t_{кип}$. При цьому можна зауважити, що «непарні» молекули поведуть себе як такі, що мають меншу молярну масу (або кількість карбону в ланцюгу на не ціле значення, тобто мають більш компактні кластери). Такі особливості можна пояснити розбіжностями у механізмах утворення димерів для «парних» та «непарних» молекул.

2.2.3 Розробка аналітичної залежності для прогнозування характерних температур н-алканів на підставі молекулярної будови

В нашому дослідженні індикатором впливу будови речовини на її властивості обрано характерні температури. Якщо прийняти, що зміна властивостей у гомологічному ряду визначається лише збільшенням молярної маси, то такі залежності мали б лінійний характер. На деяких відрізках розглянутих залежностей (рис. 2.9, 2.14, 2.17) спостерігається близька до лінійної зміна характерної температури. Так, для н-алканів можна виділити дві ділянки із практично лінійною залежністю зростання температури плавлення, рис. 2.9 ($n_C = 2-8$ та $n_C > 30$):

$$\text{на ділянці } n_C = 2-8 \text{ для «парних» молекул: } t_{\text{пл}} = 22 \cdot n_C + 227,3; \quad (2.7)$$

$$\text{на ділянці } n_C = 3-7 \text{ для «непарних» молекул: } t_{\text{пл}} = 24,275 \cdot n_C + 260,53; \quad (2.8)$$

$$\text{на ділянці } n_C = 9-29 \text{ для усіх молекул: } t_{\text{пл}} = 5,56 \cdot n_C + 85,3; \quad (2.9)$$

$$\text{на ділянці } n_C = 30-100 \text{ для усіх молекул: } t_{\text{пл}} = 0,7057 \cdot n_C + 44,629. \quad (2.10)$$

Найменш лінійною є тенденція до зростання $t_{\text{пл}}$ за $n_C = 9-29$, але на даному етапі досліджень можна описати дану ділянку означеною вище залежністю (2.9). Система формул (2.9–2.10) апроксимує залежність $t_{\text{пл}}$ н-алканів від кількості атомів карбону в молекулі з коефіцієнтом кореляції 0,98 та середнім абсолютним відхиленням 7 °С.

Наявність лінійних ділянок на даній залежності свідчить про збереження принципу будови речовини в цій області значень n_C . Таким чином, у ряду н-алканів існує чотири ділянки стабільності будови речовини: до $n_C = 2$, $n_C = 2-8$ (для парних та непарних молекул суттєво різні залежності), $n_C = 8-30$ та $n_C > 30$.

Проведений аналіз показав наявність різних форм періодичності значень для $t_{\text{пл}}$ та $t_{\text{кип}}$ н-алканів, що здебільшого укладається у концепцію «парних-непарних» молекул за кількістю каркасних атомів карбону у вигляді проявів коливального характеру залежності. Це передбачає наявність різної сили ММВ внаслідок різного ступеня компліментарності молекул речовини індивідуального складу. Таке явище пов'язане з наявністю валентного кута взаємодії між атомами карбону в ланцюгу молекули алканів, і саме такого явища немає для метану та етану.

В якості індикатора збереження певних рівнів ММВ у різних агрегатних станах

н-алканів можна прийняти відповідність або відмінність між залежностями зміни характерних температур ($t_{пл}$ та $t_{кип}$) зі зростанням n_C (рис. 2.17, крива 1). Так, коефіцієнт кореляції між даними щодо різниці ($t_{кип} - t_{пл}$) н-алканів та лінійним прогнозом такої залежності за формулою $\Delta t = 10,343(n_C - 1) + 122$ (рис. 2.17, лінія 2) становить 0,999, що свідчить про близький характер міжмолекулярної взаємодії для рідкого та твердого станів цих сполук. Крім того, для розглянутих температур існує обернено пропорційний характер взаємозв'язку з t_{cc} [55], яка теж має певну осциляційність зі зростанням n_C , рис. 2.18.

Але кореляція даної залежності з іншими характерними температурами є низькою. Значною мірою це пов'язано з виходом значень t_{cc} на «насичений» рівень, починаючи з $n_C = 9$, на відміну від залежностей для $t_{пл}$ та $t_{кип}$ (рис. 2.9 та 2.13). Спроба «компенсувати» дану відмінність дозволила отримати коефіцієнт кореляції 0,82 для прогнозу t_{cc} на підставі $t_{пл}$ за залежністю $t_{cc} = |t_{пл} - 355 + 5n_C|$; та 0,9 на підставі $t_{кип}$ за залежністю $t_{cc} = |t_{кип} - 360 - 10n_C|$. Низькі коефіцієнти кореляції свідчать про істотну різницю у принципах організації міжмолекулярної взаємодії для конденсованого та газоподібного стану н-алканів. Водночас більший коефіцієнт кореляції ($R = 0,9$) свідчить про більшу відповідність t_{cc} речовин ряду нормальних алканів до $t_{кип}$, ніж $t_{пл}$, тобто особливості ММВ у речовині для газоподібного стану більше відповідають рідкому стану, ніж твердому.

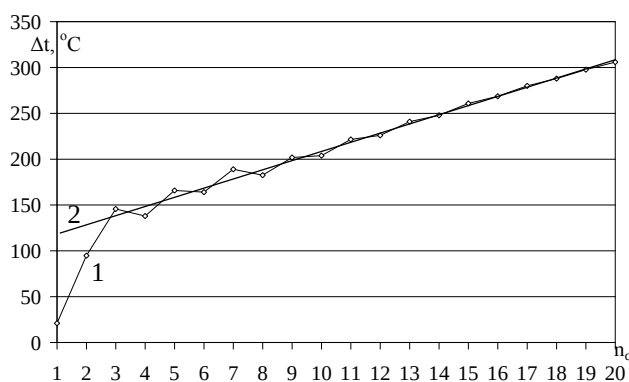


Рис. 2.17. Залежність ($t_{кип} - t_{пл}$) н-алканів:
1 – фактична; 2 – лінійна апроксимація

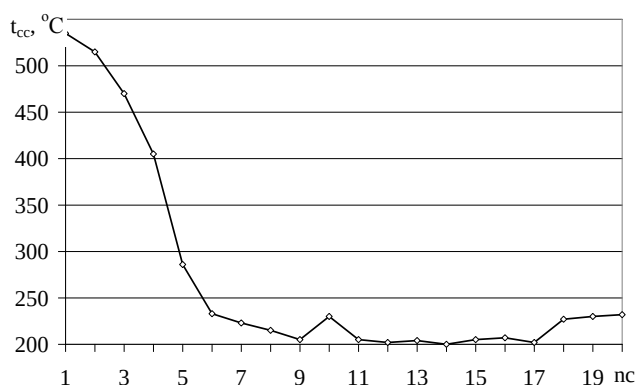


Рис. 2.18. Зміна температури самоспалахування н-алканів зі зростанням n_C

Для встановлення кореляцій між $t_{пл}$ і $t_{кип}$, крім залежності на рис. 2.10, яка не дозволила зробити прямого порівняння, проведено аналіз різниці між цими параметрами $\Delta t_{кип-пл} = t_{кип} - t_{пл}$ зі зростанням n_C (рис. 2.17). Виявлено, що коливальний характер залежності дещо збільшився, але при цьому тенденція зростання параметра $\Delta t_{кип-пл}$

укладається у чітку лінійну залежність (рис. 2.17, лінія 2): $\Delta t_{\text{кип.-пл.}} = 9,8992 \cdot n_{\text{C}} + 109,89$; за виключенням метану та етану, які, скоріш за все, мають нестандартну надмолекулярну будову. Це свідчить про те, що характер міжмолекулярної взаємодії для н-алканів у рідкому та твердому станах має близький характер, а осциляційність залежності визначається, у першу чергу, властивостями твердої речовини (парна-непарна молекула) та характером зміни температур плавлення в ряду н-алканів, в тому числі й у разі відхилень для метану та етану. Досліджений взаємозв'язок можна використовувати для взаємного визначення характерних температур: $t_{\text{кип}} = t_{\text{пл}} + 9,8992 n_{\text{C}} + 109,89$.

Для більш наочного відображення осциляційності зміни $t_{\text{пл}}$ на рис. 2.19 показано залежність: $K_{\Delta t} = n_{\text{C}} \Delta t_{\text{пл}}$ (як модифікація залежності на рис. 2.11), з огляду на те, що зі зростанням кількості атомів карбону в молекулі зменшується інтенсивність зростання $t_{\text{пл}}$ для гомологічних «сусідів».

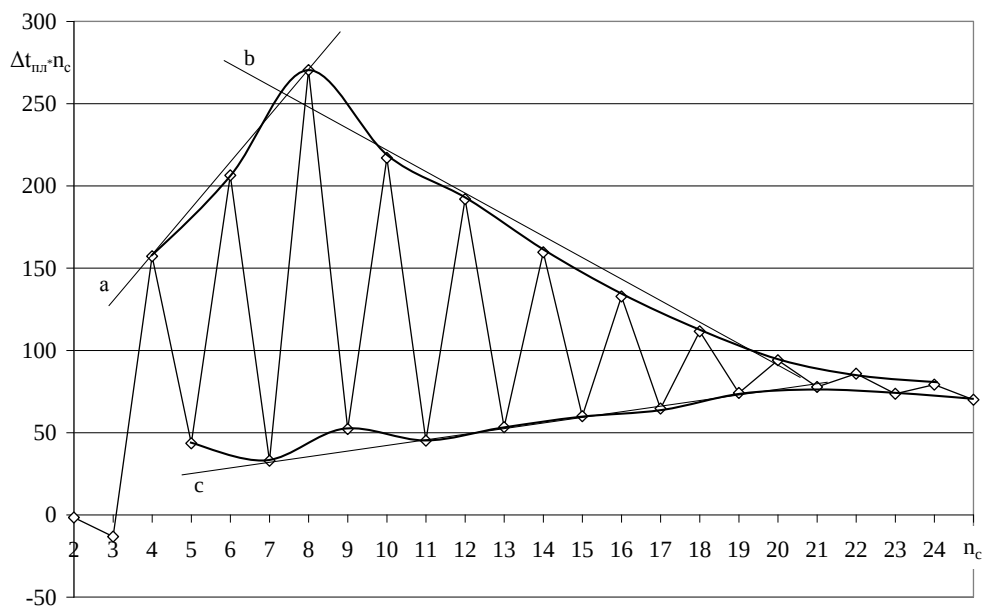


Рис. 2.19. Зміна добутку «градієнта» зростання температур плавлення $\Delta t_{\text{пл}}$ в ряду н-алканів та кількості атомів n_{C} у даній молекулі; лінії «а», «b», «с» – характер зміни даної залежності для «парних» та «непарних» молекул

Передбачалось досягнення можливості стабілізації показника $K_{\Delta t}$. Дійсно, починаючи з $n_{\text{C}} = 20$ для парних та непарних молекул починається близький характер залежності. Якщо не враховувати перших представників гомологічного ряду н-алканів, то можна побачити, що від загального характеру (лінія «с») наведеної залежності для

«непарних» молекул н-алканів відхиляються лише Δt , отримані для пентану та нонану, що помітно і на рис. 2.11. Але для «парних» алканів, на відміну від даних рис. 2.11, було виявлено два протилежно направлених відрізки загальної залежності (лінії «а» та «б»).

Залежність $K_{\Delta t} = n_c \cdot \Delta t_{\text{пл}}$ можна навести у вигляді: $T_{\text{пл}2} = \frac{K_{\Delta t}}{n_c} + T_{\text{пл}1}, \text{ K},$ (2.11)

де $T_{\text{пл}1}$ та $T_{\text{пл}2}$ – температури плавлення «сусідів» за гомологічним рядом, К.

Також було розглянуто залежність зростання $t_{\text{пл}}$ на «погонну» довжину молекули; отримано температурний коефіцієнт $K_t = t_{\text{пл}}/n_c^{0,36}$, значення якого виходить на стабілізований рівень 103 ± 3 , починаючи з октану ($n_c = 8$), що зберігається до триаконтану ($n_c = 30$). Наявність такої стабілізації дозволила використати даний принцип у якості основи прогнозування $t_{\text{пл}}$:

$$T_{\text{пл}} = K_t n_c^{0,36}, \text{ K}. \quad (2.12)$$

На підставі обробки залежностей (2.11) та (2.12) отримано формулу для прогнозування $t_{\text{пл}}$ н-алканів:

$$T_{\text{пл}} = 130 n_c^{0,36} - n_c^{1,2} - \frac{250}{n_c} - 10, \text{ K}. \quad (2.13)$$

Дана формула дозволяє прогнозувати $t_{\text{пл}}$ н-алканів у діапазоні $n_c = 4\text{--}100$ з коефіцієнтом кореляції 0,998 та середнім відхиленням 3,3 К. Відсутність охоплення даною формулою перших гомологів ряду алканів викликала необхідність пошуку інших шляхів виразу залежності, що досліджується, у тому числі й з урахуванням надмолекулярної організації речовини. Тому було проведено спробу апроксимувати зростання $t_{\text{пл}}$ н-алканів на підставі експоненційної залежності з використанням молярних мас (μ) представників ряду алканів:

$$t_{\text{пл}} = 195 \cdot e^{-(\mu^{-0,7})} - \frac{2000}{\mu^{0,45}} + \frac{40000}{\mu^{1,9}}, \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (2.14)$$

Отримано коефіцієнт кореляції $R = 0,9886$ та середнє відхилення розрахунку від експериментальних даних 10 $^\circ\text{C}$. Значна похибка розрахунку, особливо для

низькомолекулярних алканів, пояснюється тим, що дана формула не враховує особливості надмолекулярної будови для перших представників гомологічного ряду та ефекту парності-непарності молекул. Тому було проведено апроксимаційне врахування даних відхилень від фактичної залежності:

$$t_{пл} = 190 \cdot e^{-(\mu^{-0,7})} - \frac{2310}{\mu^{0,45}} + \frac{36000}{\mu^{2,2}} + \frac{500}{\mu} (-1)^{\frac{(\mu-2)}{14}} + 16 \cdot \mu^{\frac{16}{\mu}} - \frac{(\mu-120)}{\mu} + \frac{15000}{2000 + (300 - \mu)^2}, ^\circ\text{C}. \quad (2.15)$$

Отримано коефіцієнт кореляції $R = 0,9976$ та середнє відхилення $6,3 ^\circ\text{C}$. Такий результат свідчить про можливість врахування означених особливостей надмолекулярної будови у гомологічному ряду алканів. У той же час, наявність суттєвої похибки робить неефективним використання складної формули (2.15).

Наявність ділянок для $t_{пл}(n_C)$ з характером, близьким до лінійного, дозволяє перенести висновок про можливість опосередкованого опису надмолекулярної будови на залежність від молярної маси $t_{пл}(\mu)$. Якщо повернутись до залежностей (2.7) та (2.10) (для високо- та низькомолекулярних алканів до октану) та врахувати молярну масу (μ), то можна отримати наступні залежності:

$$t_{пл} = 1,5714 \cdot \mu - 230,44, ^\circ\text{C}, \quad (2.16)$$

$$\text{та} \quad t_{пл} = 0,0504 \cdot \mu + 44,528, ^\circ\text{C}. \quad (2.17)$$

Формула (2.16) описує $t_{пл}$ парних алканів – від етану до октану – з коефіцієнтом кореляції $R = 0,999$ та середнім відхиленням $1,4 ^\circ\text{C}$; або для всіх алканів – від метану до октану – $R = 0,96$ із середнім відхиленням $10,7 ^\circ\text{C}$, а окремо для непарних алканів – $R = 0,93$ із середнім відхиленням $19,7 ^\circ\text{C}$. На підставі обробки залежностей (2.14), (2.16) та (2.17) отримано узагальнюючу формулу:

$$t_{пл} = \frac{30000}{(\mu^{0,91} + 41)} + \frac{3900}{(\mu^{1,05} - 0,4)^2} - \frac{\mu}{150} + 162, ^\circ\text{C}; \quad (2.18)$$

для н-алканів у діапазоні $n_C = 1 \div 100$ отримано добру кореляцію з довідковими даними [66, 155]: $R = 0,9997$ та середньою похибкою $8,9 ^\circ\text{C}$. Тобто формула (2.18) опосередковано враховує особливості будови «парних» та «непарних» н-алканів, що

дозволяє прогнозувати $t_{пл}$.

Ці дані також дозволяють прогнозувати $t_{кип}$ для $n_C = 3 \div 20$ з коефіцієнтом кореляції 0,9997 та середньою похибкою 3 °С за раніше отриманою залежністю:

$$t_{кип.} = t_{пл} + 10,343 \cdot (n_C - 1), \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (2.19)$$

Проведений аналіз дозволив на підставі виявлення ділянок, близьких до лінійних, для $t_{пл}$ в гомологічному ряду н-алканів, з'ясування залежності зміни $t_{пл}$ між гомологічними сусідами й опису тенденції зростання $t_{пл}$ встановити залежності для $t_{пл}$ та $t_{кип}$ (2.15) та (2.19) від кількості атомів карбону в молекулі. Але більшу кореляцію ($R = 0,9997$) дала формула (2.18), що враховує молярні маси н-алканів.

Проведено більш докладний аналіз залежності зростання $t_{пл}$ та $t_{кип}$ в гомологічному ряду н-алканів із довжиною карбонового ланцюга в межах 1–100. Виявлено наявність затухаючої осциляційності для «парних-непарних» молекул зі зростанням кількості атомів карбону в молекулі для $t_{пл}$ та відсутність такого ефекту для $t_{кип}$, рис. 2.9 та 2.14. Крім того, графік зростання $t_{пл}$ дозволяє побачити різну тенденцію такого процесу як для гомологічних «сусідів», так і для різних частин загальної залежності. Встановлено ділянки, які можна апроксимувати у першому наближенні лінійними залежностями: $n_C = 2\text{--}8$ для «парних» молекул; $n_C = 3\text{--}7$ для «непарних» молекул; $n_C = 9\text{--}29$ та $n_C = 30\text{--}100$ для усіх молекул.

В багатьох випадках на таку залежність накладаються додаткові ефекти, що ускладнює розрахункове прогнозування. Так, $t_{пл}$ метану та етану є меншими, ніж для пропану, що можна пояснити утворенням кластерів із більшим координаційним числом. Також встановлено періодичність у властивостях н-алканів із кратністю в 4 атоми карбону (рис. 2.11 та 2.19). Це можна пояснити необхідністю різної взаємної орієнтації «парних» та «непарних» молекул внаслідок наявності кута взаємодії у молекулі, а також конформізацією та глобулізацією більш довгих молекул. При цьому можна зауважити, що «непарні» молекули мають таку $t_{пл}$, начебто мають меншу молярну масу. Тобто дана ознака характеризує молекулу як таку, що має більш компактні кластери. Найменший можливий кластер – це димер.

Таким чином, встановлено, що існує зв'язок $t_{пл}$ з кількістю атомів карбону та

молярною масою н-алканів, а також $t_{пл}$ з $t_{кип}$. Це дозволило розробити відповідні апроксимаційні формули з опосередкованим урахуванням осциляційності. Так, група формул (2.7–2.10) дає $R = 0,98$ та середнє відхилення $7\text{ }^{\circ}\text{C}$, формула (2.13) – $R = 0,998$ та $3,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (починаючи з $n_C = 4$), формула (2.18) – $R = 0,9997$ та $8,9\text{ }^{\circ}\text{C}$. У межах дослідження потрібно продовжувати пошук простого принципу для прогнозування осциляційності значень $t_{пл}$ в ряду н-алканів із малою похибкою.

2.2.4 Опис коливальності температур плавлення у гомологічних рядах речовин органічного походження на підставі кластерної будови

Вихідним положенням для проведення дослідження є те, що за характерних температур речовини (температури плавлення ($t_{пл}$), кипіння ($t_{кип}$), сублімації тощо) спостерігаються зміни агрегатного стану, кластерної будови, конформні перетворення. Високомолекулярні тверді речовини за нагріву, як правило, розкладаються. Тому $t_{пл}$ розглянуто як критичну, за якої відбувається перехід стаціонарної макромолекули кластерного типу в кластер рідини імовірнісної будови, який постійно перегруповується. Тоді $t_{кип}$ характеризується руйнуванням надмолекулярної будови до найменших кластерів або окремих молекул, здатних випаровуватись, коли енергія ММВ стає меншою за кінетичну енергію руху окремих молекул. У паровій фазі залишається певний вплив міжмолекулярної взаємодії на її властивості та іноді у паровому середовищі спостерігаються найменші кластери. За аналізом особливостей зміни $t_{пл}$ та t_{cc} для технічних сумішей рідин передбачено наявність миттєвого кластеру в парогазовому стані, що змінює його властивості [12]. Тому в роботі передбачено встановлення взаємозв'язку характерних температур н-алкенів із кількістю атомів карбону молекулі, молярною масою та середньою довжиною молекули або кластера.

Для тестування наявності кластерної будови у речовині прийнято наступне припущення: за відсутності ММВ або пропорційності її впливу до кількості атомів карбону в молекулі для гомологічного класу вуглеводнів між характерними температурами речовини ($t_{пл}$, $t_{кип}$, t_{cc}) повинна бути кореляція, близька до лінійної. Якщо така кореляція відсутня, то можна говорити про визначальний вплив ММВ на властивості речовини в певному агрегатному стані.

Прийнято в якості гіпотези, що найменшою структурною одиницею речовини можуть бути димери, тримери або інші схожі макромолекули. Наявність надмолекулярної кластерної будови речовини змінює еквівалентну довжину структурного елементу даної речовини. Визначення еквівалентної довжини молекул використовується методикою розрахунку t_{cc} [63]. Можна поширити такий підхід для прогнозування більш широкого переліку параметрів.

Загальне припущення для проведення аналізу полягає у тому, що кластер меншої довжини повинен формувати меншу $t_{пл}$. Тоді має бути загальна залежність для різних гомологічних класів органічних сполук щодо зростання $t_{пл}$ зі збільшенням розміру кластеру. Якби властивості речовини залежали лише від кількості структурних атомів та їх взаємозв'язку в молекулі, то зміна цих властивостей у гомологічному ряді була б лінійною (пропорційною до гомологічної різниці). Однак аналіз залежностей багатьох гомологічних рядів показує, що ця логіка не працює [15].

Якщо використовувати $t_{пл}$ як маркер кластерної будови, можна передбачити будову кластерів. Найменшим кластером є димер, що є поширеним у найпростіших газів. Можна припустити енергетичну вигоду у випадку лінійної димеризації (як у випадку гелю з лінійним агрегуванням глобул [1, 169]). Послідовний добір молекул до кластеру формує ряд дискретних значень молярних мас можливих кластерів та їх довжин (за найдовшим карбоновим ланцюгом), тому зі значенням $t_{пл}$ буде корелювати кластер із конкретним координаційним числом.

На рис. 2.20 розглянуто залежність зростання $t_{пл}$ вуглеводнів нормальної будови (алканів, 1-алкенів, 1-алкінів, циклоалканів) від кількості атомів карбону. Важливо зазначити, що місце кратного зв'язку сильно впливає на значення характерних температур; так, для 1-бутену $t_{пл} = -185\text{ }^{\circ}\text{C}$, а для 2-бутену $t_{пл} = -138,9\text{ }^{\circ}\text{C}$. З огляду на те, що M наступного гомологу завжди збільшується на 14, то очікуваною є лінійна залежність, пропорційна кількості атомів карбону в молекулі (n_C). Також можна очікувати, що вуглеводні нормальної будови різних гомологічних рядів із однаковою кількістю атомів карбону повинні мати близькі значення характерних температур, оскільки M відповідних молекул буде дещо меншою відносно аналогічного представника ряду алканів: для алкенів та циклоалканів – на 2, для алкінів – на 4.

Циклічність молекули циклоалканів може додатково вплинути на $t_{пл}$. Алкени та алкіни мають додаткову особливість перерозподілу електронної щільності у молекулі внаслідок мезомерного ефекту, який поширюється по чергуванню ненасичених зв'язків.

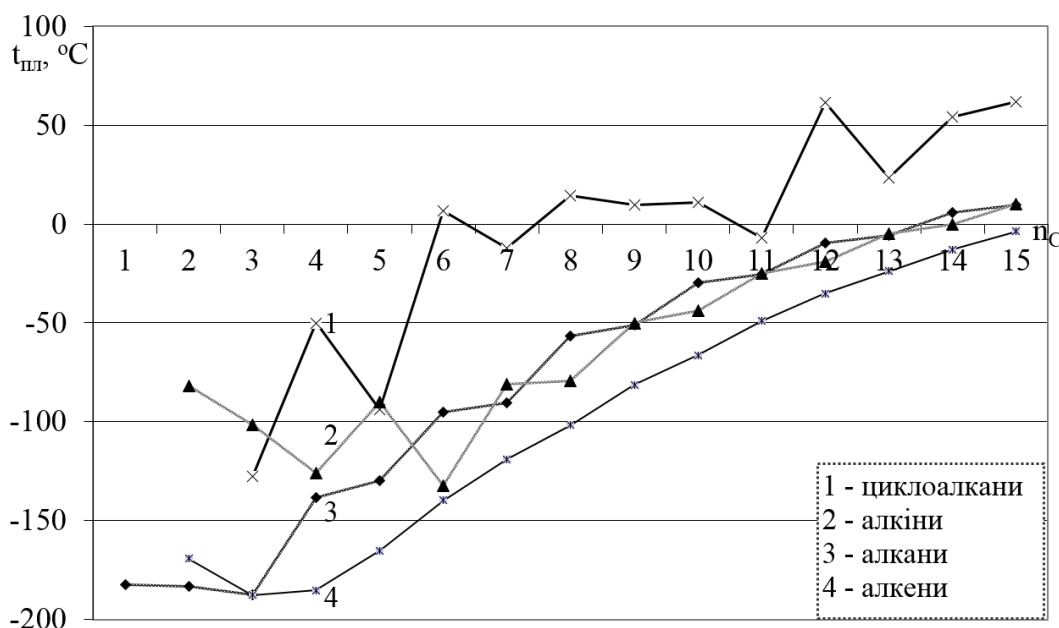


Рис. 2.20. Зміна температур плавлення у гомологічних рядах вуглеводнів

Дані, наведені на рис. 2.20, частково підтвердили сформульовані очікування. Так, циклоалкани мають найбільші $t_{пл}$ (плавляться найважче), на деяких відрізках $t_{пл}$ алканів та алкінів майже збігаються. Але існують і суттєві відхилення від очікуваних залежностей: в гомологічному ряду немає лінійності (найближчими до лінійності виявилися алкени), а є суттєва осциляційність; між алканами та алкінами спостерігається протифазність періодичності значень $t_{пл}$; алкени плавляться найлегше з розглянутих вуглеводнів, хоча мають не найменшу молекулярну масу. Причому для деяких гомологічних класів вуглеводнів більші значення за очікувані спостерігаються для парних молекул (н-алкани), а для деяких – для непарних (н-алкіни, [23], рис. 2.20, а також рис. 2.24, а). Для алкенів помічена не коливальність, а ступінчастість зміни $t_{пл}$.

Наведена на рис. 2.20 залежність зміни $t_{пл}$ вуглеводнів нормальної будови з n_C до 15 показує наявність періодичної аномалії, яку можна сформулювати як чергування «парних-непарних» молекул. Причому за порядком зростання такого ефекту обрані класи вуглеводнів можна розташувати наступним чином: алкени, алкани, алкіни, циклоалкани. Але очікуваної близькості значень $t_{пл}$ для представників

різних гомологічних класів не спостерігається; існує деяка подібність для алканів, алкенів, алкінів та зовсім інша залежність – для циклоalkanів. Так, у «сусідів» за рядом циклоalkanів різниця в $t_{пл}$ між циклопентаном та циклогексаном становить більше 100 K, а циклопентан плавиться важче за циклобутан. Це можна пояснити утворенням надмолекулярних структур кластерного типу (димерів або кластерів із більшим координаційним числом), відмінностями у просторовій будові та ін.

Також помітно, що, починаючи з $n_C = 7$, залежності для алканів та алкінів збігаються, але існує протифазна закономірність щодо зміни $t_{пл}$ «парних» та «непарних» молекул. Майже відсутня така коливальність для алкенів. Найбільша амплітуда коливання значень $t_{пл}$ спостерігається для алкінів та циклоalkanів. Для циклоalkanів зміна порядку періодичності значень $t_{пл}$ спостерігається після $n_C = 9$, що можна пояснити просторовими перебудовами молекул. Крім того, перші члени гомологічних рядів вуглеводнів лінійної будови мають збільшену $t_{пл}$, що може свідчити про утворення більших кластерів, ніж димерів. Тому перші члени гомологічних рядів (метан та етан – для алканів, етен та пропен – для алкенів, етін та пропін – для алкінів) випадають зі своїх гомологічних рядів і не можуть бути напряду розглянуті у межах загальної залежності без спеціальних зауважень.

Із загальної точки зору – чим більша молярна маса молекули, тим більша $t_{пл}$. На це накладається наявність ММВ: чим вона сильніша, тим більша $t_{пл}$ речовини. Аналіз даних рис. 2.20 дозволяє зробити декілька припущень: 1) в циклоalkanів міжмолекулярні зв'язки із вказаних класів сполук – найсильніші, або кластери найдовші, а в алкенів – найслабші, або кластери найкоротші; 2) циклоalkanи з даною n_C утворюють більш масивні кластери, алкени мають інший принцип побудови кластерів; 3) найбільша очікувана еквівалентна довжина кластеру за однакової n_C – в циклоalkanів, найменша – в алкенів; 4) наявність окремих залежностей для «парних» та «непарних» молекул можна пояснити утворенням димерів різної будови внаслідок наявності кута взаємодії в ланцюгу атомів карбону.

Щоб усунути внесок різниці у молярній масі представників обраних класів вуглеводнів із однаковою кількістю атомів карбону, розглянуто співвідношення $M/T_{пл}$, рис. 2.21. Такий вид масштабування обрано з огляду на можливість опису t_{cc} . Аналіз отриманих даних показує, що між кривими є певна подібність, але вийти на

універсальний модулюючий параметр не вийшло. Графіки в цілому є подібними до залежності $t_{cc}(n_c)$, але не достатньо для адекватного прогнозування.

Залежність для н-алканів на рис. 2.20 показує, що для молекул з «парною» кількістю атомів карбону існує завищення $t_{пл}$ відносно очікуваної. Так, $t_{пл}$ наступного алкану за «парним» є більшою на 3–9 °С, а наступного за «непарним» – на 3,5–39 °С. Ці аномалії більш наочно показує інтенсивність зміни характерної температури як графічне диференціювання (рис. 2.22, 2.23). Тобто перша похідна показує різницю значень Δt між «наступним» та «попереднім» представником гомологічного ряду.

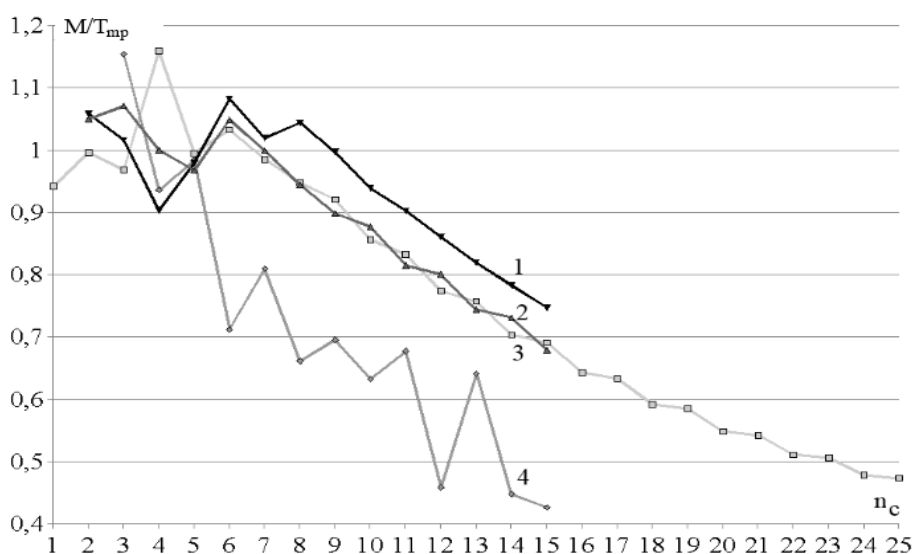


Рис. 2.21. Залежність співвідношення $M/T_{пл}$ від кількості атомів карбону в молекулі

На підставі проведеного аналізу отримано графіки для швидкості зміни та прискорення зміни $t_{пл}$ (перша та друга графічні похідні, рис. 2.22 та 2.23) залежно від n_c . Наведені на рис. 2.22 залежності мають коливальну тенденцію до зменшення Δt для вуглеводнів із більшою кількістю атомів карбону зі збереженням явища парності-непарності молекул. Аналіз залежностей на рис. 2.22 та 2.23 підтверджує раніше зроблені висновки. Для алкенів можна побачити зміну періодичності значень $t_{пл}$ після $n_c = 7$. Для циклоалканів коливальний характер $\Delta t_{пл}$ збігається з аналогічним параметром для алканів в інтервалі $n_c = 8–11$ та алкінів із $n_c = 5–11$, рис. 2.23. Усі розглянуті вуглеводні лінійної будови мають спільний усереднений характер швидкості зміни $t_{пл}$, рис. 2.22, що для н-алкенів можна апроксимувати поліномом: $\Delta t_{пл} = -0,0235n_c^4 + 0,9866n_c^3 - 15,017n_c^2 + 96,354n_c - 197,46$ з $R^2 = 0,96$.

Дані рис. 2.20 також демонструють, що залежності для розглянутих класів

вуглеводнів були б більш подібними до властивостей алканів, якщо розглянути алкени за n_C – на «2» більш короткими, а алкіни – на «1», циклоалкани більш довгими – на «2», ніж мають n_C . Тобто працює на формування $t_{пл}$ не кількість атомів карбону, не молярна маса, а деяка інша властивість речовини. Такі висновки використано для побудови відповідних графіків та уточнення порівняльного аналізу, рис. 2.24.

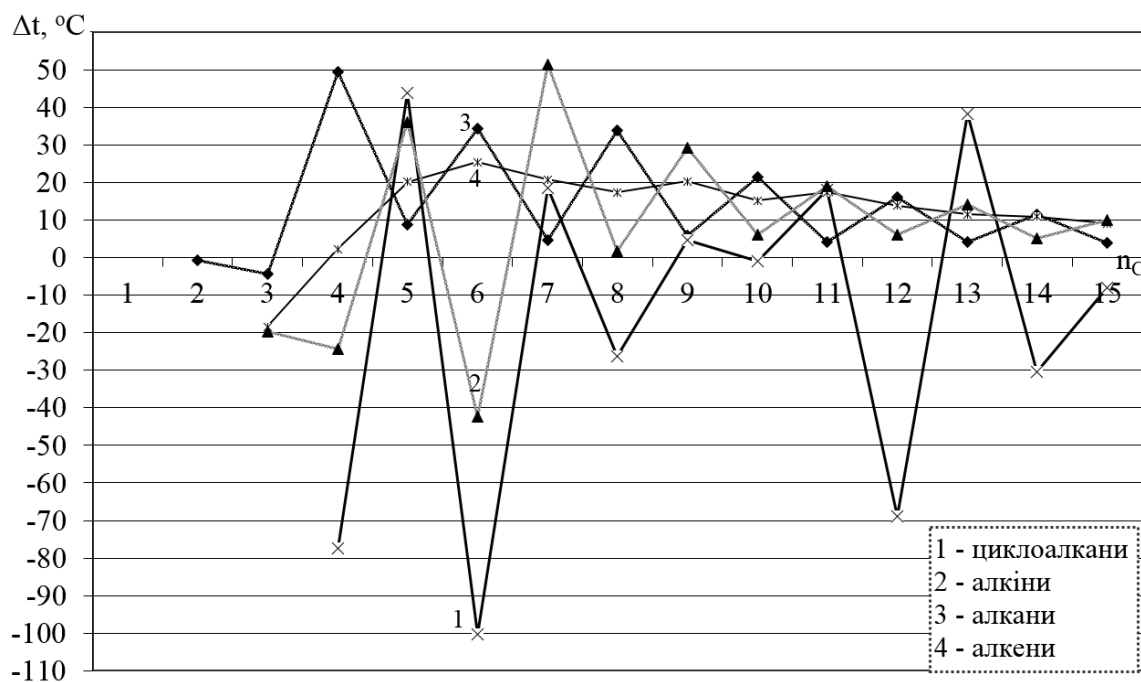


Рис. 2.22. Швидкість зміни температур плавлення в рядях вуглеводнів

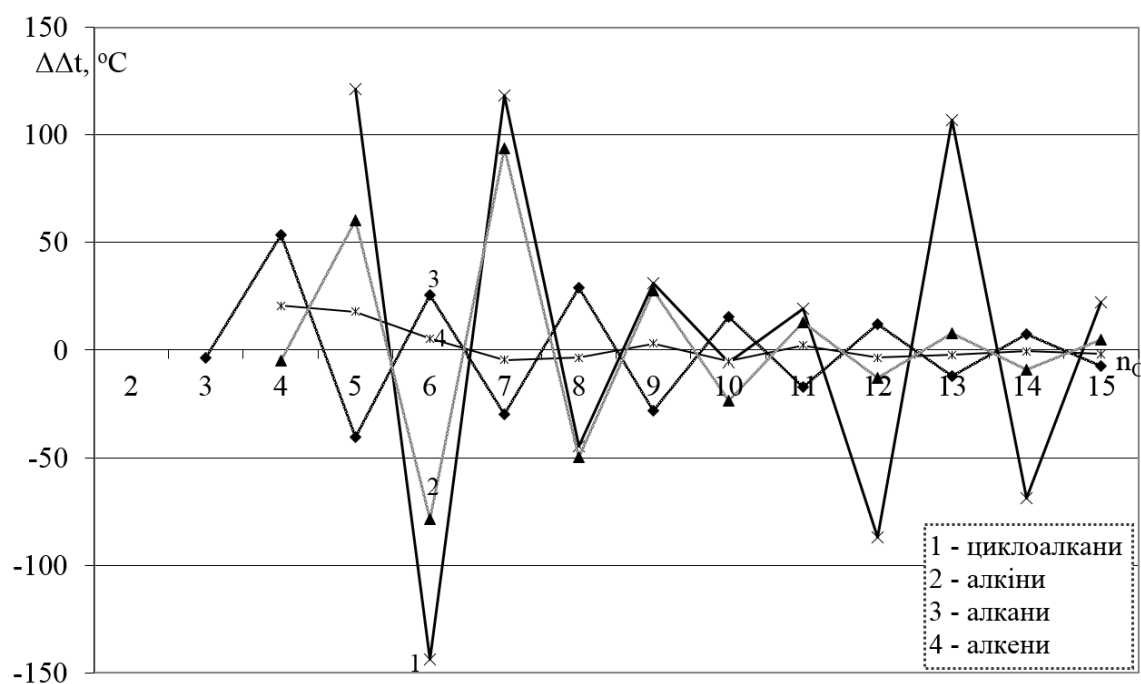


Рис. 2.23. Прискорення зміни температур плавлення в рядях вуглеводнів

Наведені дані показують, що наявність ненасиченого зв'язку в алкенів та алкінів зменшує еквівалентну довжину молекули, а додатковий зв'язок «С–С» циклоалканів збільшує цей показник. Такі спостереження є протилежними до відомих стосовно впливу будови речовини на $t_{\text{пл}}$ (яка характеризує умову різкого прискорення реакції окиснення) [55]. Це пов'язано як із різною кількістю ступенів свободи молекул різної будови, а також свідчить про різні механізми агрегування молекул у кластери.

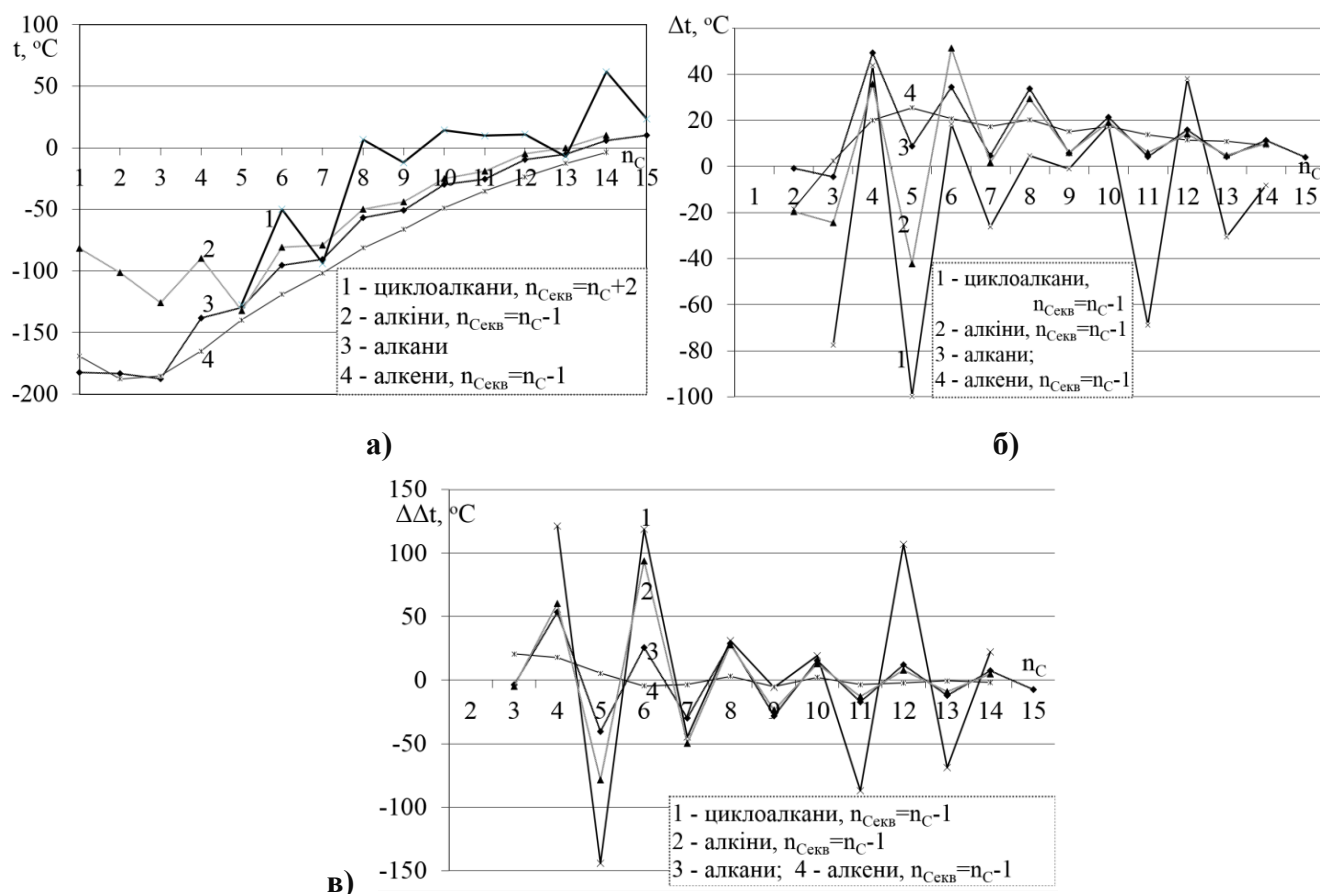


Рис. 2.24. Подібність залежностей для $t_{\text{пл}}$ (а), швидкості (б) та прискорення (в) її зміни між рядами вуглеводнів за розрахунку еквівалентної кількості атомів карбону в молекулі $n_{\text{Секв}}$

Для графіків $\Delta t_{\text{пл}}$ та $\Delta\Delta t_{\text{пл}}$ збільшенням кількості атомів карбону в молекулі такі аномалії виявилися однаковими: періодичність зміни $t_{\text{пл}}$ та розподіл на парні-непарні молекули більше корелює із залежністю для алканів, якщо алкени, алкіни та циклоалкани розглядати на «1» коротшими за кількістю атомів карбону. У такому разі залежності для алканів та алкінів майже збігаються після $n_C = 7$. Для можливості узагальненого прогнозу $t_{\text{пл}}$ вуглеводнів припустимо, що за $t_{\text{пл}}$ руйнується надкластерна будова (тоді за $t_{\text{кпп}}$ кластер руйнується на молекули або найменші кластери), а також

близькі $t_{пл}$ передбачають близьку еквівалентну довжину кластеру. При цьому можна оперувати параметром «молекулярна маса кластеру» або «еквівалентна молекулярна маса кластеру», яка враховує лише довжиноутворюючий ланцюг кластеру.

Можливість утворення вуглеводнів шляхом димеризації або тримеризації більш простих вуглеводнів свідчить про очікуваний механізм їх кластеризації у вигляді димерів, тримерів або більших кластерів. Важливо відмітити, що кластеризація в агрегат утворює дискретність властивостей твердої речовини пропорційно до координаційного числа. Це стосується і зміни $t_{пл}$ внаслідок скачкоподібного збільшення молярної маси та довжини при нарощуванні кластеру на один ланцюг. Прийнято, що молекули у кластері, як і глобули, здебільшого агрегуються лінійно (з певними зауваженнями). Циклічна будова кластерів дозволяє пояснити аномалії $t_{пл}$ у гомологічних рядах вуглеводнів, а також пояснює стабільність кластеру. З іншого боку, приклади утворення нормальних алканів та гелів свідчать про утворення макромолекул лінійної будови.

З огляду на викладене вище, прийнято провести пошук можливих кластерних надмолекулярних утворень для вуглеводнів, що могли б дозволити отримати кореляцію з відповідними $t_{пл}$, яка виступає індикатором кластеризації. Розглядалися варіанти лінійної та циклічної будови, а також додатковий вплив різної молекулярної маси на зменшення $t_{пл}$ за однакової довжини прогнозованого кластеру. Еквівалентна довжина кластеру $n_{Секв}$ визначалась за найдовшим карбоновим ланцюгом у його будові. Послідовний добір молекул до кластеру формує ряд дискретних формально можливих значень еквівалентних молекулярних мас та довжин надмолекулярних утворень (за найдовшим карбоновим ланцюгом), тому зі значенням певної $t_{пл}$ буде корелювати кластер із чітко визначеним координаційним числом. Тоді необхідно лише добрати будову кластеру, який має певне координаційне число, з відповідною до $t_{пл}$ довжиною найдовшого карбонового ланцюга. Результати такого моделювання наведено в табл. 2.2.

Проведене моделювання показало, що кореляція $t_{пл}$ з будовою молекули виникає, якщо розглядати найменшу структурну одиницю твердої речовини гомологічних рядів вуглеводнів у вигляді лінійного кластеру від димеру до гексамеру (координаційне число від 2 до 7), які формуються за рахунок міжмолекулярних зв'язків. Розрахунок $n_{Секв}$ наведено у табл. 2.2. Причому більш складні кластери утворюються частіше у разі перших

членів гомологічних рядів; так, для нормальних алканів прийнято, що перші два гомологи мають більш складну будову кластеру, ніж димер, а кластеризація відбувається лінійно. Винятком стали циклоалкани, для яких моделювання дало для циклопропану меншу еквівалентну довжину кластеру, ніж для циклобутану та циклогексану. Крім того, для цього класу вуглеводнів помічено чергування координаційних чисел для молекул із «непарною» та «парною» кількістю атомів карбону. Для «непарних» алканів, крім метану та пропану, прийнято кластеризацію через положення «2» в карбоновому ланцюгу, що зменшує довжину кластеру на «1» та, відповідно, – $t_{пл}$.

Таблиця 2.2. Характеристики обраних вуглеводнів за температурами плавлення [155], еквівалентною довжиною та видом кластера

n_c	н-алкани		1-алкени		1-алкіни		н-циклоалкани	
	$t_{пл}, ^\circ C$	$n_{Секв}, \text{ кластер}$	$t_{пл}, ^\circ C$	$n_{Секв}, \text{ кластер}$	$t_{пл}, ^\circ C$	$n_{Секв}, \text{ кластер}$	$t_{пл}, ^\circ C$	$n_{Секв}, \text{ кластер}$
1	-182,5	6, гекса- ¹	-	-	-	-	-	-
2	-183,3	6, три-	-169,2	8–2 ⁶ , тетра-	-81,8	14, гепта-	-	-
3	-187,7	6, ди-	-187,6	6, ди-	-101,5	12, тетра-	-127,5	3·3 ⁴ , три-
4	-138,4	8, ди-	-185,3	8 – 2 ² , ди-	-125,9	12– 2·1 ³ , три-	-50,0	3·5+1 ⁵ , пента-
5	-129,7	10 – 1 ² , ди-	-165,2	10–3, ди-	-90,0	15 – 2·1, три-	-93,9	4·3+1, три-
6	-95,3	12, ди-	-139,8	12–4, ди-	-132,4	12 – 3, ди-	6,5	4·6+2, гекса -
7	-90,6	14 – 1, ди-	-119,0	14–4, ди-	-81,0	14 – 1, ди-	-12,0	5·4+2, тетра-
8	-56,8	16, ди-	-101,7	16 – 5, ди-	-79,3	16 – 3, ди-	14,3	5·5+3, пента-
9	-51,0	18 – 1, ди-	-81,4	18 – 5, ди-	-50,0	18 – 1, ди-	9,7	6·4+3, тетра-
10	-29,7	20, ди-	-66,3	20 – 5, ди-	-44,0	20 – 2, ди-	10,8	6·4+4, тетра-
11	-25,6	22 – 1, ди-	-49,0	22 – 5, ди-	-25,0	22 – 1, ди-	-7,2	7·3+4, три-
12	-9,6	24, ди-	-35,2	24 – 5, ди-	-19,0	24 – 2, ди-	61,6	7·5+5, пента-
13	-5,5	26 – 1, ди-	-23,7	26 – 6, ди-	-5,0	26 – 1, ди-	23,5	8·3+5, три-
14	5,9	28, ди-	-12,8	28 – 6, ди-	0,0	28 – 2, ди-	54,0	8·4+6, тетра-
15	9,9	30 – 1, ди-	-3,7	30 – 7, ди-	10,0	30 – 1, ди-	62,1	9·4+6, тетра-

¹ – ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта- – кластери від димеру до гептамеру;

² – «–1», «–2», «–3» ... означає димеризацію через положення «2», «3», «4»...;

³ – загальний кластер має 2 «бокових» ланки з одним карбоном;

⁴ – для циклоалканів довжина кластера визначається за найбільш довгим ланцюгом атомів карбону за лінійного розташування циклів у кластері;

⁵ – з круговим розрахунком довжини однієї кінцевої молекули у кластері циклоалкану;

⁶ – частково паралельний димер двох послідовних димерів.

Тобто кореляція $t_{пл}$ з будовою молекули виникає, якщо розглядати найменшу структурну одиницю твердої речовини гомологічних рядів вуглеводнів у вигляді лінійного кластеру від димеру до гептамеру. Аномалію завищених значень $t_{пл}$ перших гомологів враховано шляхом застосування для них більшого координаційного числа кластеру. Аномалію осциляційності та ступінчастості $t_{пл}$ пояснено різним принципом

димеризації парних та непарних молекул (за місцем карбону «1», «2» або більше). Кореляція виникає, якщо етін вважати гептамером, метан – гексамером, етен і пропін – тетрамерами, етан, бутін, пентін – тримерами, інші вуглеводні – димерами [15].

Шлях утворення бензену через тримеризацію етіну говорить про можливість циклічної кластеризації. Але відсутність прямої кореляції між залежностями для $t_{пл}$ циклоалканів та інших вуглеводнів робить таке припущення не доведеним. Моделювання виявило, що властивості більшості гомологів рядів алканів, алкенів та алкінів у твердому стані корелюють із будовою димерів, а кластери з однаковими еквівалентними довжинами та M мають близькі значення $t_{пл}$. Для «парних» алканів прийнято лінійне послідовне сполучення молекул у димері; для непарних алканів, усіх алкенів та алкінів – сполучення не на кінцевому карбоні (зсунуте місце утворення міжмолекулярного зв'язку, табл. 1.2), що зменшує їх $t_{пл}$. Для алкенів відмічено слабку періодичність властивостей «парних-непарних» молекул, але для довгих молекул місце сполучення у кластері послідовно віддаляється від кінця молекули. Наявність ступінчастості у зміні будови кластерів також викликає дискретність послідовності значень $t_{пл}$ у гомологічному ряду. Дану систему поглядів на будову досліджених класів вуглеводнів узагальнено на рис. 2.25, б. Графік показує прогнозовану найбільшу довжину безперервного ланцюга атомів карбону в змодельованому кластері алканів, алкенів, алкінів та циклоалканів нормальної будови в залежності від кількості атомів карбону в молекулі.

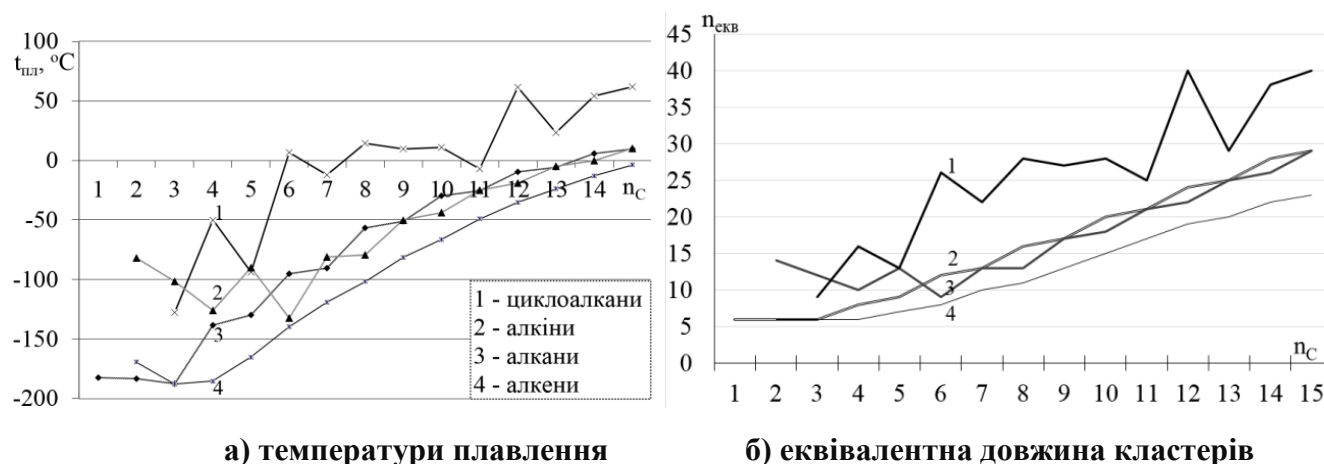


Рис. 2.25. Подібність довідкових значень температур плавлення вуглеводнів до модельованих еквівалентних довжин очікуваних кластерів

Зменшення коливань $t_{пл}$ алкенів (відносно інших розглянутих гомологічних класів

вуглеводнів) визначається принципово однаковою будовою кластерів (крім етену та пропену): для моделювання прийнято «накладання» частини довжини молекул одна на одну, що значно зменшує її еквівалентну довжину та $t_{пл}$. Тоді загальна довжина кластеру складається з двох кінцевих частин та середньої частини з «накладанням». Частка «накладання» зі збільшенням довжини алкенів збільшується. Саме цей зсув і створює ступінчастість властивостей та ефект більш короткої структури.

Для більшості алкінів прийнято, що кластеризація відбувається за місцем «2», «3», або «4» в карбоновому ланцюгу в залежності від довжини кластеру. Обрана схема моделювання привела до того, що кластери «непарних» алкінів мають однакоvu довжину з відповідними алканами, а парні виявляються коротшими.

За умови лінійної кластеризації циклоalkanів, як мікроглобул, довжина кластеру обирається від одного геометрично кінцевого карбону до іншого за більш довгим боком циклу відносно місць кластеризації з додаванням залишкових карбонів одного з кінцевих циклів (тобто кластеризація відбувається не за геометрично боковими карбонами циклу). Циклоалкани, за обраною схемою розрахунку, мають лінійну кластеризацію від три- до гексамерів. Для всіх непарних циклоalkanів обрано схему кластеризації «тример» або «тетрамер», для парних – від тетра- до гексамеру (гексамер – для циклогексану). Крім того, рис. 2.24 демонструє подібність залежностей $t_{пл}$ розглянутих вуглеводнів та очікуваних модельованих довжин кластерів. Така подібність свідчить про можливість використання розробленої системи моделювання кластерної будови вуглеводнів та визначення еквівалентної довжини кластерів для прогнозування $t_{пл}$.

Однак підхід, який враховує лише довжину кластеру, виявився неповним. Так, серед розглянутих 56 сполук для шести кластерів моделювання дало однакове значення $n_{секв} = 6$, але при цьому розбіжність їх $t_{пл}$ потрапляє у діапазон 18 К. Так, для метану передбачено будову у вигляді гексамеру, для етану – тримеру, для пропану, пропену та бутену (укорочений кластер) – димеру, для етену – тетрамер із накладанням, що і сформувало для всіх означених сполук еквівалентну довжину кластеру «6». Саме це є визначальною причиною близьких значень $t_{пл}$ для цих сполук, табл. 2.2. Відмінності у значеннях $t_{пл}$ можна пов'язати різною молярною масою кластерів. Так, найменшу $M_{екв}$ серед названих речовин мають пропан та пропен, а найбільшу – етен, тому пропан та

пропен мають найменшу $t_{пл}$, а етен – найбільшу. Тобто для речовин, які мають однакову $n_{с_{екв}}$, меншою буде $t_{пл}$ у речовин із меншою $M_{екв}$. Тоді виникає необхідність урахування у розрахунках як довжини, так і молярної маси кластерів. На рис. 2.26 показано дані для $T_{пл}$ та $M_{екв}/T_{пл}$, але вже не відносно кількості атомів карбону в молекулі, а відносно еквівалентної довжини модельованих кластерів $n_{с_{екв}}$.

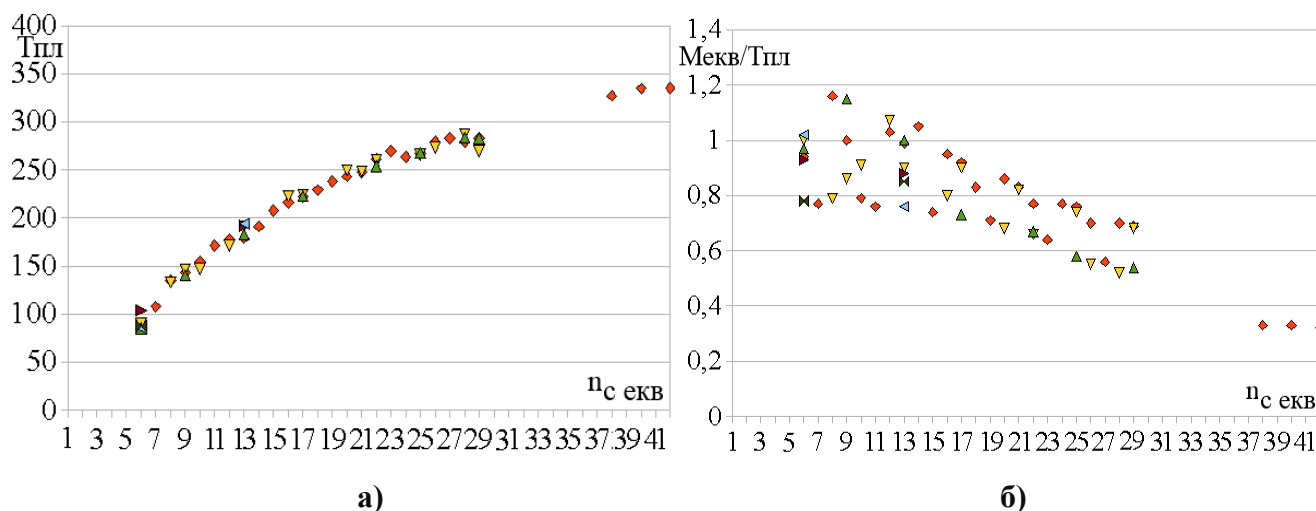


Рис. 2.26. Залежність параметрів « $T_{пл}$ » та « $M_{екв}/T_{пл}$ » від еквівалентної довжини кластеру для алканів, алкенів, алкінів та циклоалканів нормальної будови з $n_c = 1-15$

На близьку залежність потрапили дані $T_{пл}(n_{с_{екв}})$ усіх розглянутих вуглеводнів – алканів, алкенів, алкінів, циклоалканів. Цікавим для аналізу виглядало співвідношення еквівалентної молярної маси кластеру до $t_{пл}$ у K ($M_{екв}/T_{пл}$), оскільки арифметичні значення відповідних показників для коротких вуглеводнів виявилися близькими ($M_{екв}/T_{пл}$ для гексамеру метану буде 96/90,5). Графік на рис. 2.26, б показує, що розгляд такої закономірності за довжиною кластеру не відображає узагальнених властивостей речовини, що досягнуто на рис. 2.26, а. Але питання пошуку способу врахування еквівалентної молярної маси кластеру в методиці розрахункового прогнозування $t_{пл}$ вуглеводнів залишається відкритим.

Тому спочатку проведено математичне моделювання окремо як $t_{пл}(n_{с_{екв}})$ та як $t_{пл}(M_{екв})$. Для алканів, алкенів, алкінів та циклоалканів розроблено апроксимаційні залежності для опису взаємозв'язку довжини кластеру з $t_{пл}$:

$$t_{пл} = 0,09n_{с_e}^3 - 0,73n_{с_e}^2 + 24n_{с_e} - 296,72, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (2.20a)$$

$$t_{пл} = 0,0079n_{с_e}^3 - 0,703n_{с_e}^2 + 24,762n_{с_e} - 305,8, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (2.20б)$$

які описують масив із 56 вуглеводнів із коефіцієнтом кореляції $R = 0,995$ та середнім відхиленням $7,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Найменша довжина змодельованих кластерів становить $n_{\text{Секв}}=6$. Залежність $t_{\text{пл}}(M_{\text{екв}})$ має коефіцієнт достовірності апроксимації $R^2 = 0,9955$:

$$T_{\text{пл}} = -4 \cdot 10^{-17} M_{\text{е}}^6 + 4 \cdot 10^{-13} M_{\text{е}}^5 - 10^{-9} M_{\text{е}}^4 + 3 \cdot 10^{-6} M_{\text{е}}^3 - 2,7 \cdot 10^{-3} M_{\text{е}}^2 + 1,492 M_{\text{е}} - 15,9, \text{ К.} \quad (2.21)$$

Отримані залежності $t_{\text{пл}}(n_{\text{Секв}})$ та $t_{\text{пл}}(M_{\text{е}})$ дають непогану кореляцію. Однак перша з них не враховує відмінності значень M для речовин із однаковою довжиною кластеру, а друга – осциляційність залежності внаслідок різної будови кластеру. Але підтвержено наявність досліджуваної залежності від довжини кластеру та від молярної маси. Тому розроблено формулу, яка врахує обидва параметри:

$$T_{\text{пл}} = 110(0,5n_{\text{е}})^{0,35} - (0,5n_{\text{е}})^{1,2} - 180/(0,5n_{\text{е}}) + 60M_{\text{е}}^{0,2} - 158, \text{ К.} \quad (2.22)$$

Дану аналітичну залежність розроблено на основі отриманих раніше коефіцієнтів зростання та швидкості зростання $t_{\text{пл}}$ для ряду n -алканів [14] (розділ 2.2.3): $K_t = T_{\text{пл}}/n_{\text{с}}^{0,36}$ та $K_{\Delta t} = n_{\text{с}} \Delta t_{\text{пл}}$; приблизне значення $t_{\text{пл}}$ наступного представника гомологічного ряду через усереднене значення різниці $t_{\text{пл}}$ між сусідніми гомологами $T_{\text{пл}2} = K_{\Delta t}/n_{\text{с}} + T_{\text{пл}1}$, а $T_{\text{пл}} = K_t n_{\text{с}}^{0,36}$, К. Поєднання цих виразів дала формулу (2.13), яка описує $t_{\text{пл}}$ n -алканів із $n_{\text{с}} = 4-100$ [14]. Надалі дану формулу було адаптовано для врахування кластерної будови з поправкою на відмінність у молярній масі кластерів у вигляді (2.22). Вплив молярної маси є наступним: якщо вона є більшою для речовин із однаковою еквівалентною довжиною, то й $t_{\text{пл}}$ буде більшою. Еквівалентну молярну масу визначено як арифметичну суму молярних мас мономерів кластеру. Запис $(0,5n_{\text{Секв}})$ здійснює перерахунок на умовний мономерний стан, тобто розраховану в табл. 2.2 довжину кластеру брали як половинну. Отримана математична залежність прогнозує $t_{\text{пл}}$ добірки вуглеводнів нормальної будови з $R=0,997$ та середнім відхиленням $4,2\text{ К}$.

Тобто вирішено задачу не стільки обґрунтувати можливість утворення кластерів певної будови, а головним чином – обрати підхід до прогнозування властивостей речовини, виходячи з хімічної формули відповідної сполуки та орієнтуючись на відомі

значення $t_{пл}$. Незважаючи на те, що у межах дослідження не застосовано методи фізико-хімічного аналізу для виявлення у будові речовини надмолекулярних утворень, обраний підхід дозволив обґрунтовано та достатньо точно прогнозувати $t_{пл}$ для представників чотирьох гомологічних рядів вуглеводнів нормальної будови за загальною формулою (2.22), виходячи із запропонованої системи формування найменших кластерів. Наявність відхилень розрахованих $t_{пл}$ за запропонованими формулами відносно довідкових значень визначається двома факторами: для деяких речовин у різних джерелах наведено різні дані; для деяких речовин при моделюванні їх кластерної будови можливо було допущено помилки. Більш високі показники кореляції та відхилення можна отримати при уточненні кластерної будови та дослідних значень $t_{пл}$ для деяких сполук.

2.2.5 Встановлення будови кластерів алканів ізомерної будови за температурами плавлення

У попередньому розділі проведено комплексний аналіз залежності зростання $t_{пл}$ у гомологічних рядах вуглеводнів нормальної будови з довжиною карбонового ланцюга до 15, рис. 2.20 і 2.25. Довідкові значення $t_{пл}$ використано в якості індикатора утворення кластерної надмолекулярної будови речовини. Встановлено, що значення $t_{пл}$ корелює з довжиною молекули та її молярною масою. Хоча ці два показники частково пов'язані між собою, але є різниця й між гомологічними рядами вуглеводнів. Тому моделювання надмолекулярної будови вуглеводнів у вигляді кластерів із певним координаційним числом здійснено опосередкованим шляхом через аналіз зміни $t_{пл}$ у гомологічних рядах. Аналіз показав, що існує коливальність у цій залежності та суттєві відхилення від лінійності. Помічено індивідуальні закономірності зростання $t_{пл}$ для «парних» та «непарних» молекул за кількістю атомів карбону. Крім того, $t_{пл}$ перших членів гомологічних рядів виявляються аномально збільшеними. Ці аномалії виглядають нелогічними, оскільки, з точки зору існування окремої молекули, $t_{пл}$ має бути пропорційною молярній масі. Наявність відхилень можна пояснити лише формуванням кластерів за різними принципами для молекул із різною кількістю атомів карбону та внутрішньою будовою. Відповідно у розділі 2.2.4 вирішено завдання з визначення такої еквівалентної молярної маси кластеру та еквівалентної кількості атомів карбону в

найдовшому ланцюгу кластеру, яка надає кореляцію до $t_{пл}$ (табл. 2.2).

Встановлення таких закономірностей дозволило розробити апроксимаційні формули (2.20) та (2.22) для розрахунку $t_{пл}$ на підставі значень розрахованих еквівалентних довжин та молярних мас розглянутого масиву вуглеводнів із 56 сполук. Але формула (2.20) не враховує $M_{екв}$, тому має менший коефіцієнт кореляції $R = 0,995$ та більше середнє відхилення 7,1 К. Із урахуванням $M_{екв}$ формула (2.22) дозволила досягти $R = 0,997$ та середнього відхилення 4,2 К для вуглеводнів із $n_c = 1-15$.

На початку дослідження очікували, що за однакової надмолекулярної будови в межах одного гомологічного ряду вуглеводнів залежність зростання $t_{пл}$ від n_c або M буде павною, можливо, навіть лінійною, оскільки кожний наступний представник ряду відрізняється від попереднього на стандартну молекулярну ланку ланцюга. Однак аналіз залежностей багатьох гомологічних рядів показує, що ця логіка для них не працює, зростання $t_{пл}$ у гомологічних рядах має значну кількість аномалій (розділ 2.2.4). Не стали винятком і гомологічні ряди сполук ізомерної будови.

Прогнозування кластерної будови вуглеводнів дозволяє вирішити проблему завищеної $t_{пл}$ перших членів гомологічних рядів вуглеводнів за рахунок добору координаційного числа та місця кластеризації за карбоновим ланцюгом молекули. Розроблений підхід дозволяє на підставі відомої $t_{пл}$ та хімічної формули молекули вуглеводню орієнтовно спрогнозувати надмолекулярну будову речовини, що визначає усі її властивості. Ізомерна форма молекули зменшує її найдовший карбоновий ланцюг та ефективну довжину, що повинно зменшувати й $t_{пл}$.

На рис. 2.27 наведено залежності зростання $t_{пл}$ алканів нормальної та ізомерної будови зі збільшенням кількості атомів карбону n_c у молекулі. Графік демонструє, що розгляд параметрів речовини напряму за параметром n_c не відображає її властивостей. Тому завдання даного дослідження є пошук способу звільнитися від осциляційності наведених залежностей в гомологічних рядах алканів нормальної та ізомерної будови за загальним принципом. Метою прогнозування є моделювання такої надмолекулярної кластерної структури, еквівалентна довжина якої дозволить розраховувати $t_{пл}$ за загальною формулою з урахуванням коливальності залежності $t_{пл}(n_c)$. Будову найменшої структурної одиниці речовини (кластеру) для алканів нормальної та

ізомерної будови декількох гомологічних рядів було модельовано на підставі довідкових значень. Для цього було вирішено завдання з добору методики розрахунку довжини кластеру та відповідної молекулярної маси, які надають кореляцію до $t_{пл}$ за умови користування формулою (2.22) [15].

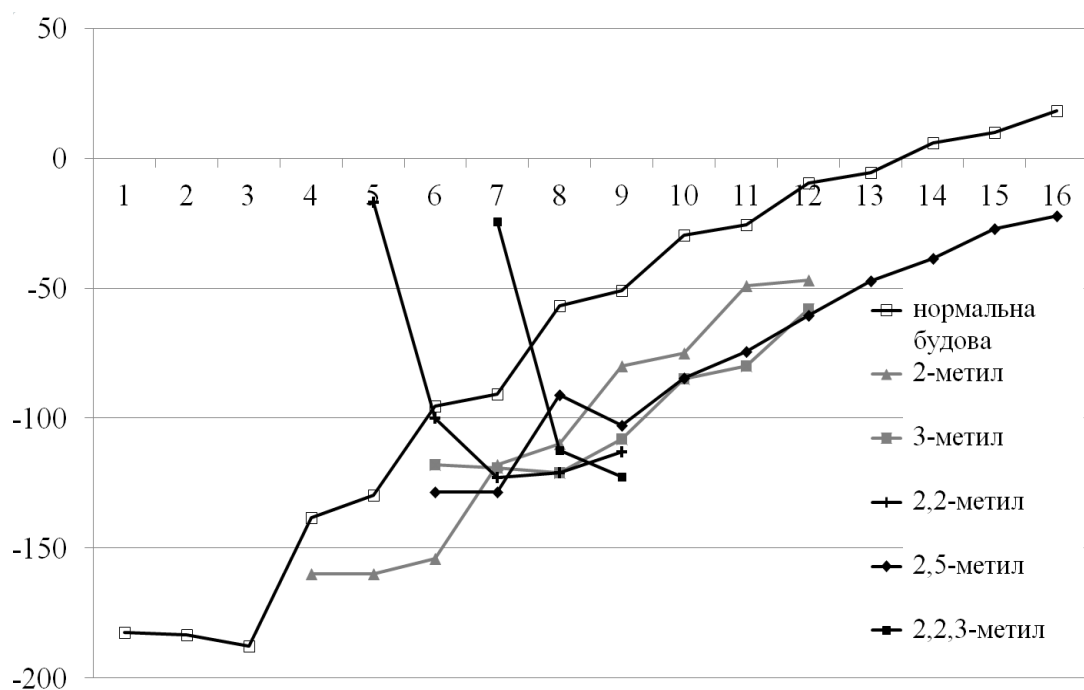


Рис. 2.27. Температури плавлення алканів нормальної та ізомерної будови за гомологічними рядами (у ряд 2,5-метил – додано дані для 2,3-метилалканів)

Підкреслюємо, що без урахування кластерної будови речовини коливальність $t_{пл}$, рис. 2.26, пояснити неможливо. Найменшим кластером є димер. Можна очікувати лінійну димеризацію з різними варіантами кластеризації некінцевим карбоном. Виявилося, що у разі оперування параметром «довжина кластеру» необхідно враховувати зміну будови парних і непарних алканів для димеризації за положенням карбону «1» або «2». Тоді головною проблемою такої постановки питання є методика передбачення надмолекулярної будови вуглеводнів у гомологічному ряду. Встановлено, що у разі використання $t_{пл}$, як маркера кластерної будови, можна виявляти її кореляцію з довжиною та координаційним числом кластеру. Наприклад, щоб вийти на $t_{пл}$ метану, потрібно, щоб довжина його кластеру дорівнювала $n_{Секв}=6$, що передбачає гексамерну будову, для етану $n_{Секв}=6$ передбачає тримерну будову, для пропану $n_{Секв}=6$ – димерну будову, інші алкани – виявляються димерами з більшою $n_{Секв}$ [15].

Для метилалканів, рис. 2.27, також існує суттєва коливальність $t_{пл}$ у гомологічних рядах. Наявність валентних кутів взаємодії у карбоновому ланцюгу молекули формує її зигзагоподібну форму [170] та різні варіанти оптимальної компліментарності молекул у кластер. Варіанти кластеризації за місцем різних карбонів у ланцюгу першої молекули кластеру формують різні варіанти довжини кластеру, що дозволяє пояснити коливальність значень $t_{пл}$ у гомологічному ряду для парних та непарних молекул. Така задача виглядає достатньо простою для молекул вуглеводнів лінійної будови. Але для молекул ізомерної будови кількість можливих варіантів кластеризації збільшується, що ускладнює моделювання. За умови добору до кластеру від двох та більше молекул – виникає дискретний ряд значень еквівалентних молярних мас кластеру, пропорційний координаційному числу. Тому виникає можливість обрати координаційне число та будову кластеру, які разом визначають його еквівалентну довжину, яка корелює з $t_{пл}$.

Існують методики прогнозування довжини ізомерних молекул для розрахунку умов самоспалахування стехіометричної горючої суміші та відповідної температури (t_{cc}), за якої різко прискорюється реакція окиснення з виникненням горіння. Для цього розраховують середню довжину молекули [55] або середнє значення між найдовшим та найкоротшим карбоновим ланцюгом [170]: для дослідження це позначено як методики 1 та 2. Але для прогнозування $t_{пл}$ такі методики не використовувались. У роботі проведено адаптацію цих принципів для розрахунку $t_{пл}$. Методика 3 спирається на методику визначення $t_{пл}$ вуглеводнів нормальної будови [15] (розділ 2.2.4).

Таким чином, для опису зміни $t_{пл}$ метилалканів розглянуто три методики моделювання еквівалентної довжини кластеру $n_{секв}$: 1) за середньою довжиною карбонового каркасу однієї молекули (як для розрахунку t_{cc} [55]); 2) за середнім значенням між найдовшим та найкоротшим карбоновим ланцюгом однієї молекули [171]; (зауважимо, що за вказаними методиками 1 та 2; щоб узгодити принцип розрахунку з методикою 3, середні довжини молекул будуть прийняті у 2 рази більше, ніж виходить за будовою однієї молекули); 3) з урахуванням довжини передбачених кластерів як середнє значення між найбільшим та найменшим кластерними ланцюгами. Кластеризацію ізоалканів передбачено за принципом димерів (крім 2-метилпропану, який дав кореляцію за структури циклічного тримеру), оскільки вони

не мають у своїй будові ланок, коротших за 3 атоми карбону. А як раніше визначено, для алканів нормальної будови з такої довжини ланцюга пропонується димерна будова. Результати моделювання $n_{\text{Секв}}$ за різними методиками зведено у таблиці 2.3.

Таблиця 2.3. Порівняння розрахункових $n_{\text{Секв}}$ та $t_{\text{пл}}$ метилалканів за різними методиками*

$n_{\text{С}}$	Методика 1**		Методика 2		Методика 3		Довідкові дані [155]
	$n_{\text{Секв}}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$n_{\text{Секв}}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$n_{\text{Секв}}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
4	6	-177,9	6	-177,9	6	-164,8	-159,6
5	7,3	-148,5	7	-154,27	6,5	-162,2	-159,9
6	8,6	-127,4	8 (9)	-134,6(-122,9)	7 (9)	-148,4(-122,9)	-153,7 (-118,0)
7	10	-107,6	9 (10)	-117,7(-107,6)	9,5 (9)	-112,5 (-117,7)	-118,3 (-119,0)
8	11,4	-90,6	10 (11)	-103,0 (-94,0)	9 (9)	-113,1 (-113,1)	-109,0 (-120,5)
9	12,6	-77,3	11 (12)	-89,91 (-81,8)	12,5 (10)	-78,0 (-98,8)	-80,0 (-107,6)
10	14	-63	12 (13)	-77,94 (-70,7)	12 (11)	-77,9 (-86,0)	-75,0 (-85,0)
11	15,4	-52	13 (14)	-67,12 (-60,5)	15,5 (12)	-51,4 (-74,4)	-48,0 (-80,0)
12	16,6	-42,1	14 (15)	-57,18 (-51)	15 (14)	-51,0 (-57,2)	-47,0 (-58,0)

* – результати для 2-метилалканів, у дужках – для 3-метилалканів;

** – за методикою 1 результати розрахунку для 2-метил- та 3-метилалканів однакові.

Наприклад, за підходом «1» середня довжина 2-метилбутану за стандартним розрахунком буде становити $\ell_{\text{сер}} = (3+4+4)/3 = 3,67$, або у подвійному значенні – 7,34. За підходом «2» середня довжина між найдовшим та найкоротшим карбоновим ланцюгом молекули буде $\ell_{\text{сер}} = (3+4)/2 = 3,5$, або у подвійному значенні – 7. Недоліком підходу «2» є більша дискретність значень $n_{\text{Секв}}$, що призводить до виникнення додаткових похибок. За підходом «3» прийнято визначати середню довжину між найдовшим та найкоротшим карбоновим ланцюгом кластеру, які починаються у першому кластері, а закінчуються – у другому, з опором розрахунку на кінцеву метильну групу. При цьому вважаємо, що непарні 2-метилалкани кластеризуються за положенням карбону «2» з утворенням надмолекулярних структур «2-кластер-2-метилалкан» шляхом приєднання більш довгого боку другої молекули. Наприклад, 2-метилдекан формує 2-кластер-2-метилдекан, рис. 2.28, середня еквівалентна довжина якого буде $n_{\text{Секв}} = (12+19)/2 = 15,5$. Парні 2-метилалкани кластеризуються за центральному положенням карбону до $n_{\text{С}} = 7$, а далі – за положенням «4» «першим» карбоном другої молекули з утворенням кластерів у гомологічному ряду: 2,2-, 2,3-, 2,4-, 2,6-, 2,8- тощо. Наприклад, для 2-метилнонану утвориться 6-кластер-2-метилнонан із $n_{\text{Секв}} = (9+15)/2 = 12$.

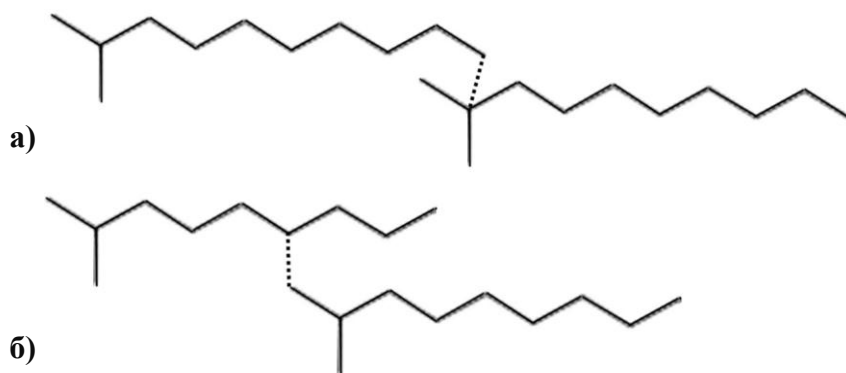


Рис. 2.28. Приклади будови моделей кластерів 2-метилалканів за методикою «3», схема «синфазно»: а) 2-кластер-2-метилдекан; б) 6-кластер-2-метилнонан

Для перших двох гомологів 3-метилалканів немає асиметричного перерозподілу індукційного ефекту (у 2-метилалканів 2 метилові групи – на карбоні у положенні «2»). Тому для 3-метилпентану запропоновано лінійну кластеризацію кінцевими карбонами; для 3-метилгексану – схему «2-кластер-3-метилгексан» із приєднанням більш коротким боком другої молекули: $n_{\text{Секв}} = (7+11)/2 = 9$; 3-метилгептан розраховано аналогічно, але як «3-кластер-3-метилгептан»: $n_{\text{Секв}} = (6+12)/2 = 9$; 3-метилнонан – як «6-кластер-3-метилнонан»: $n_{\text{Секв}} = (9+15)/2 = 12$; 3-метилдекан – як «7-кластер-3-метилдекан»: $n_{\text{Секв}} = (10+18)/2 = 14$. Отримані значення довжин використано для проведення розрахунків за формулою (2.22), розділ 2.2.4, для вуглеводнів нормальної будови, яка описує взаємозв'язок $t_{\text{пл}}$ з $n_{\text{Секв}}$ і $M_{\text{екв}}$ кластеру.

Для обраного масиву з 16 метилалканів підхід «1» дав коефіцієнт кореляції 0,92, підхід «2» – 0,93, підхід «3» – 0,992. Тобто врахування кластерної будови відображає властивості речовини. Отримання низького коефіцієнта кореляції для методик 1 та 2, у яких враховано не кластеризацію, а лише подвійність молекули (та її розрахованої довжини), викликало необхідність впровадити і до цих методик принципи кластеризації. Тоді за методикою «1 модифікованою» вдалося підвищити коефіцієнт кореляції з 0,93 до 0,98. Це досягнуто за умови, якщо за даними табл. 2.3 для 3-метилпентану, 2-метилдекану та більш довгих непарних 2-метилалканів застосувати лінійну димеризацію, для 2-метилбутану, 2-метилгексану, 2-метилоктану та більш довгих парних 2-метилалканів прийняти димеризацію за положенням карбону «2», для 2-метилпентану, 2-метилгептану, 2-метилнонану та усіх інших 3-метилалканів

прийняти димеризацію за положенням карбону «2». Для методики «2 модифікованої» схожий підхід на основі даних табл. 2.3 також дозволив підвищити коефіцієнт апроксимації з 0,92 до 0,98. Це свідчить про необхідність урахування зміни кластерної будови у гомологічних рядах вуглеводнів при прогнозуванні їх властивостей.

Тому в даній роботі розвинуто методику 3 і розраховано середню довжину кластерів за методикою для t_{cc} [55]. Для 2- і 3-метилалканів передбачено лінійну будову димерів, але з комбінуванням розташування молекул за взаємною орієнтацією метильних груп у димері: для 2-метилундекану розрахунок розташування молекул «на зустріч» (контакт із боку ізомерних груп) дав $n_{Секв}=(11+14+22+6+14+11)/6=13$, «протилежно» (контакт довгими боками молекул) – $n_{Секв}=(3+22+22+22+22+3)/6=15,7$, «синфазно» (однакова орієнтація у просторі) – $n_{Секв}=(3+22+14+22+14+11)/6=14,33$. Результати «13» та «14,33» дають завищені значення $t_{пл}$ за формулою (1), а «15,7» – точне: $-47,25\text{ }^{\circ}\text{C}$ за розрахунком та $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$ – за довідником [155]). Причому 2-метилалкани дали кореляцію за використання орієнтації молекул «проти», а 3-метилалкани – «на зустріч». Для перших гомологів цих ізоалканів задіяно структуру «тример». Розрахунок довжини деяких ізоалканів проводився для кластеризації не за кінцевим карбоном. Так, 3-метилгептан розраховано як 3-кластер-3-метилгептан і без урахування бокової групи від місця кластеризації: $n_{Секв}=(6+(11-2)+(14-2)+(8-2)+6+(11-2))/6=8$. Досягнуто $R^2=0,993$.

Більш важкою проблемою для розв'язання є прогнозування будови вуглеводнів складної будови, наприклад, ди- та триметилалканів. Методика 3 із визначенням найдовшого та найкоротшого наскрізькластерних ланцюгів виявилася такою, яку складно застосувати, та дала $R = 0,97$. Натомість методика «1 модифікована» для 15 сполук ди- та триметилалканів надала $R = 0,995$, що підвищило R для всього масиву метилалканів із 31 сполуки до 0,985. При цьому перші два гомологи 2,2-метилалканів виявилися гептамером та тримером, відповідно (лінійної будови), а інші – димерами із кластеризацією за положенням карбону в ланцюгу «1» або «2» зі зворотного боку молекули. Розрахунок спочатку проводився для середньої довжини молекули; ці результати помножено на координаційне число та, за необхідності, зменшено на кількість атомів карбону, які опинились збоку від місця кластеризації.

Таким чином, розглянуто 6 методик, які різними способами враховують геометрію

макромолекул за умови використання формули (2.22). Краще працює методика «3», яка спирається на «габарити» кластеру та надає коефіцієнт достовірності апроксимації $t_{пл}$ монометилалканів – 0,992 та 0,993, а також методика «1 модифікована», яка спирається на «габарити» молекули та краще виявила себе для розрахунку $t_{пл}$ ди- та триметилалканів. Проведений добір надмолекулярних структурних особливостей алканів нормальної та ізомерної будови можна вважати умовним, але він допомагає адекватно прогнозувати таку властивість речовини як $t_{пл}$, а тому є прийнятним для подальшої роботи.

Методики 1 і 2 дали певну кореляцію, але недостатню – 0,93 і 0,92. Тому відповідні результати розрахунку довжин молекул було перераховано на, переважно, димерні структури із кластеризацією за місцем карбону в умовному ланцюгу молекули 1, 2 або 3, що скорочувало димер на 0, 1 або 2. Такий підхід дозволив за цими методиками досягти $R^2 = 0,98$ для $t_{пл}$ відносно довідкових даних. Причому методика 1 у модифікованому вигляді дала найвищу кореляцію для прогнозування $t_{пл}$ ди- та триметилалканів – 0,995: для 2-метилпропану та 2,2-метилбутану застосовано схему кластеру «тример», для 2,2-метилпропану – «гептамер», 2,2,3-пентану – «пентамер», для інших метилалканів – «димер» з різним місцем кластеризації. Для усього масиву метилалканів найкращою виявилася методика 3, за якою еквівалентна довжина кластеру визначалась як середнє значення між найдовшим та найкоротшим карбоновим ланцюгом, які перетинають кластер. При цьому проводився пошук оптимального місця кластеризації. Так, «3-кластер-3-метилгептан» має $n_{Секв} = (6+12)/2=9$. Недоліком такого підходу є дискретність визначених довжин, що не повною мірою відбиває властивості речовини. Тому методику розрахунку середньої довжини молекули [55] з меншою дискретністю отриманих довжин було використано для розрахунку $n_{Секв}$ усього кластеру, що незначною мірою підвищило R для $t_{пл}$ до 0,993. При цьому здебільшого враховано лінійну кластеризацію.

2.2.6 Розробка універсальної аналітичної залежності для опису температури плавлення речовин органічного походження

За порядком здійснення дослідження – спочатку було розглянуто ідею різного принципу кластеризації «парних» та «непарних» молекул n-алканів зі скороченням довжини кластеру «непарних» молекул внаслідок кластеризації не останнім, а

передостаннім карбоном ланцюга молекули. Для отриманої системи довжин було створено розрахункову залежність (2.20), відповідно до якої було скориговано систему довжин: метан – гексамер, етан – тример, пропан – димер без зсуву (розділ 2.2.4). Надалі отриману систему моделювання застосовано з коригуванням структур для алкенів, алкінів, циклоalkanів, ізоalkanів та н-спиртів. Виникла відповідність еквівалентних довжин вуглеводнів до $t_{пл}$, що було апроксимовано формулою (2.22), яка враховує закономірності зростання значень $t_{пл}$ у гомологічному ряду, а також відмінності $t_{пл}$ вуглеводнів із однаковою $n_{секв}$ внаслідок відмінності молярних мас кластерів.

Недоліком формули (2.22) є складність визначити з неї довжину кластеру за відомою $t_{пл}$ (або графічно, або у вигляді таблиці Excel). Для математичного розв'язання необхідно мати просту залежність від одного параметра. Тоді, з урахуванням факту, що $t_{пл}$ алканів нормальної та ізомерної будови, інших розглянутих вуглеводнів залежить як від $n_{секв}$ кластеру, так і від його $M_{секв}$ (що враховано формулою (2.22)), створено комплексний параметр «легкості плавлення»: $n_M = n_{секв} M_e^{0,2}$. Тобто за більшої еквівалентної довжини та молярної маси кластеру вуглеводень повинен мати більшу $t_{пл}$. Внески $n_{секв}$ та $M_{секв}$ у значення розробленого показника обрано близькими до внесків у формулі (2.22). На підставі розрахованих $n_{секв}$ та $M_{секв}$ кластерів певної будови для 80 сполук гомологічних рядів алканів нормальної та ізомерної будови, алкенів, алкінів та циклоalkanів нормальної будови з кількістю атомів карбону до 15 побудовано узагальнену залежність між параметром «легкості плавлення» n_M та довідковими значеннями $t_{пл}$, рис. 2.29, а. Зміну $t_{пл}$ за параметром «легкість плавлення» апроксимовано логарифмічною залежністю (з урахуванням попередньої розробки формули аналогічного характеру до (2.4)):

$$t_{пл} = 101,85 \ln(n_M) - 452,37, \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (2.23)$$

Залежність (2.23) описує довідкові значення $t_{пл}$, див. рис. 2.29, а, з достовірністю апроксимації $R^2 = 0,99$. Лінія цієї логарифмічної залежності дозволяє зробити висновки стосовно помилки, закладеної у розрахунок моделі: відхилення довідкових даних від лінії для $t_{пл}$ свідчить про наявність або помилки встановлення будови кластеру, або ймовірної помилки у довідковій базі даних стосовно значення $t_{пл}$. Таким чином, відхилення $t_{пл}$ від лінії даної залежності можна аналізувати на предмет

коректування запропонованої будови кластеру та відповідних розрахованих $n_{\text{Секв}}$ та $M_{\text{Секв}}$. Крім того, і параметр «легкість плавлення» потребує вдосконалення. Тим не менш, він дозволяє спростити прогнозування $t_{\text{пл}}$ відносно формули (2.22). Так, для 1-кластер-2-ундекану з орієнтацією молекул у кластері «протилежно», формула (2.23) дає $-53,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ проти $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$ за довідником [155].

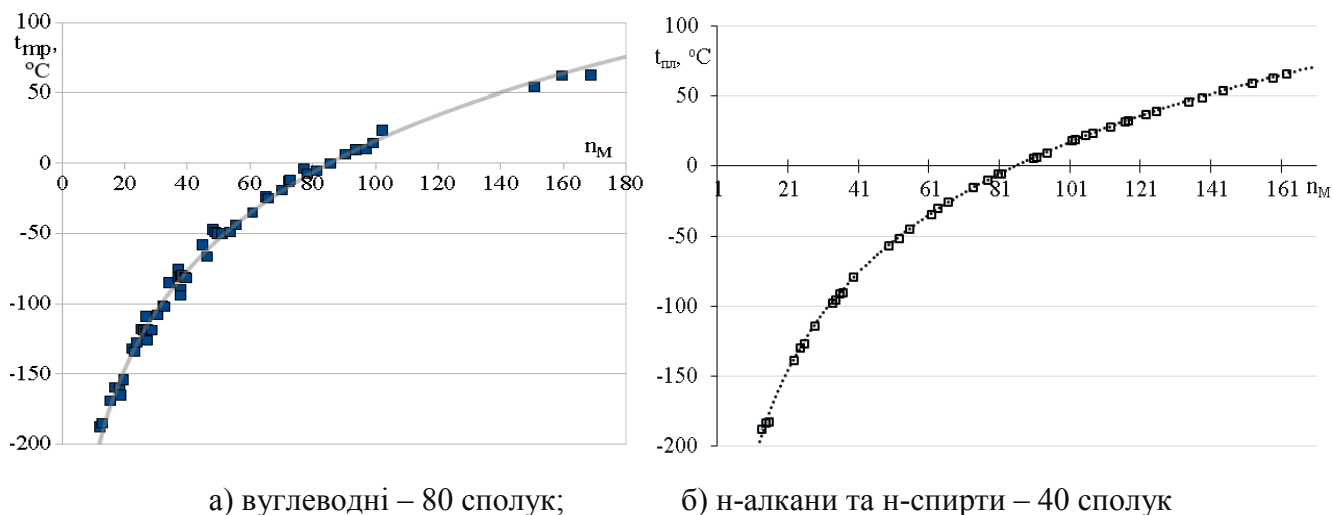


Рис. 2.29. Розробка узагальненої модулюючої залежності $t_{\text{пл}}(n_{\text{М}})$:

□ – довідкові дані [65, 66], ••• – а) розрахунок за (2.23), б) розрахунок за (2.24)

Однак подальший аналіз виявив, що область застосування формули (2.23) обмежена саме обраним інтервалом довжин молекул до $n_{\text{С}} = 15$ та відповідним діапазоном значень показника $n_{\text{М}}$ до 180. Так, для вуглеводнів, більш довгих, ніж 15 атомів карбону в безперервному ланцюгу, формула (2.23) прогнозує завищені значення $t_{\text{пл}}$. Частково це можна врахувати виникненням глобулізації більш довгих молекул, причому глобула у карбоновому ланцюгу враховується як така, що має довжину «1». За такою методикою розрахунку довжини кластерів довгих молекул виявляються меншими. Для підвищення кореляції даної методики було проведено аналіз масиву вуглеводнів із 40 сполук н-алканів та н-спиртів із $n_{\text{С}}$ до 20, рис. 2.29, б, (а також табл. 2.4 у розділі 2.2.7). Для н-спиртів довжини кластерів вже моделювалися для відповідності формулі (2.23). Після побудови графічної залежності здійснено її апроксимацію логарифмічною функцією та отримано уточнену формулу:

$$t_{\text{пл}} = 102,46 \ln(n_{\text{М}}) - 455,22, \text{ }^{\circ}\text{C}, \quad (2.24)$$

що забезпечує $R^2 = 0,9997$ для добірки 40 сполук н-алканів та н-спиртів із $n_{\text{С}}=1-20$ та

$n_M = 13-165$.

Дані дослідження були проведені на підставі аналізу 5 гомологічних рядів вуглеводнів із n_C до 20 та показником «легкість плавлення» до 180, тому розрахунки за означеними методиками для речовин, основою яких є молекули з більшою кількістю атомів карбону, є екстраполяцією. При цьому логарифмічна залежність починає давати завищені значення $t_{пл}$ (але до $n_C = 100$ працює формула (2.22), що надає можливість перевірки розрахунку). Похибки у даному дослідженні можуть визначатися неточно встановленими структурами кластерів, дискретністю методик розрахунку еквівалентної довжини молекули; іноді різні довідкові дані мають розбіжність у значеннях опорних $t_{пл}$ речовини. Враховуючи перспективність показника «легкість плавлення», можливо вдосконалити його структуру та формулу (2.24) за рахунок включення у процес аналізу ще більш важких вуглеводнів. Шляхами покращення прогнозування за розробленою методикою є уточнення структури кластерів, пошуки у напрямку зменшення дискретності розрахункової $n_{Секв}$ та уточнення внеску молекулярної маси у формування $t_{пл}$.

2.2.7 Врахування надмолекулярної будови у методиках прогнозування фізико-хімічних параметрів н-алканів та н-спиртів

Кращим індикатором кластерної будови н-спиртів у рідкому стані виявила себе густина ρ , оскільки має суттєві коливання, рис. 2.30. Для н-алканів ця залежність є переважно пивною. Обидві залежності зростають експоненційно, але для н-спиртів після $n_C = 13$ спостерігається аномальне зменшення для більш важких молекул.

Для твердого стану вуглеводнів у даній роботі розроблено методику моделювання кластерів [23], яку адаптовано для оцінки рідкого стану та розчинності у воді [20]. Для водного розчину н-спиртів і н-алканів прийнято циклічні кластери, де мономерні з'єднані молекулами води: для н-спиртів перші три гомологи – водоспиртовий мономер, для більш довгих координаційне число зростає з максимумом для октадеканола, для деяких кластерів прийнято схему укорочення; для н-алканів до н-октану схема кластерів залишилась близькою до твердого стану, надалі, як і для н-спиртів, координаційне число зросло з максимумом для пента- та гексадекану [20], табл. 2.4 та 2.5.

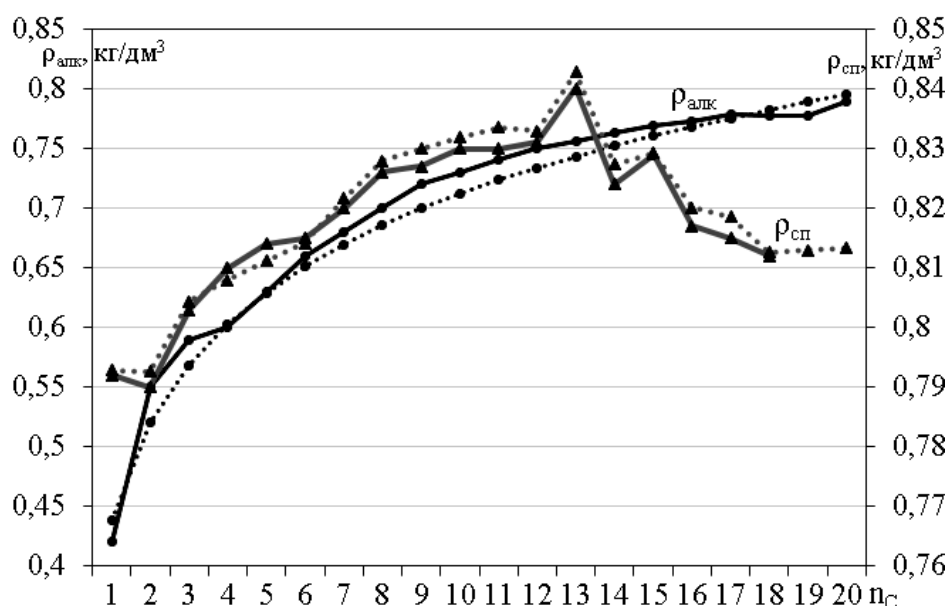


Рис. 2.30. Довідкові (—) та розрахункові (•••) значення густини н-алканів та н-спиртів

Таблиця 2.4. Моделі надмолекулярних структур¹ н-спиртів та н-алканів для різних станів

н-спирти																				
пс+он	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
водний розчин	<u>1</u> 3	<u>1</u> 4	<u>1</u> 5	<u>2</u> -2	<u>2</u> -2	<u>2</u> -1 ³	<u>2</u> 9	<u>2</u> 10	<u>3</u> -2	<u>3</u> 12	<u>3</u> 13	<u>4</u> 14	<u>5</u> -1	<u>6</u> 16	<u>5</u> 17	<u>8</u> 18	<u>11</u> 19	<u>17</u> 20	<u>16</u> 21	<u>14</u> 22
рідкий стан	<u>6</u> 2	<u>4</u> 3	<u>4</u> 4	<u>4</u> -1	<u>4</u> -2	<u>4</u> -3	<u>4</u> -3	<u>4</u> -3	<u>4</u> -4	<u>4</u> -5	<u>4</u> -6	<u>4</u> -5-1 ⁴	<u>4</u> -6	<u>4</u> -6-4	<u>4</u> -6-5	<u>4</u> -10-3	<u>4</u> -12-2	<u>4</u> -13-3	<u>4</u> -14-3	<u>4</u> -15-3
твердий стан	<u>6</u> 2	<u>4</u> -1	<u>3</u> -1	<u>3</u> -1	<u>3</u> -2	<u>3</u> -2	<u>3</u> -3	<u>3</u> -2	<u>3</u> -3	<u>3</u> -3	<u>3</u> -4	<u>3</u> -4	<u>3</u> -5	<u>3</u> -5	<u>3</u> -6	<u>3</u> -7	<u>3</u> -8	<u>3</u> -9	<u>3</u> -10	<u>3</u> -10
н-алкани																				
пс	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
водний розчин	<u>6</u> 2 ⁵	<u>3</u> 3	<u>2</u> 4	<u>2</u> -1	<u>2</u> -2	<u>2</u> -2	<u>2</u> -2	<u>2</u> 9	<u>3</u> -2	<u>3</u> -1	<u>4</u> -2	<u>4</u> 13	<u>4</u> -1	<u>6</u> 15	<u>9</u> 16	<u>9</u> 17	<u>3</u> 18	<u>2,5</u> ² 19	<u>7</u> 20	<u>3</u> -1
рідкий стан	<u>2</u> 1	<u>2</u> 2	<u>2</u> 3	<u>2</u> 4	<u>2</u> 5	<u>2</u> 6	<u>2</u> 7	<u>2</u> 8	<u>2</u> 9	<u>2</u> 10	<u>2</u> 11	<u>2</u> 12	<u>2</u> 13	<u>2</u> 14	<u>2</u> 15	<u>2</u> 16	<u>2</u> 17	<u>2</u> 18	<u>2</u> 19	<u>2</u> 20
твердий стан	<u>6</u> 1	<u>3</u> 2	<u>2</u> 3	<u>2</u> 4	<u>2</u> -1	<u>2</u> 6	<u>2</u> -1	<u>2</u> 8	<u>2</u> -1	<u>2</u> 10	<u>2</u> -1	<u>2</u> 12	<u>2</u> -1	<u>2</u> 14	<u>2</u> -1	<u>2</u> 16	<u>2</u> -1	<u>2</u> 18	<u>2</u> -1	<u>2</u> 20

¹ – координаційне число (чисельник)/довжина мономеру або принцип його укорочення (знаменник); довжину кластеру визначають множенням координаційного числа на довжину мономеру;

² – дробове число означає суміш кластерів із різним координаційним числом;

³ – кластеризація за 2-м карбоном кожної молекули, мономер стає коротшим на «1»;

⁴ – перше число показує скорочення ланцюга за рахунок глобулізації або перегину молекули, друге – скорочення ланцюга внаслідок кластеризації (за приміткою 3);

⁵ – водні розчини н-алканів розраховано як циклічні кластери, довжина яких враховує H₂O.

Моделювання кластерів н-спиртів у рідкому стані проведено за зміною густини у гомологічному ряду з опором на розроблені моделі для твердого стану: тримери з точкою кластеризації біля центру молекули (метанол – лінійний гексамеру, етанол – лінійний тетрамер). Для рідкого стану виявилось необхідним коригування кластерів у бік зменшення довжини довгих н-спиртів із $n_c > 11$ для врахування перегину або

глобулізації молекул. Для водного розчину такої потреби не було, тобто молекули води заважають конформним змінам довгих молекул, табл. 2.4 та 2.5.

Таблиця 2.5. Параметри молекул, кластерів та розчинності у воді (γ , мг/л) вуглеводнів

Вуглеводень	M, г/моль	ρ_M	$\rho_{C_{розр}}$	$\rho_{C_{мод}}$	$K_{ТВ}$	ρ_{C+H_2O}	N_{H_2O}	$\gamma_{експ}$ [66]	$\gamma_{розр}$	$K_{розч}$
н-алкани										
Метан	16	14,3	5,9	6	6	12	31	22,0	37,0	6
Етан	30	14,2	5,9	6	3	9	28	60,0	61,9	3
Пропан	44	13,6	5,7	6	2	8	27	62,4	67,9	2
Бутан	58	22,0	8,7	8	2	8	35	61,0	40,9	2*
Пентан	72	24	9,1	9	2	8	43	38,0	27,4	2*
Гексан	86	33,5	12,3	12	2	10	51	9,5	9,2	2*
Гептан	100	35,1	12,5	13	2	12	59	3,4	3,7	2*
Октан	114	48,8	16,9	16	2	18	67	0,66	0,74	2*
Нонан	128	51,7	17,5	17	2	24	111	0,22	0,15	3*
Декан	142	63,6	21,1	20	2	30	164	0,052	0,044	3*
Ундекан	156	66,2	21,6	21	2	40	171	0,014	0,014	4*
Додекан	170	77,4	24,8	24	2	52	197	0,0037	0,0047	4
Тридекан	184	80,6	25,5	25	2	52	213	0,0047	0,0041	4*
Тетрадекан	198	90,0	28,1	28	2	90	343	0,00033	0,00037	6
Пентадекан	212	93,6	28,8	29	2	144	550	0,00004	0,00004	9
Гексадекан	226	101,5	30,8	31	2	153	586	0,00002	0,00003	9
Гептадекан	240	105,3	31,6	32	2	54	209	0,0023	0,0029	3
Октадекан	254	112,0	33,2	33	2	47	183	0,006	0,005	2,5
Нонадекан	268	116,3	34,2	34	2	140	540	0,00004	0,00004	7
Ейкозан	282	121,8	35,4	35	2	60	244	0,0019	0,0015	3*
н-спирти										
Метанол	32	32,7	11,7	12,0	6,0	3	4	∞	17139,8	1
Етанол	46	27,9	10,4	10,5	3,5	4	5	∞	3719,3	1
Пропанол	60	24,8	9,3	10,0	2,5	5	6	∞	1142,7	1
Бутанол	74	35,3	12,9	12,5	2,5	8	18	63,2	63,8	2*
Пентанол	88	39,3	13,8	15,0	2,5	10	22	22,0	20,9	2*
Гексанол	102	55,0	18,7	17,5	2,5	12	26	5,9	8,3	2*
Гептанол	116	60,9	20,2	20,0	2,5	18	60	1,07	0,81	2
Октанол	130	73,7	23,8	22,5	2,5	20	68	0,54	0,45	2
Нонанол	144	81,0	25,7	25,0	2,5	27	94	0,14	0,107	3*
Деканол	158	90,9	28,3	27,5	2,5	36	128	0,037	0,027	3
Ундеканол	172	102,3	31,4	30,0	2,5	39	138	0,019	0,018	3
Додеканол	186	107,4	32,4	32,5	2,5	56	196	0,004	0,0034	4
Тридеканол	200	116,8	34,8	35,0	2,5	70	242	0,0014	0,0014	5*
Тетрадеканол	214	125,0	36,7	37,5	2,5	96	342	0,0003	0,00028	6
Пентадеканол	228	133,3	38,7	40,0	2,5	85	305	0,0005	0,00054	5
Гексадеканол	242	137,6	39,5	42,5	2,5	144	520	0,00004	0,000041	8
Гептадеканол	256	144,0	40,9	45,0	2,5	209	759	0,00001	0,0000075	11
Октадеканол	270	152,0	42,7	47,5	2,5	340	1241	0,000001	0,0000008	17
Нонадеканол	284	157,7	43,8	50,0	2,5	336	1232	0,000001	0,0000008	16
Ейкозанол	298	162,1	44,6	52,5	2,5	308	1134	0,0000015	0,0000012	14

* - укорочені кластери: кластеризація не за місцем крайнього карбону.

Оскільки густина н-алканів не має суттєвих аномалій, це свідчить про однаковий принцип надмолекулярної будови у рідкому стані. Тому принципової різниці між профілями залежностей для $t_{\text{кип}}$ та $t_{\text{пл}}$ немає, рис. 2.2, крім метану та етану, в яких зменшена різниця між цими параметрами; також для $t_{\text{кип}}$ відсутня помітна коливальність залежності. Для твердого стану н-алканів запропоновано наступну модель надмолекулярної будови (розділ 2.2.4): метан – гексамер, етан – тример, інші н-алкани – димери з чергуванням точки кластеризації для «парних» та «непарних» молекул за кількістю атомів карбону. Тоді для рідкого стану можна запропонувати лише димерну будову з однаковим принципом кластеризації – за кінцевими метильними групами. Миттєвий перехід від димерів до мономерного стану малоімовірний, оскільки супроводжувався би різкою інтенсифікацією випаровування або сублімацією.

Для врахування впливу кластерної будови на властивості вуглеводнів у даній роботі розроблено показник «легкість плавлення» (розділ 2.2.6): $n_M = n_{\text{Секв}} M_e^{0,2}$, де $n_{\text{Секв}}$ та $M_{\text{екв}}$ – еквівалентна довжина кластеру та його молярна маса. На підставі даного показника для прогнозування ρ розроблено формулу загального виду $\rho = a \cdot \log_{10} n_M + b$, яка працює з різними константами для н-алканів та н-спиртів, рис. 2.30: для н-алканів $\rho = 0,23 \log_{10} n_M + 0,3$, для н-спиртів $\rho = 0,08 \log_{10} n_M + 0,67$, кг/дм³, що забезпечує для дослідженого масиву н-спиртів та н-алканів $R = 0,992$. Для даного випадку показник n_M розраховано за властивостями кластерів рідкого стану вуглеводнів.

Температуру плавлення н-спиртів можна розрахувати за розробленою раніше формулою (2.24). Але дана формула передбачає необхідність моделювання надмолекулярних структур за параметрами $n_{\text{Секв}}$ та $M_{\text{екв}}$. Під час вивчення властивостей н-алканів передбачено, що метан у твердому стані є гексамером, етан – тримером, пропан – димером (без укорочення кластеру), інші – лінійними димерами з чергуванням довжин «парних» та «непарних» молекул за кількістю атомів карбону; на «1» укороченими виявилися «непарні» молекули, починаючи з пентану [23]. Але така модель (коливальна) для н-спиртів не підійшла, спрацювала ступінчаста модель, як і для спирту в розчині з водою, табл. 2.4, коли точка кластеризації відсувається від кінцевої групи далі для довгих молекул. Для н-ейкозанола ($n_{\text{С+ОН}} = 21$) у табл. 2.4 запропоновано зсув точки кластеризації на «10», оскільки «11» – вже більше за

половину ланцюга, хоча це зменшило б похибку розрахунку з 3 до 1,5 °С. Скоріше за все це можливо, оскільки наприкінці молекули розташований сильний замісник. Координаційне число для більшості н-спиртів виявилось «3» (тримерна будова є типовою для багатьох вуглеводневих рідин, наприклад, для нітрометану [139]); для етанолу прийнято – «4», для метанолу – «6».

Розрахунок $t_{пл}$ н-спиртів за формулою (2.24) з опором на означену будову кластерів та використанням показника «легкість плавлення» має $R = 0,997$, середнє відхилення 3,7 °С, максимальне відхилення 13,2 °С (значні відхилення спостерігаються для $n_C = 2-5$). Наявність відхилень свідчить про неповноту моделі. Наприклад, якщо для етанолу прийняти у тетрамері не 3 місця укороченої кластеризації, а 2 (або циклічний тетрамер із 2 місцями укороченої кластеризації з 4), то довжина кластеру зростає до 10, а похибка зменшується з 9 °С до 1,7 °С; якщо для н-пропанолу прийняти циклічний тример, то довжина кластеру зменшується до 9, а похибка – з 13,2 °С до 2,4 °С; циклічна будова зменшує похибку і для н-бутанолу та н-пентанолу. Такі заходи збільшують кореляцію з довідковими даними [65, 66] до $R = 0,999$, зменшують середнє відхилення до 1,8 °С, максимальне – до 5 °С.

Якщо повернутись до графіків для $t_{кип}$, $t_{сп}$ та $H_{вип}$ н-спиртів, рис. 2.3 та 2.4, б (розділ 2.1.1), то помітне синхронне відхилення від лінійності для молекул з $n_C > 10$. Для врахування такої аномалії у межах залежності від кількості атомів карбону в молекулі можна в якості поправки до розрахунку застосувати зменшення довжини кластеру від максимально можливої (пропорційно до координаційного числа) $\Delta n_{Секв} = K \cdot n_C - n_{Секв}$ (змінюється від «0» до «69»): $T_{кип} = 20n_C + 316 - \Delta n_{Секв}$, К (температура спалаху пов'язана з $t_{кип}$ лінійною залежністю: $T_{спсп} = 0,6T_{кипсп} + 77$, К); $H_{вип} = 5,6n_C + 31 - 0,4\Delta n_{Секв}$, кДж/моль, що забезпечує $R = 0,99$.

Можна поширити принципи врахування кластерної будови речовини для моделювання механізмів утворення інших параметрів. Але також імовірно, що за різних температур рідкого стану існує різна суміш кластерів із різним координаційним числом. Тоді прогнозування рідкого стану має ґрунтуватись на статистичних методах. Тим не менш, можна розробити базовий принцип врахування довжини середньостатистичного кластеру, наприклад, у формуванні розчинності у воді.

Відомо, що навіть декілька молекул розчинника іноді можуть структурувати увесь розчин. Тобто молекули води кластеризуються у свою надмолекулярну структуру паралельно молекулі розчиненої речовини, а тому повторюють її будову. Тоді кількість молекул води n_{H_2O} , асоційованих безпосередньо однією молекулою (або кластером) розчиненої речовини, можна оцінити за кількістю атомів карбону та гідрогену вуглеводню. Будову найменшого кластеру для розчиненої у воді органічної речовини оцінено за методикою для твердого стану [16]. З формули (2.24) на підставі відомої $t_{пл}$ визначається показник «легкості плавлення» p_M , за яким на підставі M кластеру та варіанту коефіцієнта кластеризації молекули у розчині $K_{розч}$ (табл. 2.4) оптимізується через серію послідовних наближень еквівалентна довжина кластеру $n_{Срозр}$. Існує така закладена у модель еквівалентна довжина кластеру $n_{Смод}$, відповідно до можливих геометричних структур кластеру, яка дає найменшу похибку ітерації відносно $n_{Срозр}$, її приймають за характерний параметр речовин. Середня похибка ітерації для n -алканів склала 2,7 %, для n -спиртів для моделі з табл. 2.4 – 5,5 %, для тримерної моделі ($n_{Смод} = 3(n_{С} - n_{Сбок})$) – 5 %, для тетрамерної ($n_{Смод} = 4(n_{С} - n_{Сбок})$) – 6,5 %. Але для n -спиртів із $n_{С} > 15$ кращу збіжність розрахунку забезпечує тетрамерна модель.

Для прогнозування розчинності вуглеводнів (n -алканів та n -спиртів) у воді (табл. 2.5) на підставі розроблених проміжних параметрів (кількість молекул води, які асоціює молекула або кластер вуглеводню N_{H_2O} , еквівалентна довжина лінійного кластеру за участю молекул води n_{C+H_2O}) та молярної маси M мономеру запропоновано апроксимаційну формулу:

$$\gamma = \frac{6,5 \cdot 10^7}{N_{H_2O} \cdot n_{C+H_2O}^{3,4} \cdot M^{0,9}}, \text{ г/л.} \quad (2.25)$$

Кореляція розчинності у воді з довідковими даними [66] для n -алканів склала $R = 0,986$ із середнім відхиленням 20 %, для n -спиртів 0,999 із середнім відхиленням 15 %.

Незважаючи на значні відхилення, отриманий результат є добрим, оскільки розчинність у воді для розглянутих гомологічних рядів змінюється на 7 порядків (навіть не враховуючи необмежену розчинність перших трьох n -спиртів). Для досягнення такого результату довелося змінити очікувану систему кластерів

(відносно моделі для твердої речовини [23]). Для н-алканів до октану коефіцієнт кластеризації не змінився ($K=2$), а надалі його довелося збільшувати аж до $K=9$ для гексадекану. При цьому пропорційно збільшується еквівалентна довжина лінійного кластеру за участю молекул води n_{C+H_2O} ; у формулі (2.25) застосовано ступінь «3,40», що умовно описує об'єм, який займає кластер разом з асоційованими молекулами води. Для н-спиртів знадобилася ще більша корекція: зменшення кластеру до мономерів $K=1$ для легких спиртів та збільшення до $K=17$ для октадеканола.

Таким чином, врахування надмолекулярної будови шляхом розрахунку еквівалентної довжини кластеру покращує результат різних способів апроксимації певної фактичної залежності для гомологічних рядів вуглеводнів.

2.3 Результати дослідження зв'язку параметрів виникнення горіння речовин органічного походження з фізико-хімічними властивостями

Здійснено аналіз зміни 9 параметрів фізико-хімічних властивостей та пожежної небезпечності у гомологічних рядах н-алканів та н-спиртів із використанням добірки у 40 сполук: густина, в'язкість, поверхневий натяг, теплота випаровування, розчинність у воді, температури плавлення, кипіння, спалаху та самоспалахування. Виявлено подібності між деякими параметрами, а також коливальні та пульсаційні особливості, які прямою кореляцією пояснити та врахувати неможливо.

Дослідження зміни властивостей у гомологічних рядах н-алканів та н-спиртів показало, що жоден із параметрів речовини не поводить себе повністю ідентично до іншого, тому типові розрахунки, наприклад, $t_{сп}$ за значенням $t_{кип}$, мають системну похибку. Крім того, переважна більшість залежностей для властивостей вуглеводнів має суттєві аномалії у логічній послідовності зміни даного показника у вигляді коливальності, ступінчастості, одиночних пульсацій, «негативних» ефектів (зміна напрямку залежності). Деякі з цих аномалій можна описати у разі врахування глобулізації довгих молекул (як зміни їх еквівалентної довжини) та кластерної будови речовини, яка відрізняється для «парних» та «непарних» молекул внаслідок чергування принципів кластеризації. Визначальним параметром властивостей речовини обрано еквівалентну довжину кластеру з використанням у якості коригуючого параметра

молярної маси. Класифіковано залежності зміни властивостей речовини на лінійні та експоненційні та на прикладі деяких залежностей показано можливість їх апроксимації відповідними функціями по відношенню до «арифметичних» показників.

Апроксимація теплоти випаровування за окремими формулами для н-алканів та н-спиртів від кількості атомів карбону в молекулі для $n_C=1-20$ дала $R=0,999$: для н-спиртів $\Delta H_{\text{вип}}=37,3+4,75(n_C-1)$, для н-алканів $\Delta H_{\text{вип}}=3,5+5,1(n_C-1)$ у кДж/моль, або, з урахуванням $t_{\text{кип}}$: $\Delta H_{\text{вип}}=5684,27+5295,41n_C - 17,2732T_{\text{кип}}$, Дж/моль. Помічено також, що кут нахилу залежностей для н-алканів та н-спиртів є однаковим, що дає можливість створення загальної формули з поправкою розрахунку відносно н-алканів для н-спиртів як « $n_C + 6$ » або « $+30$ кДж/моль»: $\Delta H_{\text{вип}} = 5,0076n_C + 0,9121$, кДж/моль, що забезпечує $R^2 = 0,99$. Розроблено універсальну формулу (1.9) для $H_{\text{вип}}$ на прикладі представників 10 гомологічних рядів, яка прогнозує $H_{\text{вип}}$ з $R=0,996$ і середнім відхиленням 1,3 кДж/моль: $\Delta H_{\text{вип}}=8,912 \cdot 10^{-4}T_{\text{кип}}+5n(T_{\text{кип}}-273)M^{-0,05}$, де $n = 1$ для сполук з однією полярною групою, $n = N - 1$ – з кількома.

За часткою зростання довжини молекули $r_{n_C}=(n_{Cn}-n_{C(n-1)})/n_{C(n-1)}$ у гомологічному ряду н-алканів апроксимовано залежності для $t_{\text{кип}}$ та $t_{\text{сп}}$ з $R=0,999$: (для метану прийнято $r_{n_C}=7$): $t_{\text{кип}}=100/r_{n_C}^{0,57}-185$ °C, $t_{\text{сп}}=100/r_{n_C}^{0,472}-236$.

В'язкість н-спиртів описано поліномом 2 ступеня з можливістю перерахунку на н-алкани за рахунок коефіцієнта зменшення «15», що характеризується загальним $R^2=0,99$: $v_{\text{сп}}=0,2498n_C^2-1,2536n_C+2,1192$.

Залежність для поверхневого натягу має експоненційний характер, що описано для н-алканів поліномом 4-го ступеня, ця формула дозволяє прогнозувати й залежність для н-спиртів, якщо їх довжину n_C вважати більшою на 8, з $R^2=0,98$: ($n_{\text{Суявн}}=n_C+8$): $\sigma = 6 \cdot 10^{-7}n_C^4 - 3 \cdot 10^{-5}n_C^3 + 4 \cdot 10^{-4}n_C^2 - 1,3 \cdot 10^{-3}n_C + 0,0158$, Н/м.

На підставі синхронності зміни $t_{\text{пл}}$ н-алканів та н-спиртів встановлено залежність, що дозволяє за даними для н-алканів розраховувати $t_{\text{пл}}$ н-спиртів із $R=0,996$, з урахуванням коливальності залежності: $T_{\text{плсп}}=T_{\text{плалк}}^{0,97}+79$, К.

Подібність досліджуваних класів речовин виявили між залежностями для $t_{\text{сп}}$ та $t_{\text{кип}}$, тоді прогнозування температур кипіння н-алканів здійснено поліномом 3-го ступеня $t_{\text{кип}}=0,0567n_C^3-2,7741n_C^2+60,515n_C-206,75$ та $t_{\text{сп}}=0,7t_{\text{кип}}-75$, °C, з $R^2=0,999$, для

н-спиртів – лінійною залежністю $T_{\text{кип}} = 18n_C + 318$ та $T_{\text{сп}} = 0,6T_{\text{кип}} + 77$, К, що забезпечує $R=0,99$. Встановлено також вид крос-залежності з $t_{\text{сп}}$ (перерахунком $t_{\text{кип}}$), що для усіх зазначених показників забезпечило $R=0,99$. Встановлено наявність лінійної кореляції між $t_{\text{пл}}$ та $t_{\text{кип}}$ н-алканів зі збереженням осциляційного характеру відмінності між ними (або у вигляді (2.19)): $t_{\text{кип}} = t_{\text{пл}} + \Delta t = t_{\text{пл}} + 9,8992n_C + 109,89$, °С.

Встановлено зв'язок $t_{\text{пл}}$ з кількістю атомів карбону та молярною масою н-алканів. Доведено можливість апроксимації залежності зростання $t_{\text{пл}}$ та $t_{\text{кип}}$ в ряду н-алканів лише на підставі кількості атомів карбону в будові молекули (2.13) або на підставі значень їх молярних мас (2.20); формула (2.13) працює для $n_C = 4-100$ з $R=0,998$ та середнім відхиленням 3,3 °С; формула (2.18) – для $n_C = 1-100$ з $R=0,9997$ та середнім відхиленням 8,9 °С та опосередковано враховує деякі ефекти кластерної відмінності «парних» та «непарних» н-алканів.

Розроблено методику виходу на універсальні крос-залежності, які працюють як для н-алканів, так і для н-спиртів: будуються графічні залежності для різниць характерних температур, і якщо вони збігаються між гомологічними рядами – для них встановлюється загальна розрахункова залежність. Такі розрахунки ґрунтуються на кількості атомів карбону в молекулі та одній з характерних температур речовини. За цим принципом можна визначити $t_{\text{сп}}$ обох гомологічних класів однією формулою через $t_{\text{кип}}$ з $R^2 = 0,95$: $t_{\text{сп}} = t_{\text{кип}} - (6,7105n_C + 55,069)$; або $t_{\text{сс}}$ через будь-яку іншу характерну температуру, що забезпечує $R^2=0,98$ для усіх н-спиртів та н-алканів із $n_C > 5$: $t_{\text{сс}} = t_{\text{пл}} + 1,852n_C^2 - 56,113n_C + 620,84$, $t_{\text{сс}} = t_{\text{кип}} + 1,4631n_C^2 - 55,313n_C + 426,57$, $t_{\text{сс}} = t_{\text{сп}} + 1,2949n_C^2 - 45,651n_C + 472,41$, °С. На підставі наявності взаємозв'язку $t_{\text{сс}}$ з характерними температурами процесів плавлення та випаровування, зроблено висновок про принципову схожість відповідних надмолекулярних структур.

Усі наведені вище розрахунки не враховують особливості надмолекулярної будови речовини.

Виявлено осциляційний та ступінчастий характер зростання $t_{\text{пл}}$ у гомологічних рядах вуглеводнів нормальної будови: алканів, алкенів, алкінів, циклоалканів, спиртів, а також ізоалканів. Пояснено такі залежності утворенням надмолекулярних структур – кластерів із чергуванням різних структур у гомологічному ряду. Показано, що «непарні»

молекули н-алканів поводять себе як такі, що мають меншу молярну масу або скорочений карбоновий ланцюг. Розроблено принцип моделювання надмолекулярної будови вуглеводнів у вигляді кластерів із лінійним сполученням мономерів за певним місцем у карбоновому ланцюгу та зі способом контролю працездатності обраної структури за наявністю кореляції довжини кластеру з відомим значенням обраного параметра речовини, наприклад, $t_{пл}$. Проведено моделювання будови таких структур та визначено їх еквівалентну довжину та координаційне число – від 2 до 7 (від димеру до гексамеру, розділ 2.2.4). Еквівалентну довжину кластеру визначено за найдовшим карбоновим ланцюгом з урахуванням місця кластеризації, що може скоротити цей ланцюг. Більше координаційне число мають перші представники гомологічних рядів (крім циклоалканів), що аномально збільшує їх $t_{пл}$; наприклад, для метану працює будова гексамеру, для етану – тримеру. Отримано графіки зміни еквівалентних довжин модельованих кластерів, які корелюють із відповідними залежностями для $t_{пл}$.

Для моделювання молекул ізобудови цю методику було розвинуто. Кращим виявився спосіб з розрахунком еквівалентної довжини усього кластеру за аналогією з розрахунком середньої довжини ізомерної молекули за стандартним розрахунком $t_{сс}$: 2-метилундекан модельовано як 1-кластер-2-метилундекан із метиловими (боковими) групами у кластері, розташованими «протилежно» $n_{сєкв} = (3+22+22+22+22+3)/6 = 15,7$, що дало за формулою (2.18), яка враховує і молярну масу кластеру, $t_{пл} = -47,25$ °C проти -47 °C за довідником (розділ 2.2.5). Розташування метилових груп «протилежно», «на зустріч», «синфазно» та врахування місця кластеризації дозволяє враховувати ефект «парності-непарності» молекул. Для більш складних ізоалканів, які мають декілька метилових груп, краще себе проявила методика з попереднім розрахунком середньої довжини молекули за стандартною методикою з наступним умовним урахуванням її кластеризації за положенням карбону 1, 2 або 3, що зменшує довжину кластеру на 0, 1 або 2 відповідно.

Проведено моделювання кластерної будови н-алканів та н-спиртів у водних розчинах, рідкому і твердому станах, табл. 2.5. Для рідкого стану н-алканів передбачено лише димерну будову із кластеризацією за кінцевим карбоном; для водних розчинів: метан – гексамер, діапазон пропан-октан – димери, інші – тримери (деякі кластери – за укороченою схемою). Виходячи із синхронності кривих для $t_{пл}$ н-алканів та н-спиртів,

очікували, що для розрахунку спрацює та саме особливість надмолекулярної структури, що і для алканів. Але спрацювала ступінчаста схема зміни будови кластерів із поступовим зсувом точки кластеризації ближче до середини молекули: твердий стан – метанол прийнято гексамером, етанол – тетрамером, інші – тримерами (з нарощуванням схеми скорочення кластерів зі зростанням довжини карбонового ланцюга); рідкий стан – метанол прийнято гексамером, інші – тетрамерами (з нарощуванням схеми скорочення кластерів і глобулізацією спиртів після додеканолу); у водному розчині перші гомологи поводять себе як мономери, надалі координаційне число збільшується поступово до 17.

Для спрощеного врахування ефекту кластеризації та занижених відносно лінійної залежності значень $t_{\text{кип}}$, $t_{\text{сп}}$ та $H_{\text{вип}}$ довгих n -спиртів (рис. 2.3) впроваджено поправку на зменшення довжини кластеру внаслідок кластеризації не за кінцевою групою молекули та глобулізації довгих молекул: $\Delta n_{\text{Сек}} = K \cdot n_{\text{С}} - n_{\text{Сек}}$ (0–69 для $n_{\text{С}} = 1–20$). На підставі даного показника та залежності від $n_{\text{С}}$ молекули розроблено формули, які працюють із $R=0,99$: $T_{\text{кип}} = 20n_{\text{С}} + 316 - \Delta n_{\text{Сек}}$, К; $\Delta H_{\text{вип}} = 5,6n_{\text{С}} + 31 - 0,4\Delta n_{\text{Сек}}$, кДж/моль.

На базі масиву з 56 вуглеводнів та їх похідних різних гомологічних класів із $n_{\text{С}} = 1–15$ вдосконалено залежність (2.13) для $t_{\text{пл}}$ n -алканів та розроблено її модифікацію (2.22): $T_{\text{пл}} = 110(0,5n_{\text{С}})^{0,35} - (0,5n_{\text{С}})^{1,2} - 180/(0,5n_{\text{С}}) + 60M^{0,2} - 158$, К. Дана формула краще враховує кластерну будову за рахунок того, що додатково враховано еквівалентну M кластерів, що забезпечило $R=0,997$ та середнє відхилення 4,2 К.

Раніше було припущено, що речовини з однаковою еквівалентною довжиною та M кластеру будуть мати однакову $t_{\text{пл}}$ [23]. Тоді кожній $t_{\text{пл}}$ даного гомологічного ряду відповідає кластер із певним координаційним числом та способом агрегування молекул у деяку найменшу структуру. Відмічено, що нанокластери металів, як і короткі вуглеводні, мають малу $t_{\text{пл}}$ – десятки «К» [166], але залежність зростання їх $t_{\text{пл}}$ зі збільшенням M кластерів більш інтенсивна: для вуглеводнів (2.4) – $T_{\text{пл}} = 54,356 \ln(M_{\text{екв}}/100) + 166,28$, для металів (2.5) – $T_{\text{пл}} = 147,62 \ln(M_{\text{екв}}/100) + 267,78$, К. Це тому, що кластери вуглеводнів – це лінійні карболанцюгові структури [15], а металів – об’ємні структури кристалічних ґраток. Тоді еквівалентна довжина кластеру визначає вільний шлях перерозподілу електронної щільності, і для кристалів він є значно більшим. Якщо за формулою (2.24) довжину кластеру металу брати не за габаритним розміром або кількістю атомів Au_{20} , а у 200 разів

більше, то розрахунок $t_{пл}$ виходить на очікуваний результат. Розроблено залежність для мікротвердості металевого покриття [40, 163] на підставі M та $n_{Секв}$ передбачених кластерів тернарного сплаву: $H_v = -0,42n_{Секв}^{0,25}M^{0,9} + 1450$, МН/м², що забезпечує $R=0,98$.

Розроблено залежність (2.24) для прогнозування $t_{пл}$ органічних речовин різних гомологічних рядів на підставі визначення будови, еквівалентної довжини кластерів, їх молярної маси та показника «легкість плавлення» $n_M = n_{Ce}M_e^{0,2}$, яка для н-алканів та н-спиртів із $n_C=1-20$ забезпечує $R^2=0,9997$: $t_{пл} = 102,46\ln(n_M) - 455,22$, °С. У зворотному напрямку цю формулу можна використовувати для визначення довжини кластеру. Так, для н-гектану, $C_{100}H_{202}$, з $t_{пл} = 115,2$ °С, виявилося – $n_{Секв}=56$, тобто 144 атоми карбону мають знаходитися у глобулах по його краях кластеру – по 72 атоми. Тобто починаючи з певної кількості атомів карбону, в безперервному ланцюгу відбувається глобулізація молекули зі зменшенням її довжини, причому для кластерів це буде відбуватись легше.

За аналогічним принципом розроблено формулу для прогнозування густини рідких н-алканів та н-спиртів: $\rho = a \cdot \log_{10} n_M + b$, кг/дм³, для н-алканів $a = 0,23$, $b = 0,3$; для н-спиртів $a = 0,08$, $b = 0,67$, що забезпечує загальний $R=0,992$. Показник n_M розраховано за результатами моделювання кластерної будови у рідкому стані.

З використанням «арифметичних» показників кластерної будови розроблено формулу (2.25), яка прогнозує розчинність у воді н-алканів та н-спиртів із $R=0,99$ та середнім відхиленням 20 %, що є непоганим результатом, оскільки розчинність змінюється на 7 порядків: $\gamma = 6,5 \cdot 10^7 / (N_{H_2O}(n_{C+H_2O})^{3,4}M^{0,9})$, мг/л, де N_{H_2O} – кількість асоційованих молекул води у двох перпендикулярних площинах за довжиною молекули; n_{C+H_2O} – довжина лінійного карбоно-водяного кластеру; M – молярна маса молекули вуглеводню, г/моль. Пояснено точку азеотропності етанолу у водному розчині 96 % об. як кластеризацію 12 молекул етанолу до центрального оксигену молекули води по двох перпендикулярних площинах, де кластеризація відбувається за принципом «сніжинки» – по напрямках 6 можливих валентностей оксигену. Ще одним висновком за здійсненим моделюванням є відсутність глобулізації довгих молекул у водному розчині.

Описано масову швидкість вигорання V_m н-алканів та н-спиртів із $n_C < 12$ на підставі значень $t_{пл}$, t_{cc} (в К) та M молекули: для алканів $V_m = 10^{15} / (M^{1,9}(810 - T_{пл})^{1,5}T_{cc}^3)$; спиртів $V_m = 0,042 \cdot 10^{15} / (M^{0,2}(T_{пл})^{1,5}T_{cc}^3)$, кг/(м²с). Формула передбачала, що великі $t_{пл}$ та

молярна маса M визначають повільне випаровування, а велика t_{cc} – сповільнене запалювання. Але достатньої кореляції не було досягнуто, оскільки параметр V_m має декілька протилежних факторів формування.

Таким чином, розроблено моделі надмолекулярних структур для твердого, рідкого стану і розчинності у воді з урахуванням різного координаційного числа, зміни точки кластеризації за довжиною карбонового ланцюга та глобулізації довгих молекул.

Розроблені моделі кластерної будови речовини, з одного боку потребують експериментального підтвердження, з іншого боку – вони вже працюють та забезпечують прийнятні коефіцієнти кореляції й відхилення розрахунку. Крім того, запропоновані рішення ґрунтуються на окремих дослідних фактах, а саме – на дослідженій кластерній будові деяких рідин. Так, у нітрометані та спиртах виявлено наявність тримерних і тетрамерних структур, а також – певних типів міжмолекулярних зв'язків, на яких ці структури побудовані [68, 79]. Але навіть ці дослідження лише гіпотетично надають побудову надмолекулярних структур [139]. Тому розроблена методика, у першу чергу, є способом опису властивостей речовини як альтернатива грубозернистій моделі молекул у межах статистичної асоціативної теорії рідин (а не точною фізико-хімічною моделлю).

Залишились остаточно не встановленими причини формування лінійних або експоненційних тенденцій зміни фактичних залежностей для показників фізико-хімічних величин у гомологічних рядах, неоднаковий вплив надмолекулярних структур на різні показники, модуляція деяких показників спиртів відповідно до довжини карбонового, а інших – до довжини карбоно-гідроксильного ланцюга, що потребує подальших досліджень. Показник «легкості плавлення» вуглеводнів скоріш за все некоректно використовувати для рідкого стану, розчину у воді, «нульового» моменту ініціювання горіння, але схожість принципів організації надмолекулярних структур для однакових молекул дозволяє використовувати такий підхід. Не вдалося описати з використанням показників надмолекулярної будови зміну густини у гомологічних рядах n -алканів та n -спиртів однією розрахунковою залежністю. Також потребує уточнення методика моделювання будови та довжини кластеру, наприклад, лінійність або циклічність надмолекулярних структур.

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 2

1. Дослідження зміни властивостей у гомологічних рядах н-алканів та н-спиртів показало, що жоден із досліджених параметрів речовини (густина, в'язкість, поверхневий натяг, теплота випаровування, розчинність у воді, температури плавлення, кипіння, спалаху та самоспалахування) не поводить себе повністю ідентично до іншого, тому не може бути використаний для прогнозування (так, типовий розрахунок $t_{\text{сп}}(t_{\text{кип}})$ має системну похибку). Переважна більшість властивостей вуглеводнів має суттєві аномалії для зміни показника у вигляді коливальності, ступінчастості, одиночних пульсацій, «негативних» ефектів. Класифіковано лінійні та експоненційні залежності зміни властивостей речовини.

2. Розроблено ряд аналітичних залежностей, які описують параметри властивостей речовини на підставі кількості атомів карбону в молекулах н-алканів та н-спиртів із достовірністю апроксимації не менше, ніж $R^2 = 0,99$: теплоту випаровування, в'язкість, поверхневий натяг, температури плавлення, кипіння та спалаху. Знайдено ряд крос-залежностей як між параметрами одного класу речовини, так між н-алканами та н-спиртами: $t_{\text{плсп}}(t_{\text{плалк}})$, $t_{\text{сп}}(t_{\text{кип}})$, $t_{\text{кип}}(t_{\text{пл}})$, $t_{\text{сп}}(t_{\text{кип}})$, $t_{\text{сс}}(t_{\text{пл}})$, $t_{\text{сс}}(t_{\text{кип}})$, $t_{\text{сс}}(t_{\text{сп}})$. На підставі наявності взаємозв'язку температури ініціювання реакції з характерними температурами процесів плавлення та випаровування зроблено висновок про принципову схожість відповідних надмолекулярних структур.

3. Виявлено осциляційний характер зміни $t_{\text{пл}}$ у гомологічних рядах вуглеводнів. Пояснено такі залежності утворенням надмолекулярних утворень – кластерів із чергуванням структур у гомологічному ряду. В якості базової структурної одиниці речовини обрано кластер, структура якого може відрізнятися місцем кластеризації за довжиною карбонового ланцюга, глобулізацією та іншими конформними змінами мономерів. Прогнозування певних параметрів речовини здійснюється на основі припущення, речовини з однаковою еквівалентною довжиною та молярною масою кластера будуть мати однакове значення цього параметра. На підставі аналізу залежностей зміни $t_{\text{пл}}$ кластерів вуглеводнів та металів передбачено, що еквівалентна довжина кластеру визначає вільний шлях перерозподілу електронної щільності.

4. Розроблено принцип моделювання надмолекулярної будови вуглеводнів у вигляді кластерів із лінійним сполученням мономерів. Потрібний спосіб кластеризації з відповідною довжиною кластеру визначається розробленою кореляційною залежністю з певним показником стану речовини, наприклад, $t_{пл}$. Проведено моделювання будови таких структур для алканів, алкенів, алкінів, циклоalkanів для твердого стану, рідкого та водного розчину, визначено їх еквівалентну довжину та координаційне число (від 2 до 7 – від димеру до гексамеру). Еквівалентну довжину кластеру визначено за найдовшим карбоновим ланцюгом з урахуванням місця кластеризації та наявності розгалужень у мономерів, що може скоротити цей ланцюг. Більше координаційне число мають перші представники гомологічних рядів вуглеводнів у твердому стані (крім циклоalkanів), що аномально збільшує їх $t_{пл}$; так, для метану працює будова гексамеру, для етану – тримеру. Отримано графіки зміни еквівалентних довжин модельованих кластерів, які корелюють із відповідними залежностями для $t_{пл}$.

5. Розроблено декілька шляхів врахування впливу кластерної будови речовини на значення її властивостей. Запропоновано поправку $\Delta n_{секв}$ для коливальних залежностей. Принципом розробки формули для опису певного параметра властивостей речовини є орієнтування на максимальні значення, а для коливань «на зменшення» введено параметр скорочення кластеру, який застосовується до загальної залежності. На базі 56 вуглеводнів різних гомологічних класів із $n_c = 1-15$ розроблено розрахункову залежність для $t_{пл}$ n-alkanів на основі коефіцієнтів зростання та швидкості зростання $t_{пл}$ (2.22), яка враховує довжину і молярну масу кластерів та забезпечує $R=0,997$ та середнє відхилення 4,2 К. Розроблено універсальну модулюючу розрахункову залежність (2.24) для прогнозування $t_{пл}$ вуглеводнів різних гомологічних рядів на підставі розробленого показника «легкість плавлення» n_m , який залежить від еквівалентної довжини й молярної маси кластеру. Формула (2.24) працює з $R^2=0,9997$; вона також дозволяє за відомою $t_{пл}$ оцінювати довжину кластеру. За аналогічним принципом розроблено формулу для прогнозування густини рідких n-alkanів та n-спиртів, що забезпечує $R=0,992$. розроблено формулу (2.25), яка прогнозує розчинність у воді n-alkanів та n-спиртів із $R=0,99$ на підставі моделювання кількості асоційованих молекул води, довжини лінійного карбоно-водяного кластеру, молярної маси молекули вуглеводню.

РОЗДІЛ 3 РОЗРОБКА НАУКОВО-ОБҐРУНТОВАНИХ МЕТОДИК ВСТАНОВЛЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ЗАПОБІГАННЯ ТА ВИНИКНЕННЯ ГОРІННЯ ВУГЛЕВОДНІВ ТА ЇХ ПОХІДНИХ

3.1 Дослідження критичних умов формування пожежовибухонебезпечності під час зберігання горючих рідин

3.1.1 Розробка методики розрахунку температури спалаху горючих рідин за теплою випаровування

Пожежонебезпечні властивості речовин під час їх використання значною мірою визначаються температурою середовища. Виникає задача щодо визначення температур, які є характерними для різних станів речовини та фазових переходів. Тому проводиться дослідження шляхів для розрахункового визначення характерних температур процесу випаровування неазеотропних сумішей рідин. Над поверхнею суміші рідин за певної температури утворюється пара, яку характеризує певний сумарний тиск та концентрація продуктів випаровування. Досягнення даними показниками певних значень визначає наявність для пари та рідини деяких відповідних явищ та властивостей, таких як кипіння, кристалізація, утворення горючих концентрацій. Таким чином, характерною температурою суміші рідин прийнято таку, за якої тиск та концентрація насиченої пари над поверхнею рідини досягне певного характерного значення.

Утворення вибухонебезпечної зони загазованості над поверхнею горючої рідини визначається її температурою кипіння $t_{\text{кип}}$ та теплою випаровування $\Delta H_{\text{вип}}$, але концентрація пари не може бути більшою за значення, яке визначається станом насиченої пари для фактичної температури рідини. Крім того, умова вибухонебезпечності зони загазованості починається з досягнення паровою концентрації у повітрі, рівної нижній КМПП. Тому означені параметри можуть бути використані для розрахункового прогнозування температури спалаху рідини з $t_{\text{сп}}$. Але $t_{\text{кип}}$ теж залежить від $\Delta H_{\text{вип}}$ горючої рідини, тому для усунення одного з параметрів, який потребує складного визначення, проведено пошук шляхів його уніфікованого прогнозування.

На цей час $\Delta H_{\text{вип}}$ описують окремими формулами – (1.7) та (1.8) для полярних та неполярних горючих рідин на підставі їх $t_{\text{кип}}$. Так, у розділі 2 відмічено, що $\Delta H_{\text{вип}}$ зростає у гомологічному ряду, що можна відобразити залежністю від молярної маси.

Для створення більш точної узагальненої формули визначення $\Delta H_{\text{вип}}$ горючих рідин проведено пошук іншої математичної залежності [53]. Аналізуючи відмінність полярних та неполярних сполук, можна зазначити, що більші значення $\Delta H_{\text{вип}}$ полярних рідин пояснюються наявністю сильної ММВ, що спостерігається для більшості оксигенвмісних речовин. Наявність оксигену впливає й на М сполуки. Тому введено узагальнюючу поправку за наявністю та кількістю полярних груп у молекулі та запропоновано загальну апроксимаційну формулу виходячи з $t_{\text{кип}}$ органічної рідини:

$$\Delta H_{\text{вип}} = 89,12 \cdot 10^{-3} \cdot T_{\text{кип}} + \frac{5(T_{\text{кип}} - 273)}{\mu} n, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad (3.1)$$

де $T_{\text{кип}}$ – температура кипіння, К; μ – молярна маса, г·моль⁻¹; n – параметр кількості полярних груп у молекулі: для неполярних рідин $n = 0$, для рідин із 1 полярною групою $n = 1$, для більшої кількості полярних груп $n = N - 1$.

Зазначена формула, як і стандартна методика ([125], окремі розрахунки для полярних та неполярних рідин), для перших членів гомологічних рядів працює з великою похибкою. Ці сполуки мають іншу енергетичну будову: не поширюється індукційний ефект перерозподілу електронної щільності у молекулі, координаційне число кластерів – більше. Результати прогнозування $\Delta H_{\text{вип}}$ за формулами (1.7), (1.8), (3.1) наведено у табл. 3.1. Формула (3.1) забезпечує $R=0,98$ та середню відносну похибку розрахунку $\Delta H_{\text{вип}}$ для досліджених горючих рідин 4,4 %, максимальну – 13 % для метанолу. Досягнутий результат є значно кращим за можливості стандартної розрахункової методики за формулами (1.7) та (1.8). Але робочий діапазон формули (3.1) виявився обмеженим розмірами молекул досліджених вуглеводнів, а саме $n_c = 1-8$.

Для підвищення збіжності розрахунку та розширення області дії скориговано формулу (3.1) на підставі значень $t_{\text{кип}}$, M та коефіцієнта гомологічного ряду у вигляді формули (1.9): $\Delta H_{\text{вип}} = 8,912 \cdot 10^{-4} T_{\text{кип}} + 5n(T_{\text{кип}} - 273)M - 0,05$, де $n = 1$ для сполук з однією полярною групою, $n = N - 1$ – з кількома. Формулу (1.9), як і (3.1) розроблено, на підставі аналізу добірки даних з 21 сполуки з $n_c = 1-8$, представників 10 гомологічних рядів (алканів, спиртів, дієнів, фенолів, кетонів, гліколів, альдегідів, ароматичних та нітро- сполук нормальної та ізомерної будови); вона підвищила коефіцієнт кореляції для $\Delta H_{\text{вип}}$ до $R=0,996$ та забезпечила середнє відхилення 1,3 кДж/моль.

Таблиця 3.1. Прогнозування теплот випаровування органічних рідин

Рідина	$\Delta H_{\text{вип}}$, кДж·моль ⁻¹			
	за довідником [65, 66]	(1.7)	(1.8)	(3.1)
етаналь	27,2	23,5	32,3	28,4
метанол	35,3	30,8	40,7	40,2
етанол	38,6	32,99	43,3	39,8
етилентгліколь	56,98	52,3	65,6	57,7
ацетон	32,3	29,4	39,1	34,2
нітроетан	38,1	38,8	49,99	42,1
пропанол	46,3	36,1	46,9	41,2
ізопропанол	40,2	33,6	44,0	38,5
циклобутан	24,0	22,3	30,9	25,5
бутанол	43,9	39,3	50,6	42,6
<i>трет</i> -бутанол	39,7	33,6	44,0	37,2
діетиловий ефір	26,7	25,8	34,99	27,4
1,3-пентадієн	27,2	27,2	36,6	28,2
пентан	25,8	26,1	35,3	27,5
фенол	48,2	35,5	46,2	50,2
бензен	30,8	33,3	43,6	31,5
гліцерин	78,4	67,5	83,2	81,7
стирол	37,3	43,8	55,8	37,3
етилциклогексан	34,8	41,7	53,3	36,1
гексадекан	51,5	66,9	82,6	49,9
гептанол	51,1	48,9	61,7	47,6
Коефіцієнт кореляції		0,87	0,87	0,98

Для прогнозування $\Delta H_{\text{вип}}$ більш широкого діапазону вуглеводнів із $n_c=1-20$ до попередньої добірки було додано ще 36 сполук н-алканів та н-спиртів, тому формула (1.9) набула подальшої корекції зі збереженням точності розрахунку:

$$\Delta H_{\text{вип}} = 5 \cdot 10^{-4} T_{\text{кип}}^{1,9} + 0,025 k \cdot T_{\text{кип}} M^{-0,05}, \text{ кДж/моль}, \quad (3.2)$$

де $T_{\text{кип}}$ – температура кипіння, К; M – молярна маса, г/моль; k – коефіцієнт гомологічного ряду, який опосередковано враховує надмолекулярну будову: «1» – для н-спиртів, «0,5» – для спиртів ізомерної будови, «0» – для алканів, фенолів.

Подальший розрахунок параметрів пожежної небезпеки, пов'язаних із процесами випаровування рідин, можна проводити виходячи з рівняння Клаузіуса–Клапейрона. Але на практиці користуються апроксимаційними формулами за певним параметром.

У даній роботі проведено пошук апроксимаційної залежності $t_{\text{сп}}$ від $\Delta H_{\text{вип}}$ та $t_{\text{кип}}$ рідини. Було враховано, що $t_{\text{сп}}$ – це така температура рідини, за якої над її поверхнею

утворюється пара у концентрації нижньої КМПП (з урахуванням дифузії в навколишній простір). Так, якщо метанол необхідно гріти до досягнення концентрації пари 7 %, то гептанол – до 1 % (табл. 3.2).

Таблиця 3.2. Результати прогнозування температури спалаху рідин різних гомологічних класів за формулою (3.3) та деякі довідкові властивості [65, 66]

Речовина	$\Delta H_{\text{вип}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$\varphi_{\text{н}}, \%$	$t_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{сп}}$ за розрахунком, $^\circ\text{C}$		
					(3.3)	(3.4a)	(1.10)
метанол	35,3	65	7	8	7,36	2,3	7,36
етанол	38,6	78	3,6	13	11,66	11,5	11,66
ацетон	32,3	56	2,7	-18	-16,02	-13,2	-16,02
нітроетан	28,1	114	3,4	30	37,43	35,5	19,94
пропанол	46,3	98	2,3	29	31,23	30,7	31,23
ізопропанол	40,2	82	2,23	18	8,47	12,8	27,77
бутанол	43,9	118	1,8	41	36,16	39,6	36,16
<i>трет</i> -бутанол	39,7	83	1,8	10	4,81	11,5	18,5
діетиловий ефір	26,7	35,6	1,7	-40	-34,45	-36,5	-34,45
1,3-пентадієн	27,2	43	1,5	-42	-31,58	-30,6	-31,58
пентан	25,8	36	1,47	-40	-35,46	-37,37	-35,46
фенол	48,2	182	1,52	85	88,71	81,42	88,71
бензен	30,8	80	1,43	-11	-11,74	-1,29	-11,74
стирол	31,0	145	1,1	37	27,61	42,7	27,61
гексадекан	51,5	287	0,47	128	114,33	122,3	114,33
гептанол	51,1	160	1	63	64,01	67,98	64,01
етилциклогексан	34,8	132	0,9	35	12,1	30,6	32,8
етиленгліколь	56,98	197	4,3	116	192,5*	116,1	131,8
гліцерин	78,4	290	2,6	198	372,3	193,8	203,4
Коефіцієнт кореляції					0,94	0,996	0,994

* – жирним шрифтом показано велику похибку розрахунку.

Тобто якщо за однакової $\Delta H_{\text{вип}}$ зазначена рідина буде мати більше значення нижньої КМПП, то і $t_{\text{сп}}$ в неї буде більшою. Тоді для розрахунку $t_{\text{сп}}$ для рідин різних гомологічних класів у даній роботі запропоновано загальну залежність:

$$t_{\text{сп}} = 0,025\Delta H_{\text{вип}}(T_{\text{кип}} - 273)\left(\frac{\varphi_{\text{н}}}{7}\right)^{0,3} - 50, ^\circ\text{C}, \quad (3.3)$$

де $\varphi_{\text{н}}$ – нижня КМПП пари рідини у повітрі, %; «7» – нижня КМПП метанолу як рідини з більшим значенням $\varphi_{\text{н}}$. Формула не підійшла для розрахунку $t_{\text{сп}}$ багатоатомних спиртів, які є важкокиплячими та мають значну молярну масу відносно кількості атомів карбону в молекулі. Так, коефіцієнт кореляції з їх урахуванням (гліцерин, етиленгліколь) $R=0,94$, а без їх урахування – $R=0,984$. За відсутності довідкових значень $\Delta H_{\text{вип}}$ для формули (3.3)

їх можна попередньо розраховувати за формулою (3.2).

Для покращення кореляції за формулою (3.3) та розширення області застосування випробувано два шляхи: 1) апроксимаційна корекція; 2) введено поправочний коефіцієнт довжини молекули K_{nc} та отримано наступні формули:

$$t_{сп} = 1,75\Delta H_{вип}^{0,4} t_{кип}^{0,6} \left(\frac{\varphi_H}{7}\right)^{0,07} - 86,8, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (3.4a)$$

$$t_{сп} = 0,025\Delta H_{вип} K_{nc} t_{кип} \left(\frac{\varphi_H}{7}\right)^{0,3} - 50, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (3.4б)$$

де $K_{nc} = n_{скарк}/n_c$ – співвідношення кількості каркасних атомів і каркасної довжини молекули: для н-спиртів, н-алканів, н-алкенів, н-кетонів, фенолу, бензену, стиролу каркасна довжина співпадає з кількістю каркасних атомів (окисген гідроксильної групи враховується як каркасний атом); для етиленгліколю $n_c = 4$, а кількість $n_{скарк} = 3$ (окисген додаткових гідроксильних груп не враховується); тому для гліцерину $n_{скарк}=3$ (від середньої групи -ОН), а $n_c=5$ (до обраного ланцюга бокова група -CH₂ОН прийнята як одна структурна одиниця); для сполук ізомерної будови кількість каркасних атомів є більшою за каркасну довжину; так, для ізопропанолу кількість $n_{скарк}=4$, а $n_c=3$; для трет-бутанолу взято $n_{скарк}=5$, а $n_c=4$ (другий замісник в ізомерному положенні додано до каркасної довжини). Така методика дозволила підвищити коефіцієнт кореляції для дослідженого масиву органічних сполук до $R=0,994$ та опосередковано враховує надмолекулярну будову.

Формула (3.4a) дещо точніша ($R=0,996$), а (3.4б) має перспективи уточнення коефіцієнта довжини молекули K_{nc} . Необхідність введення коригуючого коефіцієнта довжини молекули K_{nc} можна пояснити з точки зору кластерної теорії будови речовини. Як було показано у розділі 1.4, кластеризація не кінцевим карбоном зменшує загальну довжину кластеру, наприклад, димеру. Тоді виходить, що один мономер димеру має скорочену довжину, а приєднаний до нього – повну. За такої системи усереднена довжина мономеру буде скорочена на половину ланцюга, який виявився боковим. Тобто якщо уточнити будову кластерів – можна уточнити значення K_{nc} .

3.1.2 Розробка методики розрахунку характерних температур пожежної небезпечності сумішей горючих рідин

Поєднує різні характерні температури рідини в єдине розрахункове поле те, що за них утворюється певний тиск пари та відповідна концентрація пари. Ці параметри встановлюються для сумішей різного типу (нерозчинні рідини, розчинні неазеотропні або азеотропні суміші) як сума повних тисків компонентів або пропорційно їх часткам у суміші та індивідуальним тискам насиченої пари, або зі збереженням вихідної пропорції складу суміші. Стан рідини, твердої речовини, а іноді й пароподібного стану, можна характеризувати наявністю кластерів певної будови з певним координаційним числом. Це дозволяє створити єдину розрахункову методику для рідин різних гомологічних класів.

Для спрощення розрахунків ТМПП та $t_{\text{сп}}$ сумішей як горючих рідин, так і сумішей горючих рідин із негорючими розроблено методику на основі законів Рауля та Дальтона, за якими загальний тиск насиченої пари над ідеальним розчином визначається сумою тисків компонентів розчину та вмістом низькокиплячого компонента:

$$P_{\text{нп}_{\text{сін}}} = P_{\text{нпA}}(1 - \chi_B) + P_{\text{нпB}}\chi_B \quad \text{або} \quad P_{\text{нп}_{\text{сін}}} = P_{\text{нпA}} - (P_{\text{нпA}} - P_{\text{нпB}})\chi_B, \text{ кПа}, \quad (3.5)$$

де χ_B – мольна частка компонента В із меншим значенням характерної температури; $P_{\text{нпA}}$, $P_{\text{нпB}}$, $P_{\text{нп}_{\text{сін}}}$ – тиск насиченої пари компонентів та суміші за даної T , кПа.

Тобто тиск насиченої пари над ідеальним розчином рідин за даної температури знаходиться у лінійній залежності від мольної частки низькокиплячого компонента [127, 129, 172], а коефіцієнти активності компонентів дорівнюють «1».

Стосовно прогнозування зв'язку температури рідини з тиском насиченої пари необхідно зауважити, що ця залежність не є прямопропорційною і визначається рівнянням Менделєєва–Клапейрона або рівнянням Антуана та має логарифмічний закон. Але, відповідно до проведеного аналізу на основі масиву зі 100 рідин різного гомологічного походження (алкани, алкени, циклоалкани, спирти, альдегіди, кетони, ароматичні сполуки, карбонові кислоти, складні та прості ефіри, у тому числі сполуки ізомерної будови), за даного тиску насиченої пари відношення температури рідини до її температури кипіння є приблизно однаковим для різних рідин (рис. 3.1) та підкоряється загальній залежності із середньоквадратичним відхиленням не більше 7 %.

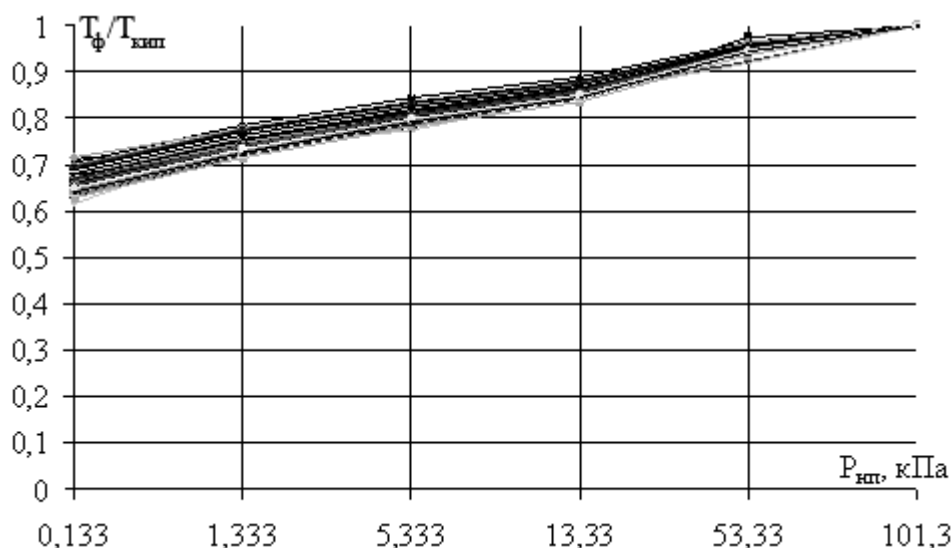


Рис. 3.1. Залежність відношення фактичної температури до температури кипіння рідини від тиску насиченої пари за табличними значеннями [63]

Тому можна сказати, що для неазеотропної суміші існує інша пропорційність: як значення тисків насиченої пари різних рідин ідеального розчину відрізняються від тиску насиченої пари суміші, так буде різнитися її характерна температура ($t_{\text{кип}}$, $t_{\text{сп}}$, $T_{\text{МПП}}$) від характерних температур компонентів. Тобто на яку частку тиск насиченої пари суміші більший тиску насиченої пари низькокиплячого компонента, на таку частку характерна температура суміші буде більшою характерної температури низькокиплячого компонента. Тому залежність (3.5) можна навести в іншому вигляді:

$$T_{\text{хар}_{\text{бін}}} = T_{\text{харA}} - (T_{\text{харA}} - T_{\text{харB}}) \chi_B, \text{ K.} \quad (3.6)$$

До такого опису визначення характерних температур суміші можна також дійти, якщо у формулі (3.5) всі тиски ($P_{\text{нпA}}$, $P_{\text{нпB}}$, $P_{\text{нп}_{\text{бін}}}$) виразити через інтерполяційну формулу зв'язку тиску насиченої пари та температури в певному діапазоні температур та тисків:

$$P_{\text{нп}(t_x)} = P_{\text{нп}(t_1)} + \frac{(T_{\text{ф}} - T_1)(P_{\text{нп}(t_2)} - P_{\text{нп}(t_1)})}{T_2 - T_1}, \text{ кПа,} \quad (3.7)$$

якщо припустити $P_{\text{нпA1}} = P_{\text{нпB1}} = P_{\text{нп}_{\text{бін1}}}$, $P_{\text{нпA2}} = P_{\text{нпB2}} = P_{\text{нп}_{\text{бін2}}}$, $T_{2A} - T_{1A} = T_{2B} - T_{1B} = T_{2\text{бін}} - T_{1\text{бінB}}$, але $T_{1A} \neq T_{1B} \neq T_{1\text{бінB}}$. Тоді для рідин із однаковою залежністю тиску насиченої пари від температури отримаємо формулу (3.6); тобто вона є справедливою для рідин із близькими

властивостями й її можна випробувати для прогнозу характерних температур рідин і за більш значних відмінностей у властивостях компонентів неазеотропного розчину.

Реальні розчини, навіть із повною взаєморозчинністю, не підкоряються закону Рауля. Тиск насиченої пари виявляється непропорційним до вмісту компонента внаслідок наявності ММВ між молекулами компонентів розчину, можливості дисоціації, сольватації, кластеризації тощо. Тому в реальних розчинах компоненти мають коефіцієнти активності відмінні від «1». Відповідно формула (3.7) набуває вигляду:

$$T_{\text{харбін}} = T_{\text{харА}} \gamma_{\text{А}} - (T_{\text{харА}} \gamma_{\text{А}} - T_{\text{харВ}} \gamma_{\text{В}}) \chi_{\text{В}}, \text{ К}, \quad (3.8)$$

Як було сказано раніше, визначення коефіцієнтів активності становить певну проблему – вони мають різні значення як для даної рідини в різних розчинах, так і для даного розчину за різних концентрацій. Тому, виходячи із загального виду формули (3.8), оцінку характерних температур бінарних сумішей горючих рідин можна проводити за наступною апроксимаційною залежністю:

$$T_{\text{мбін}} = T_{\text{мА}} - (T_{\text{мА}} - T_{\text{мВ}}) \sqrt[3]{\chi_{\text{В}}}, \text{ К}, \quad (3.9)$$

де $\chi_{\text{В}}$ – мольна частка компонента В із меншим значенням ТМПП або $t_{\text{сп}}$; $T_{\text{мА}}$, $T_{\text{мВ}}$, $T_{\text{мбін}}$ – нижня, верхня ТМПП або $t_{\text{сп}}$ компонентів суміші та суміші загалом, К. Похибка розрахунку за цією формулою становить 1,5 % [128].

Для розрахунку багатокомпонентних сумішей взаєморозчинних рідин, що не є азеотропами, у даній роботі запропонована методика, яка передбачає попередній послідовний розрахунок параметрів пожежної небезпеки бінарної системи за формулою (3.9) для компонентів суміші, що мають менші значення ТМПП або $t_{\text{сп}}$:

$$T_{\text{мсум}} = T_{\text{мА}} - (T_{\text{мА}} - T_{\text{мбін}}) \sqrt[3]{\chi_{\text{В}} + \chi_{\text{С}}}, \text{ К}, \quad (3.10)$$

де $\chi_{\text{В}}$, $\chi_{\text{С}}$ – мольні частки компонентів В та С з меншим значенням ТМПП або $t_{\text{сп}}$.

За розрахунку характерних температур багатокомпонентних сумішей необхідно враховувати, що взаєморозчинні рідини створюють тиск насиченої пари пропорційно до їх вмісту в суміші, а тиски насиченої пари взаємонерозчинних або частково розчинних

компонентів додаються напрому, тому характерні температури суміші знижуються.

Проведено порівняння працездатності різних методик визначення ТМПП (умови випаровування у закритий простір), табл. 3.3. Розрахунок ТМПП неазеотропних сумішей взаєморозчинних рідин за випробуваними методиками забезпечив низьку похибку. Також за принципом поступового розрахунку характерних температур бінарних систем для більш легкокиплячих компонентів багатокомпонентної рідкої системи було успішно вдосконалено стандартну формулу (1.10):

$$t_{\text{м сум}} = \frac{\varphi_A \cdot t_{\text{м А}} + \varphi_{(B+C)} \cdot t_{\text{м бін}} - f(t_{\text{м А}} - t_{\text{м бін}})}{100}, ^\circ\text{C}. \quad (3.11)$$

Таблиця 3.3. Результати прогнозування ТМПП багатокомпонентних сумішей за різними методиками та порівняння з довідковими даними [63, 65, 66]

Суміш (об. %)	Визначення ТМПП	ТМПП, °C		Похибка (для t у K), %	
		t _н	t _в	t _н	t _в
етанол (5 %)	за довідником	40	71	-	-
етилцелозольв (95%)	за формулою (1.10)	34,2	74,2	2	0,9
	за формулою (3.9)	29*	67	3,5	1,2
бензен (50 %)	за довідником	-8	23	-	-
хлорбензен (50 %)	за формулою (1.10)	-7,5	22	0,2	0,3
	за формулою (3.9)	-6	23	0,8	0,0
	методика Монахова [63]	-6,5	21,5	0,6	0,5
	методика Монахова модифікована	-7,5	23	0,2	0,0
ацетон (45 %)	за довідником	-11,5	9,5	-	-
толуол (55 %)	за формулою (1.10)	-14,5	12,6	1,1	1,1
	за формулою (3.9)	-15	11,6	1,3	0,7
бутилацетат (12 %)	за довідником	-9	19	-	-
ацетон (26 %)	за формулою (3.11)	-10,5	17,6	0,6	0,5
толуолу (62 %)	за формулою (3.10)	-11,9	14,6	1,1	1,5
бутилацетат (30 %)	за довідником	-3	24	-	-
ацетон (30 %)	за формулою (3.11)	-3,4	21,0	0,01	0,1
ксилол (40%)	за формулою (3.10)	-5,9	21,7	1,1	0,8

* – суміш є азеотропом: нижня ТМПП етилцелозольву 39 °C, етанолу – 11°C, для суміші – 40 °C

У той же час, багато компонентів у розчинах є частково розчинними та такими, що можуть створювати азеотропні суміші. Це призводить до зміни значень діапазону ТМПП суміші відносно відповідних значень ТМПП компонентів. Розрахунок таких сумішей є неточним, навіть із використанням коефіцієнтів активності. Тому під час розрахунків у багатьох випадках кращі результати можна отримати для сумішей, що

складаються з рідин близького хімічного походження.

Для можливості розрахунку більш широкого діапазону сумішей рідин був проведений пошук шляхів визначення ТМПП з урахуванням залежності тиску насиченої пари від температури рідини та розроблено відповідну методику. Аналіз літератури показав, що близька методика була розроблена раніше [63]: оцінка чотирьох температур пошуку ТМПП; розрахунок тиску насиченої пари компонентів із урахуванням їх відсоткового вмісту; визначення концентрації парів; визначення КМПП суміші парів у повітрі; розрахунок тиску насиченої пари на кожній КМПП; інтерполяційний розрахунок ТМПП. Розрахунок ТМПП суміші бензену (50%) з хлорбенzenом (50 %) за даною методикою дозволив отримати навіть дещо меншу похибку (табл. 3.3), ніж за апроксимаційною формулою (3.9). Але методика виявилася багатостадійною, складною з незрозумілим способом оцінки температурних діапазонів пошуку значень верхньої і нижньої ТМПП, що, у свою чергу, викликає необхідність проведення повних розрахунків для чотирьох температур. Тому було впроваджено модифіковану методику, яка цих недоліків не має та працює за схемою: визначення ТМПП у першому наближенні за формулою (3.9); розрахунок тиску насиченої пари компонентів суміші; визначення тиску насиченої пари компонентів за їх відсотковим вмістом; визначення за тиском насиченої пари концентрації компонента в пароповітряному просторі; визначення КМПП суміші парів у повітрі; розрахунок тиску насиченої пари на відповідній КМПП; порівняння тиску насиченої пари, встановленого за значенням КМПП, зі значенням, встановленим за температурою рідини, та встановлення поправки; визначення ТМПП суміші з урахуванням поправки.

Для визначення у першому наближенні ТМПП бінарних сумішей за методикою Монахова використано апроксимаційну формулу (3.9). Але вже ця формула дозволяє отримати низьку похибку для неазеотропних сумішей взаєморозчинних рідин (близьку до апроксимаційної формули (1.10) або методики розрахунку на підставі значень тиску насиченої пари), тому повторного розрахунку за повною методикою не потребує, табл. 3.3. Похибки розрахунку ТМПП неазеотропних багатокомпонентних сумішей взаєморозчинних рідин за формулою (3.9) не перевищують 1,5 % (у К); меншу похибку отримано за формулами (1.10) та (3.11). Більш простий розрахунок – за формулами (3.9) і (3.10), оскільки не потребує значень коефіцієнта f . Для суміші «етанол+ етилцелозольв»

відмічено наявність азеотропних властивостей (нижня ТМПП суміші 40 °С зросла відносно значень для етилцелозольву – 39 °С та етанолу – 11 °С; у той час як 5 % етанолу для неazeотропної суміші повинно було суттєво знизити її ТМПП, чого не спостерігається), тому розрахунок нижньої ТМПП за формулою (3.9) має більшу похибку.

Також азеотропом виявилася суміш бензену ($t_{\text{сп}}=11\text{ °C}$) з етанолом ($t_{\text{сп}}=13\text{ °C}$), оскільки вже починаючи з 60 % вмісту етанолу має $t_{\text{сп}} = -11\text{ °C}$ з мінімумом для 40 % «-13 °С». Тобто суміш поводить себе так, наче вміст бензену до 100 % зростає у 2 рази швидше, ніж фактично, а надалі поводить себе як чистий бензен. Розглянули також суміш бензену з гептанолом ($t_{\text{сп}} = 74\text{ °C}$) складу 75/25 %, яка має $t_{\text{сп}} = -1\text{ °C}$. Розрахунок за формулою (3.9) дав $t_{\text{сп}} = -0,5\text{ °C}$. Проведено розрахунок для t_{cc} (бензен має $t_{\text{cc}} = 560\text{ °C}$, гептанол – 275 °С, суміш – 413 °С), за формулою (3.9) отримано 362 °С, а за лінійною адитивністю внесків – 466 °С. Для розрахунку t_{cc} даної системи такий підхід дав значну похибку, але залишається можливість наявності азеотропних властивостей і для моменту виникнення горіння у газовій фазі, якщо це супроводжується утворенням кластерів.

Розглянули також суміш етанолу з етилацетатом ($t_{\text{сп}} = -3\text{ °C}$) складу 90/10 %, яка має $t_{\text{сп}} = 10\text{ °C}$. Розрахунок за формулою (3.9) дав $t_{\text{сп}} = 4\text{ °C}$ (тобто фактична $t_{\text{сп}}$ має позитивне відхилення від закону неazeотропності). Проведено аналогічний розрахунок для t_{cc} (етанол має $t_{\text{cc}} = 400\text{ °C}$, етилацетат – 445 °С, означена суміш – 406 °С), за формулою (3.9) отримано 403 °С, що показує працездатність методики в цілому для прогнозування усіх характерних температур сумішей.

3.1.3 Розрахунок характерних температур пожежної небезпечності сумішей горючих рідин із негорючими

В техніці частіше використовують суміші рідин, застосовують нові суміші, параметри безпеки яких ще не визначені та у довідкових джерелах не наведені. Тому питання встановлення та прогнозування їх характерних температур є актуальним. Але багато компонентів у розчинах є частково розчинними або такими, що можуть створювати азеотропні суміші, властивості яких не підкоряються адитивним законам. Розрахунок параметрів пожежної безпеки таких сумішей є дуже неточним, навіть із використанням коефіцієнтів активності. Тому кращі результати прогнозування можна

отримати для сумішей, що складаються з рідин одного гомологічного ряду, які є взаєморозчинними та не утворюють азеотропних сумішей. До того ж пара легкокиплячого компонента швидше втрачається на відкритому просторі з рідини, тому суміш поводить себе як така, що містить менше легкокиплячого компонента. Важливо відмітити, що тиск насиченої пари взаємонерозчинних або частково розчинних рідин додається, тому характерні температури такої суміші знижуються.

Означені міркування є справедливими й для випаровування сумішей горючих рідин із негорючими. Але зрозуміло, що негорючий компонент у залежності від частки переходу в парову фазу зменшує пожежну небезпеку суміші в цілому. Суміші горючих рідин із негорючими характеризуються тим, що негорючий компонент розбавляє, флегматизує горючу пароповітряну суміш. Тому за умови вимірювань $t_{сп}$ у закритому тиглі наявність негорючої пари призводить до збільшення $t_{сп}$. При цьому є важливим, яка з рідин має меншу $t_{кип}$. Так, на практиці відомі випадки запалювання негорючих рідких сумішей за умови розливу на гарячу поверхню. Таке може статися, якщо горючий компонент розчину має більшу $t_{кип}$, ніж негорючий, який швидше випаровується та втрачається з розчину. Тому суміш встигає набутися горючого складу ще до охолодження поверхні нижче за $t_{сс}$, і пара теж стає горючою (менше зафлегматизованою) та самоспалахує від гарячої поверхні.

Для врахування наявності негорючих рідин у суміші застосовують методики, які передбачають: розрахунок умовної нижньої ТМПП негорючого компонента з урахуванням флегматизуючого або інгібуючого впливу пари цієї рідини на горіння; розрахунок ТМПП шляхом визначення КМПП пари, що утворюється [63]. У розглянутій літературі розрахунок $t_{сп}$ сумішей горючих рідин із негорючими не наведений.

За проведенням аналізом [128] для оцінки характерних температур бінарних неазеотропних сумішей взаєморозчинних горючих рідин із отриманням відносної похибки розрахунку не більше 1,1 % працюють апроксимаційні формули (1.10) та (3.9) [63, 128], розділ 3.1.2. Дослідження показали [128], що ці формули можна адаптувати для розрахунку пожежної небезпеки багатоконпонентних сумішей. Методика передбачає попередній послідовний розрахунок параметрів пожежної небезпеки бінарних систем для компонентів суміші, що мають менші значення характерних температур, у вигляді формул (3.10) або (3.11).

За наявності у складі суміші негорючих компонентів, їх вплив на значення характерних температур залежить від типу розчину. В загальному випадку наявність негорючих компонентів у суміші змінює $t_{\text{кип}}$ відповідно до адитивності внесків та співвідношення $t_{\text{кип}}$ компонентів (може збільшувати або зменшувати), але збільшує значення і звужує діапазон ТМПП. Ступінь флегматизації пароповітряного простору залежить від співвідношення $t_{\text{кип}}$ горючого та негорючого компонентів суміші. Зважаючи на викладене вище, формула (3.9), з урахуванням наявності в суміші розчинної негорючої рідини, набуває вигляду:

$$T_{\text{мсум}} = \frac{T_{\text{мА}} - (T_{\text{мА}} - T_{\text{мВ}}) \sqrt[3]{\chi_{\text{В}}}}{(1 - \chi_{\text{нг}})^{K_{\text{м}}}}, \text{ К}, \quad (3.12)$$

де $\chi_{\text{гр}}$ – мольна частка горючого компонента суміші; $K_{\text{м}}$ – константа межі, для нижньої

$$\text{ТМПП } K_{\text{м}} = 0,04 \left(\frac{T_{\text{кипнг}} - 273}{T_{\text{кипгр}} - 273} \right)^{1,6}, \text{ для верхньої} - K_{\text{м}} = 0,02 \left(\frac{T_{\text{кипнг}} - 273}{T_{\text{кипгр}} - 273} \right)^{1,6}.$$

За умови розрахунку за даною формулою ТМПП або $t_{\text{сп}}$ бінарних сумішей взаєморозчинних рідин, що містять один горючий та один негорючий компонент [173], вміст речовини $\chi_{\text{В}} = 0$, тоді:

$$T_{\text{мсум}} = \frac{T_{\text{мГР}}}{\chi_{\text{гр}}^{K_{\text{м}}}}, \text{ К}, \quad (3.13a)$$

де $T_{\text{мГР}}$ – нижня, верхня ТМПП або $t_{\text{сп}}$ горючого компонента суміші, К.

У разі розрахунку в $^{\circ}\text{C}$, якщо горючий компонент має від'ємну $t_{\text{сп}}$, формула (3.13a) набуває вигляду:

$$t_{\text{спсум}} = 2t_{\text{спГР}} - \frac{t_{\text{спГР}}}{\chi_{\text{гр}}^{K_{\text{м}}}}, \text{ }^{\circ}\text{C}. \quad (3.13b)$$

Аналіз значень $t_{\text{сп}}$ водних розчинів деяких горючих рідин різних гомологічних класів у широкому діапазоні концентрацій показав необхідність уточнення методики розрахунку константи межі:

$$\text{для нижньої ТМПП (або } t_{\text{сп}}) \quad K_M = 0,04 K_\phi \left(K_T^{0,9} K_{\text{втр}} \right)^2, \quad (3.14a)$$

$$\text{для верхньої ТМПП} \quad K_M = 0,04 K_\phi \left(K_{\text{втр}} \right)^{2,45}, \quad (3.15a)$$

де K – нормувальні коефіцієнти: $K_\phi = 0,1(\phi_v - \phi_n)$ – області запалювання пари, характеризує потребу в кисні реакції горіння – чим вона більша, тим швидше горюча суміш флегматизується продуктами горіння; $K_T = T_{\text{кипгр}}/36$ – відносної $t_{\text{кип}}$ горючої рідини, у порівнянні з пентаном, як інтенсивність збагачення пароповітряної суміші парою горючої рідини на нижній ТМПП ($t_{\text{сп}}$); $K_{\text{втр}} = t_{\text{кипнг}}/t_{\text{кипгр}}$ – відносної $t_{\text{кип}}$ горючої рідини, у порівнянні з негорючою, показує збільшення або зменшення ступеня флегматизації пароповітряного простору парою негорючої рідини.

Оскільки багато рідин має від'ємні $t_{\text{сп}}$ ($^{\circ}\text{C}$), то зручно відраховувати температурний діапазон запалювання починаючи з $t_{\text{сп}}$ найбільш важкого зрідженого горючого газу. У ряду алканів це бутан, який має $t_{\text{сп}} = -69^{\circ}\text{C}$. Тоді $t_{\text{сп}}$ суміші горючої та негорючої рідин можна розрахувати за формулою:

$$t_{\text{сп сум}} = t_{\text{сп C}_4\text{H}_{10}} + \frac{t_{\text{сп гр}} - t_{\text{сп C}_4\text{H}_{10}}}{\chi_{\text{гр}}^{K_M}} = -69 + \frac{t_{\text{сп гр}} + 69}{\chi_{\text{гр}}^{K_M}}, \text{ C.} \quad (3.13в)$$

Подальший аналіз залежностей для значень $t_{\text{сп}}$ водних розчинів деяких горючих рідин різних гомологічних класів у широкому діапазоні концентрацій показав необхідність уточнення методики розрахунку константи межі:

$$\text{для нижньої ТМПП (або } t_{\text{сп}}) \quad K_M = K_\mu K_\phi (K_T^{0,9} K_{\text{втр}})^{2,3}, \quad (3.146)$$

$$\text{для верхньої ТМПП} \quad K_M = K_\mu K_\phi (K_n)^{1,5+K_{\text{гр}}}, \quad (3.156)$$

де $K_\mu = 0,01\mu(0,5n_c + n_o)/t_{\text{кипгр}}$ – нормувальний коефіцієнт полярності молекули, враховує молярну масу, $t_{\text{кип}}$, числа атомів карбону й кисню в молекулі горючої рідини.

Слід зазначити, що формули (3.12) та (3.13) не враховують можливого інгібуючого впливу, який може створювати пара деяких негорючих та важкогорючих рідин. Врахування азеотропності сумішей під час розрахунку ТМПП або $t_{\text{сп}}$ можна

зробити за співвідношенням очікуваної (розрахункової) $t_{\text{кип}}$ до визначеної за дослідом та наведеної у довідниках.

За формулами (3.13) проведено перевірку розрахунку нижньої та верхньої ТМПП сумішей з водою етилового і метилового спиртів, табл. 3.4. Залежність для водного розчину для нижньої ТМПП є близькою до залежності для $t_{\text{сп}}$, рис. 3.2.

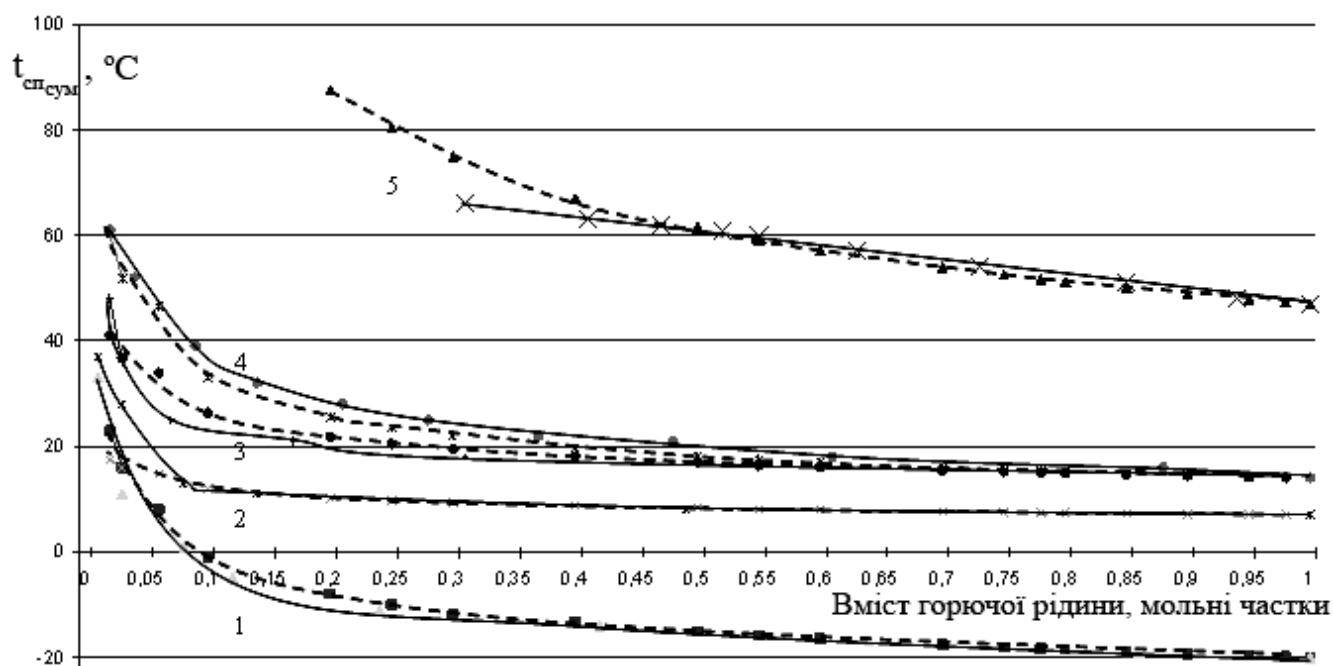


Рис. 3.2. Розраховані та дослідні [65, 66] $t_{\text{сп}}$ водних розчинів (пунктирна та суцільна лінії):
1 – ацетон; 2 – *трет*-бутиловий спирт; 3 – ізопропанол; 4 – етанол; 5 – оцтова кислота

Таблиця 3.4. Результати прогнозування ТМПП водних розчинів метанолу та етанолу*

Речовина	Вміст, % (об.)	ТМПП за розрахунком, К (°C)		ТМПП за довідником [65, 66], К	
		нижня	верхня	нижня	верхня
етанол	70	290,0	317,3	293	316
	40	299,8	322,6	298	322
	5	339,0	343,1	333	344
метанол	70	288,1	316,5	288	322
	40	301,4	323,7	303	328
	10	336,9	342,2	333	349

* – для етанолу $T_{\text{н}} = 284 \text{ К}$, $T_{\text{в}} = 314 \text{ К}$; для метанолу $T_{\text{н}} = 280 \text{ К}$, $T_{\text{в}} = 312 \text{ К}$ [65, 66].

Максимальна відносна похибка розрахунку ТМПП суміші рідини гомологічного ряду спиртів із водою складає 2 % [173]. За формулами (3.13) також проведено перевірку можливості розрахунку значень $t_{\text{сп}}$ водних розчинів рідин інших гомологічних класів (ацетон, етанол, *трет*-бутиловий спирт, ізопропанол, оцтова кислота), рис. 3.2.

Для водного розчину мурашиної кислоти (89 % об.) отримано $t_{\text{сп}} = 64,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$, за довідником [65, 66] $t_{\text{спВТ}} = 63 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{спЗТ}} = 66 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Кращу кореляцію розрахованих $t_{\text{сп}}$ з довідковими отримано для $t_{\text{сп}}$ у закритому тиглі, найбільші похибки – для малих концентрацій горючого компонента. За певного вмісту води у розчині він стає негорючим.

3.1.4 Флегматизація пароповітряного простору над поверхнею рідини негорючим компонентом суміші

У промисловості часто зберігаються, використовуються, переробляються суміші рідин, параметри пожежної небезпеки яких визначаються складом і можуть змінюватися за умов знаходження на відкритому просторі із часом. Так, на деяких виробництвах обертаються водні розчини горючих рідин (ГР) у якості охолоджуючих або змащувальних агентів, які подають за відкритих умов. Їх вихідний склад підбирають за вимогою неможливості запалювання у разі контакту з розжареною поверхнею. Однак за їх аварійного розливу на нагріту поверхню може відбуватися значна зміна параметрів пожежної небезпеки, насамперед ТМПП та $t_{\text{сп}}$, внаслідок зміни складу рідкої й парової фаз із часом, якщо інтенсивності випаровування води й горючого компонента є різними. За певного співвідношення вмісту компонентів суміш стає горючою.

Якщо $t_{\text{кип}}$ води є меншою, ніж у ГР, то за умови контакту з нагрітою поверхнею вода випаровує більш інтенсивно, що збагачує парову фазу негорючим компонентом, який флегматизує пароповітряну суміш. При цьому підпалити таку суміш неможливо або важко. Із часом флегматизуючий ефект зникає через дифузію пари води в навколишній простір, а рідка фаза вже є збагаченою залишками горючого компонента (який випаровував повільніше); нова порція пари містить вже менше негорючого компонента, що призводить до зниження $t_{\text{сп}}$ та підвищення пожежної небезпеки суміші. Якщо ж $t_{\text{кип}}$ води є більшою, ніж у ГР, то, за умови контакту такої суміші з нагрітою поверхнею, відбувається інтенсивне випаровування горючого компонента і збагачення газової фази горючою парою, а рідкої фази – негорючою складовою. Із часом $t_{\text{сп}}$ суміші збільшується аж до негорючого стану.

Для розрахунку пожежної небезпеки розчинів, за наявності негорючих рідин у суміші, є методики, які передбачають: розрахунок умовної нижньої ТМПП

негорючого компонента з урахуванням флегматизуючого або інгібуючого впливу пари цієї рідини на горіння; розрахунок ТМПП шляхом визначення КМПП пари, що утворюється [63]. В розглянутій літературі розрахунок $t_{\text{сп}}$ сумішей горючих рідин із негорючими не наведений.

Задачею дослідження є визначення впливу пари негорючого компонента розчину на звуження ТМПП та перетворення суміші на негорючу. Під час розрахунку $t_{\text{сп}}$ розчину ГР із негорючою у даній роботі враховано [173], що ступінь флегматизації пароповітряного простору залежить від ряду чинників. Тому, для розрахунку $t_{\text{сп}}$ суміші горючих рідин із негорючими введено серію нормувальних коефіцієнтів, розділ 3.1.2. Якщо технічна рідина є багатокомпонентною системою, то $t_{\text{сп}}$ горючої складової можна розрахувати за запропонованою у даній роботі методикою [128], що передбачає послідовний розрахунок $t_{\text{сп}}$ бінарних горючих систем компонентів, формули (3.10) або (3.11). Менша похибка розрахунку спостерігається для $t_{\text{сп}}$ у закритому тиглі, найбільша – для малих концентрацій горючої речовини.

Ефект негорючості можна встановити шляхом апроксимації дослідних залежностей для зміни ТМПП водних розчинів горючих водорозчинних рідин із визначенням точки їх перетину. За даними табл. 3.4 побудовано відповідні залежності для дослідних значень та проведених розрахунків за формулою (3.13в), рис. 3.3. Експоненційні залежності для нижньої та верхньої ТМПП водних розчинів етанолу щодо його вмісту в розчині, який забезпечує ці ТМПП, апроксимовано рівняннями: $\varphi_{\text{ГР(н)}} = 172,49e^{-0,005t}$ та $\varphi_{\text{ГР(в)}} = 6446,1e^{-0,01t}$. Тобто ці формули для відомих значень ТМПП дають відповідний вміст етанолу у водному розчині. Є можливим і зворотне користування даними формулами: якщо підставити $\varphi_{\text{ГР(н)}}$ та $\varphi_{\text{ГР(в)}}$ як 100 % (ГР без негорючого компонента), то можна визначити стандартні значення ТМПП етанолу $t_{\text{н}} = 10,95$ °C та $t_{\text{в}} = 41,65$ °C (за довідником 11 та 41 °C [65, 66]). Існує такий залишковий вміст етанолу у водному розчині, за якого за однакової температури забезпечується $\varphi_{\text{ГРн}} = \varphi_{\text{ГРв}}$. Ця рівновага й відповідає останній горючій пропорції, за якої суміш ще горить. Для цієї рівноваги існує математичне розв'язання для температури такого розчину, яка є необхідною для утворення горючої пари (отримано 72,4 °C за вмісту етанолу 4,62 %). За меншого вмісту етанолу у водному розчині горіння пари не може виникнути за будь-якої температури.

Але такий шлях визначення негорючості є багатостадійним, складним та неточним. Крім того, апроксимаційні залежності, побудовані для нижньої та верхньої ТМПП, не завжди перетинаються. Тому надалі розглянуто інші шляхи для вирішення означеної задачі.

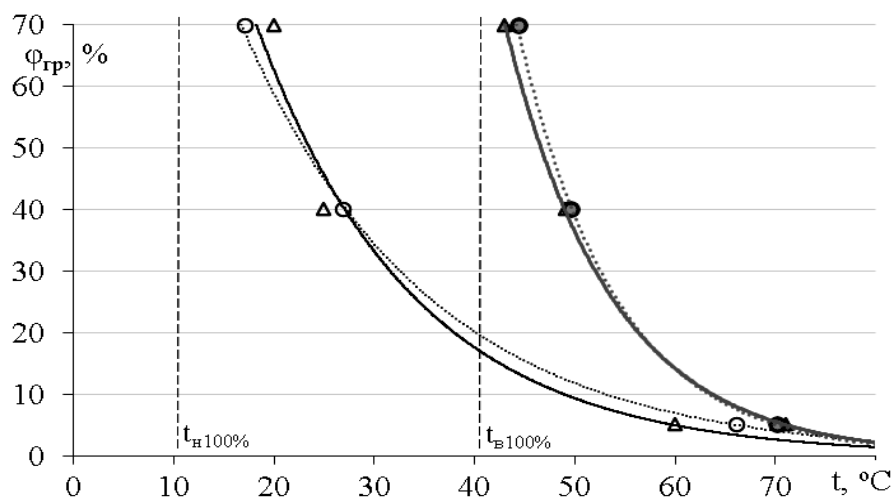


Рис. 3.3. Вміст етанолу у водних розчинах, який надає певне звуження та зростання ТМПП:

○, Δ – розраховані та довідкові значення t_H ; ●▲ – розраховані та довідкові значення t_B ;
 ●●●, — – графічна апроксимація розрахованих та довідкових значень ТМПП

У даній роботі розроблено розрахунковий критерій негорючості (припинення ефекту можливості спалаху пари рідини над її поверхнею) розбавлених розчинів: спалах є неможливим за такої концентрації ГР у суміші з негорючою, за якої розрахована $t_{сп}$ для відкритого тиглю наближається до розрахованої верхньої ТМПП суміші в межах не більше 5 % абсолютної різниці у К. У табл. 3.5. наведено порівняння розрахованого ефекту припинення горіння розбавлених розчинів ГР (ацетон, метанол, етанол, оцтова кислота) водою та відповідних довідкових даних [65, 66].

Таблиця 3.5. Порівняння з довідковими даними визначеного ефекту припинення горіння за умови розбавлення горючої рідини водою

Рідина	Мольні відсотки вмісту ГР у воді, за яких не можливий спалах, %	
	За розрахунком	За довідником [65, 66]
Ацетон	0,8	1,0
Метанол	3,7	2,9
Оцтова кислота	22	27
Етанол	1,9	1,2

Запропонований критерій можна сформулювати як температурний критерій флегматизації пароповітряного простору над розведеними водними розчинами $K_{фл}$,

який враховує факт, що $t_{\text{сп}}$ з розведенням збільшується, а верхня ТМПП, яка відповідає верхній КМПП, змінюється не так інтенсивно. За певного вмісту негорючого компонента в розчині досягається умова, коли нижня та верхня КМПП стають рівними. Спалах пари за відповідного співвідношення горючого та негорючого компонентів у повітряній суміші стає неможливим. При цьому відхилення розрахованої $t_{\text{сп}}$ суміші за формулою (3.13) від її верхньої ТМПП не перевищує 5 %. Тоді критерій флегматизації можна записати у вигляді:

$$K_{\text{фл}} = (T_{\text{в}}/T_{\text{сп}} - 1) < 0,05. \quad (3.16)$$

Відповідно до проведених розрахунків у табл. 3.6 наведено порівняння умови негорючості розбавлених водних розчинів із довідковими даними [65, 66] для розрахункових мольних часток горючої рідини. Також у табл. 3.6 наведено розраховані (за відомими методиками [63, 101]) або довідкові значення [65, 66] флегматизуючої та стехіометричної концентрацій, КМПП та $t_{\text{кип}}$ для горючих рідин, водні розчини яких розглядаються.

Можна говорити про наявність певної температурної точки флегматизації для розчину горючої й негорючої рідин: існує така температура суміші, за якої концентрація пари негорючого компонента розчину досягне флегматизуючого значення ($t_{\text{кип}}$ за збільшення вмісту води у суміші з горючою рідиною, яка має меншу $t_{\text{кип}}$, зростає повільніше за $t_{\text{сп}}$, але $t_{\text{сп}}$ залишається меншою). Температурну точку флегматизації визначено для найбільш розбавленого розчину горючої рідини водою, насичена пара якого ще здатна до запалювання, а $t_{\text{н}} = t_{\text{в}}$. Більш розбавлені розчини за будь-якої температури не утворюють пару, здатну до запалювання. У табл. 3.6 наведена температурна точка флегматизації для найменшої концентрації води у розчині, за якої він стає негорючим, за трьома альтернативними принципами визначення: 1) екстраполяція довідкових даних; 2) за критерієм $K_{\text{фл}}$ (3.16); 3) за температурою води, за якої над її поверхнею створюється флегматизуюча концентрація для стехіометричної концентрації пари горючої рідини. Для висококиплячих рідин ця точка була визначена як температура, за якої концентрація насиченої пари води досягає флегматизуючого значення і яка є останньою температурою, близько до якої пара розбавленого розчину

здатна до спалаху. Для цього можна скористатися табличними залежностями тиску насиченої пари води над водним розчином висококиплячої горючої рідини для визначення температури розчину, за якої для даної мольної частки горючої рідини концентрація пари є стехіометричною, а води – флегматизуючою.

Таблиця 3.6. Порівняння з довідковими даними очікуваного ефекту припинення горіння за розведення горючої рідини водою

Горюча рідина	Температурна точка флегматизації, °С			t _{кип} , °С	Концентрація, %			Мольна частка горючого у водному розчині, за якої суміш стає негорючою	
	за t _н = t _b , °С	за критерієм К _{фл}	парою Н ₂ О суміші		флегматизуюча пара Н ₂ О	стехіометрична	КМПП		
								розрахункова	довідкова [66]
ацетон	59*	95	78,8**	56,5	39,7	5	2,7–13	0,008	0,01*
метанол	80*	79	76,8**	64,5	38,7	12,3	7–36	0,037	0,029*
оцтова кислота	83*	84	81,7***	118	31,7	9,5	4–20	0,14 0,2***	0,27 0,11*
етанол	72,4*	54	71,4**	78	36,0	6,5	3,6–18	0,019	0,012*

* – екстрапольовано за довідковими даними для ТМПП розбавлених водних розчинів;

** – за температурою розчину легкокиплячої горючої рідини, коли концентрація пари води є флегматизуючою (з урахуванням флегматизуючого ефекту надлишку пари горючої рідини);

*** – за табличною залежністю тиску насиченої пари води над водним розчином висококиплячої горючої рідини; температура розчину, за якої за даної мольної частки горючої рідини концентрація її пари є стехіометричною, а води – флегматизуючою.

Для рідин із $t_{\text{кип}}$, значно меншою за $t_{\text{кип}}$, води такий ефект флегматизації оцінити важко, оскільки за $t_{\text{кип}}$ горючого компонента насичена пара навіть чистої води не утворює флегматизуючої концентрації, бо необхідно знати $t_{\text{кип}}$ розчину за даного вмісту негорючого компонента. Тому приймаємо, що за малих мольних часток водорозчинної горючої рідини концентрацію пари води можна вважати такою самою, як і над водою без домішок. Остання горюча концентрація пари суміші рідин, за якої нижня та верхня КМПП стають рівними, за принципом утворення є нижньою КМПП (як відсутність надлишку горючої речовини), а за значенням – близькою до стехіометричної концентрації. Над водою без домішок за температури 70 °С концентрація насиченої пари становить 30,7 %, 75 °С – 37,8 %, 80 °С – 46,4 % [65, 66], що охоплює діапазон флегматизуючого значення концентрації пари води для відомих органічних рідин: для ацетону – 39,7 %, метанолу – 38,7 %, оцтової кислоти – 31,7 %, етанолу – 36,0 %. Тому для ацетону температурна точка флегматизації буде у діапазоні 75–80 °С, за

інтерполяцією – 78,8 °C; для метанолу 75–80 °C, за інтерполяцією – 76,8 °C; для етанолу 70–75 °C, за інтерполяцією – 71,4 °C. Температура кипіння оцтової кислоти є більшою за $t_{\text{кип}}$ води, тому необхідно користуватися табличними залежностями: стехіометрична концентрація пари оцтової кислоти з мольною часткою 0,27 (для неазеотропного розчину – на підставі тиску пари над індивідуальною рідиною 35 кПа, $35 \cdot 0,27 = 9,5$ кПа), що відповідає температурі 81,7 °C; за цієї температури вода за часткою 0,27 утворює концентрацію пари 36 %, що достатньо для флегматизації пари оцтової кислоти.

Остання температура, за якої спостерігається горіння пари над поверхнею розбавленої горючої рідини, формує стехіометричну концентрацію пари. Тоді відповідну температуру рідини можна назвати стехіометричною – за якої утворюються найбільш небезпечні умови для зберігання рідини або суміші рідин даного складу.

Вирішення означених питань може допомогти не лише підтримувати технологічну безпеку виробництва, а також надати відповідь на питання – до якого вмісту необхідно розбавляти дану горючу водорозчинну рідину для гасіння її пожежі. Водночас буде надано відповідь на питання – а чи вистачить місця у резервуарі, щоб вмістити відповідну кількість води.

3.1.5 Розробка способів розрахунку умов флегматизації горючих систем кисневмісними сумішами

Ефект флегматизації пароповітряного простору над поверхнею рідини може виникати як у процесі випаровування розчину горючої рідини у негорючій, так і за навмисного додавання негорючого компонента в газовий простір. За подавання негорючого газу в горючу повітряну суміш водночас знижуються концентрації і горючої речовини, і кисню. Тому вогнегасні засоби, що розріджують, характеризуються високою ефективністю гасіння та запобігання пожежам. Їх використання в деяких державах займає перше місце у системі пожежної охорони, зважаючи не те, що вони можуть тривалий час працювати в автоматичному режимі. На Україні таке пожежогасіння використовують на об'єктах, де інші вогнегасні засоби будуть псувати певні речовини та матеріали, або для захисту технологічних процесів незначного об'єму. Гальмують більш широке впровадження цих засобів значні первинні капіталовкладення та досить дорогий сам процес гасіння.

Флегматизація горючої повітряної системи – це її перетворення на негорючу шляхом введення певної кількості інертного розріджувача. Основним ефектом процесу розбавлення є зменшення концентрацій горючої речовини або окисника, залежно від того, в яку суміш вводять розріджувач. Додатковим ефектом введення теплових або хімічно-активних розріджувачів є охолодження зони горіння за рахунок теплоємності цих газів.

На практиці виникає потреба у використанні розріджувачів з вмістом залишкового кисню. Це можуть бути і продукти горіння із залишковим киснем, і неповністю розподілене на складові повітря. Виявляється, що дешевше використовувати флегматизатор, який містить певну кількість кисню, ніж чистий негорючий газ без домішок окисника. Виготовлення таких сумішей досягається більш простими технологіями. Так, азот із вмістом основної речовини 99,9 % отримують за кріогенної технології, що визначає велику собівартість. Дешевше, за умови можливості досягнення заданої глибини розподілу повітря, працюють адсорбційні та мембранні технології.

В якості прикладу повномасштабного використання флегматизації на виробництві можна назвати «сухе гасіння» металургійного коксу. Приблизний склад циркулюючого охолоджуючого газу є наступним: CO_2 – 5 %, CO – 18 %, H_2 – 10 %, O_2 – 0,4 %, N_2 – 66,6 %. У цій атмосфері не відбувається активне окиснення твердого вуглецевого залишку процесу коксування, а температура продукту зменшується за рахунок контакту з цим теплоносієм. При остиганні коксу до критичної температури він перестає реагувати з компонентами системи.

Суміші на основі негорючих газів, які містять певну кількість кисню та горючих компонентів, потребують збільшення подачі для досягнення умови флегматизації. Тобто флегматизуюча концентрація для запобігання горінню (в тому числі – гетерогенного горіння розжареного коксу), внаслідок використання технічних сумішей, зростає. Базовий підхід до вирішення задачі прогнозування ефективності флегматизації горючих систем сумішами на основі негорючих газів із вмістом кисню викладено у роботі [174], у якій цю задачу вирішено відносно вмісту в суміші негорючого газу.

Завданням даного етапу дослідження є пошук шляхів прогнозування ефективності флегматизації горючих систем сумішами на основі негорючих газів із вмістом кисню з використанням інших підходів відносно досліджених. Це дозволить

розв'язувати практичні задачі за різних вихідних даних, а також поглибить розуміння процесу флегматизації газового середовища технічними сумішами негорючих газів.

Порівняльну оцінку прогнозу ефективності флегматизації чистим та технічним азотом за різними підходами проведено на прикладі горючої системи «C₄H₉ON (морфолін) 3,3 % і C₂H₆O (етанол) 96,7 %». Усереднена хімічна формула даної суміші – C_{2,07}H_{6,07}ON_{0,033}. Розрахунок флегматизуючої концентрації за стандартною методикою [63, 64] для такої суміші, за умови використання чистого азоту, становить 45,4 % (за інкрементами внеску атомів відповідно до усередненої формули горючої речовини), а мінімальний вибухонебезпечний вміст кисню – 11,29 %.

Для прогнозу ефективності флегматизації даної горючої суміші «морфолін + етанол» технічним азотом, що містить 4 % кисню, розглянуто додатково три розрахункових підходи, тому загалом існує чотири напрями [8]: 1) за механізмом розбавлення повітряного простору технічним азотом; 2) за механізмом досягнення у повітряному просторі мінімального вибухонебезпечного вмісту кисню; 3) за вмістом кисню у суміші, виходячи з матеріального балансу на критичній межі підтримання горіння під час флегматизації; 4) за вмістом негорючого газу в суміші, виходячи з матеріального балансу на критичній межі підтримання горіння в процесі флегматизації.

Напрямок 1. Оскільки технічна суміш має нестачу в складі негорючого газу (у даному випадку – азоту), то за її подавання у флегматизуючій концентрації утвориться лише певна частка від неї пропорційно вмісту негорючого газу в суміші. Тобто необхідно подати дещо більше суміші, щоб утворити 100 % від флегматизуючої концентрації:

$$\varphi_{\text{фл} \varphi_{\text{нг}}} = 100 \frac{\varphi_{\text{фл}}}{\varphi_{\text{нг}}}, \% \quad (3.17)$$

де $\varphi_{\text{фл} \varphi_{\text{нг}}}$ – флегматизуюча концентрація, перерахована на фактичний вміст негорючого газу в технічній суміші $\varphi_{\text{нг}}$, %; $\varphi_{\text{фл}}$ – флегматизуюча концентрація для даного негорючого газу, %; $\varphi_{\text{нг}}$ – фактична концентрація негорючого газу в технічній суміші, %.

Отримане за формулою (3.17) значення флегматизуючої концентрації (для випадку, що розраховується, дорівнює 47,24 %, не враховує збагачення повітряного

простору киснем, який міститься у флегматизуючій суміші. Для флегматизації цього додаткового кисню необхідна додаткова подача флегматизуючої суміші. Ця додаткова технічна суміш теж містить кисень, який необхідно зафлегматизувати. Максимальна кількість кисню, що додатково надходить, за умови повного заповнення об'єму, який захищається, дорівнює вмісту кисню у негорючій суміші. Для випадку, що розраховується, це 4 %. Для розбавлення 1 % кисню у складі повітря необхідно

подати $\Delta\varphi_{\text{флO}_2}^{1\%} = \frac{\varphi_{\text{фл}\varphi_{\text{нг}}}}{21}$ даної флегматизуючої суміші (за поточним розрахунком – 2,25 %). Або на повну кількість додаткового кисню:

$$\Delta\varphi_{\text{флO}_2} = \frac{\varphi_{\text{фл}\varphi_{\text{нг}}}}{21} \cdot \varphi_{\text{O}_2}, \%; \quad (3.18)$$

де $\Delta\varphi_{\text{флO}_2}$ – додаткова флегматизуюча концентрація для компенсації надходження кисню разом із технічною сумішшю, %; φ_{O_2} – фактична концентрація кисню у складі флегматизуючої суміші, %.

За поточним розрахунком для флегматизації 4 % кисню технічної суміші витрату подачі цієї суміші необхідно збільшити на 9 %.

Таким чином, максимальна концентрація негорючої суміші для флегматизації повітряного простору становить:

$$\varphi_{\text{фл сум}} = \varphi_{\text{фл}\varphi_{\text{нг}}} + \frac{\varphi_{\text{фл}\varphi_{\text{нг}}}}{21} \cdot \varphi_{\text{O}_2}, \%; \quad (3.19)$$

де $\varphi_{\text{фл сум}}$ – повна флегматизуюча концентрація для кисневмісного розріджувача, %.

З урахуванням (3.17) загальна формула перерахунку флегматизуючої концентрації чистого негорючого газу на вміст у ньому кисню набуває вигляду:

$$\varphi_{\text{фл сум}} = 100 \frac{\varphi_{\text{фл}}}{\varphi_{\text{нг}}} \left(1 + \frac{\varphi_{\text{O}_2}}{21} \right) = 4,76 \frac{\varphi_{\text{фл}}}{\varphi_{\text{нг}}} (21 + \varphi_{\text{O}_2}), \%. \quad (3.20)$$

Отже, якщо розріджувач містить кисень, це збільшує потребу в подаванні

флегматизатора пропорційно до зменшення вмісту негорючого газу та збільшення вмісту кисню у технічній суміші.

За формулою (3.20) для випадку, що розраховується (запобігання горінню суміші «етанол +морфолін» флегматизатором складу $N_2 - 96 \%$ та $O_2 - 4 \%$), отримано значення флегматизуючої концентрації $56,2 \%$.

Напрямок 2. В попередньому розрахунку визначено флегматизуючу концентрацію технічної суміші, вміст у якій негорючого газу є меншим за 100% , див. формулу (3.17). Ця суміш містить флегматизуючу концентрацію негорючого газу для повітря та супутній кисень (для випадку, що розглядається, це $45,35 \%$ та $1,89 \%$). Подача кисневмісної технічної суміші все ж таки зменшує концентрацію кисню у повітрі на $\Delta\varphi_{O_2}$ до мінімального вибухонебезпечного вмісту. Тоді можна визначити необхідну кількість технічної суміші для флегматизації кисню, що міститься в її складі:

$$\Delta\varphi_{\varphi_{L_{O_2}}} = \frac{\varphi_{\varphi_{L_{\varphi_{NG}}}}}{21 - \varphi_{\text{МВВК}}} \cdot \varphi_{O_{2\text{дод}}} = \frac{\varphi_{\varphi_{L_{\varphi_{NG}}}}}{\Delta\varphi_{O_2}} \cdot \varphi_{O_{2\text{дод}}}, \quad (3.21)$$

де $\varphi_{\varphi_{L_{O_{2\text{дод}}}}}$ – фактична концентрація додаткового кисню у повітрі, за умови подачі флегматизуючої, $\%$, $\Delta\varphi_{\varphi_{L_{O_2}}} = \varphi_{\varphi_{L_{\varphi_{NG}}}} - \varphi_{\varphi_{L}}$; $\varphi_{\text{МВВК}}$ – мінімальний вибухонебезпечний вміст кисню, $\%$; $\Delta\varphi_{O_2}$ – необхідне зменшення концентрації кисню у повітрі для досягнення мінімального вибухонебезпечного вмісту, $\%$.

Флегматизуючу концентрацію для технічної суміші можна визначити як суму флегматизуючої концентрації негорючого газу і додаткової кількості технічної суміші:

$$\varphi_{\varphi_{L\text{сум}}} = \varphi_{\varphi_{L_{\varphi_{NG}}}} + \frac{\varphi_{\varphi_{L_{\varphi_{NG}}}}}{21 - \varphi_{\text{МВВК}}} \cdot \varphi_{O_{2\text{дод}}}, \quad \%, \quad (3.22a)$$

або

$$\varphi_{\varphi_{L\text{сум}}} = 100 \frac{\varphi_{\varphi_{L}}}{\varphi_{\varphi_{L_{\varphi_{NG}}}}} \left(\frac{\Delta\varphi_{O_2} + \varphi_{O_{2\text{дод}}}}{\Delta\varphi_{O_2}} \right), \quad \%. \quad (3.22b)$$

Отже, якщо розріджувач містить кисень, це збільшує потребу в подаванні такого флегматизатора пропорційно до зменшення вмісту негорючого газу та збільшення у ній вмісту кисню.

За формулами (3.22) для випадку, що розраховується (запобігання горінню суміші «етанол +морфолін» флегматизатором складу $N_2 - 96 \%$ та $O_2 - 4 \%$), отримано значення флегматизуючої концентрації $56,4 \%$.

Напрямок 3. Приймаємо, що суміш повітря і негорючого газу на межі флегматизації складає 100% системи, що розглядається, а негорючий газ при цьому містить кисень:

$$r_{\pi} (0,79 + 0,21) + r_{\text{фл}} ((1 - \alpha_{O_2}) + \alpha_{O_2}) = 1, \quad (3.23)$$

де $r_{\pi} = (1 - r_{\text{фл}})$ – об’ємна частка повітря у складі розріджувача за умови його подачі в об’єм, який необхідно захистити; $r_{\text{фл}}$ – об’ємна частка розріджувача для флегматизації даної горючої речовини; $0,79, 0,21$ – об’ємні частки у повітрі азоту та кисню; $(1 - \alpha_{O_2})$ – об’ємна частка негорючого газу в технічній суміші; α_{O_2} – об’ємна частка кисню в технічній суміші.

Формулу (3.23) можна представити з точки зору вмісту в загальній суміші кисню та негорючих газів:

$$r_{O_2} + r_{N_2} = (r_{\pi} \cdot 0,21 + r_{\text{фл}} \alpha_{O_2}) + (r_{\pi} \cdot 0,21 + r_{\text{фл}} (1 - \alpha_{O_2})) = 1, \quad (3.24)$$

де r_{O_2} – об’ємна частка кисню на нижній КМПП, за умови флегматизації; r_{N_2} – об’ємна частка негорючого газу на нижній КМПП, у разі створення умови флегматизації.

На нижній КМПП даної горючої речовини, у разі створення умови флегматизації, існує фіксоване співвідношення між вмістом у суміші кисню та негорючих газів:

$$K = \frac{r_{O_2}}{r_{N_2}} = \frac{r_{\pi} \cdot 0,21 + r_{\text{фл}} \alpha_{O_2}}{r_{\pi} \cdot 0,21 + r_{\text{фл}} (1 - \alpha_{O_2})}. \quad (3.25)$$

Підставляючи $r_{\pi} = (1 - r_{\text{фл}})$ у вираз (3.25) і вирішуючи його відносно $r_{\text{фл}}$, отримано вираз із урахуванням необхідної флегматизуючої частки негорючого газу в разі відсутності у технічній суміші кисню:

$$r_{\text{фл}} = \frac{0,21 - K \cdot 0,79}{(0,21 - \alpha_{O_2})(K + 1)} = \frac{0,21}{0,21 - \alpha_{O_2}} \cdot \frac{0,21 - K \cdot 0,79}{0,21(K + 1)}. \quad (3.26)$$

Таким чином, формула розрахунку умови флегматизації технічною сумішшю набуває вигляду:

$$r_{\text{фл}} = \frac{0,21}{0,21 - \alpha_{\text{O}_2}} \cdot r_{\text{фл}_{\alpha_{\text{O}_2}=0}} \quad (3.27a)$$

або

$$\varphi_{\text{фл}} = \frac{0,21}{0,21 - \alpha_{\text{O}_2}} \cdot \varphi_{\text{фл}_{\alpha_{\text{O}_2}=0}}, \%; \quad (3.27б)$$

де $r_{\text{фл}_{\text{O}_2}} = \frac{0,21 - K \cdot 0,79}{0,21(K+1)}$ – об’ємна частка негорючого газу за флегматизуючої концентрації для умови відсутності кисню у технічній суміші, $\alpha_{\text{O}_2} = 0$; $\varphi_{\text{фл}}$ – флегматизуюча концентрація технічної суміші, що містить кисень, %; $\varphi_{\text{фл}_{\alpha_{\text{O}_2}=0}}$ – флегматизуюча концентрація негорючого газу без вмісту домішок, %.

Отже, якщо технічна суміш містить кисень, це збільшує потребу в її подачі на частку, пропорційну вмісту кисню. За формулами (3.27) для випадку, що розраховується, отримано значення флегматизуючої концентрації – 56,02 %.

Напрямок «4» реалізовано у роботі [174], попередню задачу вирішено відносно вмісту в суміші негорючого газу:

$$\varphi_{\text{фл}} = \frac{100 - 79}{\varphi_{\text{нг}} - 79} \cdot \varphi_{\text{фл}_{\alpha_{\text{O}_2}=0}} = \frac{21}{\varphi_{\text{нг}} - 79} \cdot \varphi_{\text{фл}_{\alpha_{\text{O}_2}=0}}, \%; \quad (3.28)$$

де 21 та 79 – вміст у повітрі кисню та азоту, %.

Отже, якщо технічна суміш містить кисень, це збільшує потребу в витраті на її гасіння на частку, пропорційну нестачі негорючого газу, до 100 % у цій суміші. За формулою (3.27) для випадку, що розраховується, флегматизуюча концентрація – 56,02 %.

Таким чином, усі чотири розроблені підходи до опису умови флегматизації негорючим газом, що містить залишковий кисень, дали близькі значення стосовно розрахованої ситуації. З точки зору теорій гасіння або запобігання горінню певної горючої речовини розроблені формули можна описати наступним чином. Подавання у повітряний простір негорючого газу із вмістом кисню потребує додаткової кількості

цієї суміші на частку, пропорційну нестачі негорючого газу до індивідуального стану, тобто – на частку вмісту кисню. Іншими словами, негорюча суміш, крім флегматизації повітряного простору для певної горючої речовини, повинна зафлегматизувати окремо кисень, який міститься в її складі. З точки зору кластерної теорії флегматизуюча концентрація негорючого газу перешкоджає кооперативному процесу утворення надмолекулярних структур на стадії ініціювання полум'яного горіння.

3.2 Дослідження взаємозв'язку параметрів виникнення горіння

3.2.1 Дослідження умов вимушеного запалювання

3.2.1.1 Дослідження залежності мінімальної енергії запалювання від температури

Одним із важливих показників можливості виникнення горіння горючих систем є достатність енергії джерела запалювання $E_{\text{ДЗ}}$ відносно мінімальної енергії запалювання E_{min} . Тобто для запалювання $E_{\text{ДЗ}}$ має бути більшою. E_{min} встановлюють для стехіометричної повітряної суміші, за інших концентрацій горючої речовини – енергія для запалювання потрібна більша. У той же час, за збільшених температур горючої системи енергія для запалювання потрібна вже менша. За певної температури горючої системи досягається достатня умова для самоспалахування і ДЗ для виникнення горіння вже не потрібно.

У довідниках E_{min} частіше наведена лише для стандартних умов [66, 82]. Тобто довідкові дані не завжди відображають реальну пожежну небезпеку горючої речовини за фактичних температурних умов та наявності джерела запалювання певної потужності. Відповідно актуальним питанням є розробка розрахункових залежностей, які пов'язують фактичну енергію запалювання з E_{min} , температурою середовища та значенням фактичної концентрації.

Через незначний вміст горючої речовини у стехіометричній суміші з повітрям, питому кількість тепла, що необхідна для нагріву горючої суміші від початкової температури до t_{cc} , розраховують як тепло, що витрачається на відповідний нагрів чистого повітря $q_{\text{Гс}} = q_{\text{пов}}$. Для цього користуються табличними даними [55], що

визначають залежність об'ємної теплоємності вологого повітря та тепла, що витрачається на нагрів 1 м^3 повітря від 293 К до t_{cc} .

Для перерахунку E_{min} , визначених для нормальних умов, на фактичну E_{min} для даних умов – нами, на підставі обробки експериментальних та довідкових даних, була отримана наступна залежність [52]:

$$E_{\text{min}} = E_{\text{min}}^{\circ} \left(1 - \frac{T_{\text{поч}} - 273}{T_{\text{cc}} - 273} \right), \text{ мДж}, \quad (3.29)$$

де E_{min} , E_{min}° – мінімальна енергія запалювання горючої речовини за даної температури та за нормальних умов, мДж; $T_{\text{поч}}$ – фактична температура навколишнього середовища, для якої визначається E_{min} , К; T_{cc} – температура самоспалахування даної горючої речовини, К. Похибка розрахунку за формулою (3.29) не перевищує 3 % за $R = 0,999$.

Але, як показав проведений аналіз, наведені розрахункові методики визначення E_{min} мають ряд недоліків: для формули (1.5) – велика похибка розрахунку $>21,7 \%$, відсутність для багатьох речовин значень нормальної швидкості поширення полум'я, розрахунок лише для стандартних умов; для формули (1.6) – похибка розрахунку до 30 %, відсутність для багатьох речовин значень критичного зазору $d_{\text{кр}}$, наявність дискретності табличних значень залежності $c_{\text{рпов}}''(T)$ та наявність даних лише для температур, більших за 293 К ; для формули (3.29) – необхідність користуватись довідковими даними для встановлення E_{min} за нормальних умов.

Для вдосконалення можна обрати формулу (1.6), оскільки вона дозволяє отримати у ряді випадків меншу похибку та спирається на фізико-хімічні параметри даної горючої системи. Для приведення залежності $E_{\text{min}}(d_{\text{кр}}, T)$ до універсального виду було проведено обробку табличних даних, наведених у літературі [55, 65, 66]. На нагрів повітря до t_{cc} витрачається тепло $q_{\text{пов}}$:

$$q_{\text{пов}} = \int_{t_{\text{поч}}}^{t_{\text{cc}}} c_{\text{рпов}}'' dt, \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3}, \quad (3.30)$$

де $c_{\text{рпов}}''$ – ізобарна питома об'ємна теплоємність повітря, $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$.

Графічне зображення залежності $c_{p_{\text{пов}}}''(T)$ наведено на рис. 3.4. Математична обробка цих даних дозволила отримати апроксимаційну залежність для об'ємної теплоємності вологого повітря від температури:

$$c_{p_{\text{пов}}}'' = 173771 \cdot T^{-0,88}, \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}. \quad (3.31)$$

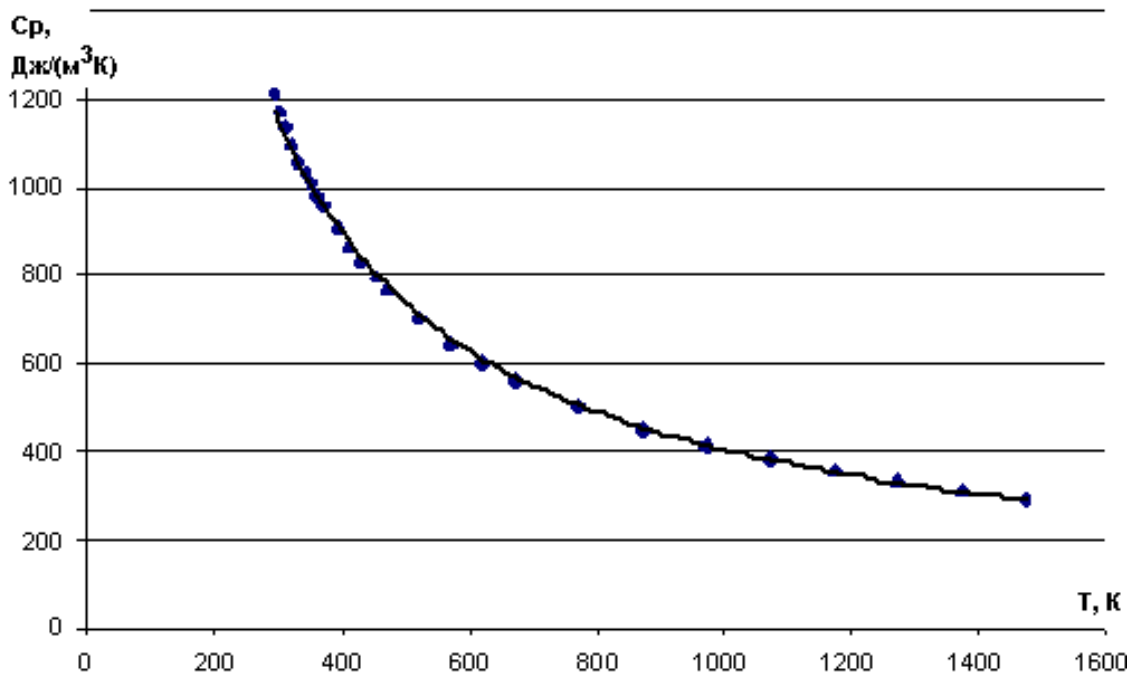


Рис. 3.4. Залежність об'ємної теплоємності вологого повітря від температури

Тоді рівняння (3.30), з урахуванням (3.31), набуває вигляду:

$$q_{\text{пов}} = \int_{T_{\text{поч}}}^{T_{\text{сс}}} c_{p_{\text{пов}}}'' dT = 1,45 \cdot 10^6 (T_{\text{сс}}^{0,12} - T_{\text{поч}}^{0,12}), \text{ Дж} \cdot \text{м}^3; \quad (3.32)$$

або у загальній формі для розрахунку E_{min} :

$$E_{\text{min}} = \frac{\pi}{6} d_{\text{кр}}^3 \cdot 1,45 \cdot 10^6 (T_{\text{сс}}^{0,12} - T_{\text{поч}}^{0,12}), \text{ Дж}. \quad (3.33)$$

Похибка розрахунку E_{min} за стандартних умов за формулою (3.33) є дещо меншою (1,8–27 %), ніж за формулою (1.6), оскільки дозволяє враховувати будь-яку початкову та кінцеву температуру нагріву. Тим не менш, досить значні похибки для деяких випадків говорять про неповноту моделі.

Зважаючи на викладене вище та необхідність створення можливості визначення $E_{\min}$ для даних умов та відсутності даних для $E_{\min}$ за нормальних умов, було проведено експериментальне дослідження залежності $E_{\min}$ від температури початкової горючої суміші. З метою встановлення впливу температури на можливість виникнення горіння в результаті дії ДЗ, були проведені досліди по запалюванню горючих пароповітряних сумішей іскровим розрядом енергоємністю 0,7 та 1,0 мДж за температур 288 і 298 К та стандартного атмосферного тиску.

Експеримент був проведений за такою методикою: у горизонтальну вибухову трубу довжиною 1,2 м було розташовано розраховану кількість досліджуваної горючої рідини за значенням стехіометричної концентрації для створення в реакційному об'ємі найбільш вибухонебезпечних умов. Контроль повноти випаровування здійснювався візуально; рівномірність розтікання, випаровування та створення пароповітряної суміші було прискорено провертанням вибухової труби та магнітними мішалками. Після кожного досліду є необхідним продування труби повітрям для видалення продуктів горіння, залишків горючої речовини й утворення чистого повітряного середовища.

Досліджено дію електричних іскор енергоємністю 0,7 та 1 мДж на горючу суміш за різних концентрацій горючої речовини, температур 15 і 25 °С та стандартного атмосферного тиску. Вмикання електричного розрядника на 1,5 с дозволяло утворити близько 100 одиничних розрядів. Цього достатньо для визначення спроможності даного електричного розряду до запалювання. За визначенням, під мінімальною енергією запалювання $E_{\min}$ газу, пари або аерозолі даної речовини в повітрі розуміють найменшу енергію конденсатора, при розряді якого через повітряний проміжок виникає іскра, що запалює стехіометричну суміш даної речовини і повітря з імовірністю 0,01 [55].

Досліджено можливість запалювання пентану, гексану, циклогексану, ізопропілового спирту, ацетону. Усі досліджувані речовини за значенням $t_{\text{сп}}$ відносяться до класу постійно небезпечних легкозаймистих рідин, табл. 3.4. За температури 298 К запалювання сталося для усіх досліджуваних речовин та енергій розряду, за температури 288 К – в умовах досліду запалювання відбулося лише під час випробувань пентану. Зважаючи на те, що за реальних умов запалювання (наявність дифузійних ускладнень у готовій горючій суміші) – згоряння багатих сумішей відбувається легше, проводилися

додаткові досліді за збільшених концентрацій від стехіометричної. Запалювання пентану за температури 288 К відбулося лише для багатой суміші – 3,8 % (розрахункова стехіометрична концентрація пентану $\varphi_{\text{смк}} = 2,6 \%$). Можна прийняти, що в умовах досліді E_{min} для пентану за температури 288 К склала 0,7 мДж. Оскільки за температури 288 К для інших досліджуваних речовин не вдалося встановити E_{min} , було проведено апроксимацію отриманої залежності звуження КМПП. Виходячи з того, що за $E_{\text{ДЗ}}$, меншої за енергію насичення $E_{\text{насич}}$, ця залежність має параболічний характер [55], апроксимація дослідних даних була проведена квадратичною функцією. E_{min} була встановлена за аналізом графічної залежності індивідуально для кожної речовини, спираючись на значення КМПП за стандартних умов. Табл. 3.7 показує, що за обробкою результатів досліді отримано адекватні дані для E_{min} відносно довідкових [63, 82, 101]. Найбільшу похибку отримано для циклогексану C_6H_{12} , але його властивості у значній мірі відрізняються від інших досліджуваних речовин: $t_{\text{пл}} = 7 \text{ }^\circ\text{C}$, а $t_{\text{сп}} = -17 \text{ }^\circ\text{C}$, але для пентану C_5H_{12} $t_{\text{пл}} = -130 \text{ }^\circ\text{C}$, а $t_{\text{сп}} = -44 \text{ }^\circ\text{C}$, для гексану C_6H_{12} $t_{\text{пл}} = -95 \text{ }^\circ\text{C}$, а $t_{\text{сп}} = -23 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таблиця 3.7. Властивості горючих рідин [65, 66, 101] та результати досліді за $T = 298 \text{ K}$

Речовина	$E_{\text{ДЗ}}$, мДж	$t_{\text{сп}}$, К	$t_{\text{кип}}$, К	КМПП: $\varphi_{\text{н}} - \varphi_{\text{в}}$, %		E_{min}° , мДж	E_{min}^* за дослідом, мДж
				за довідником	за дослідом		
Ацетон	1,0	255	330	2,7–13,0	3,4–9,8	0,41	0,39
	0,7				4,5–9,4		
Гексан	1,0	250	342	1,24–7,5	1,3–6,4	0,25	0,22
	0,7				1,8–5,8		
Циклогексан	1,0	256	354	1,3–7,8	1,3–7,7	0,22	0,4
	0,7				1,5–5,7		
Пентан	1,0	229	309	1,47–7,7	1,3–7,7	0,22	0,2
	0,7				1,7–6,9		
Ізопропіловий спирт	1,0	287	355	2,2–12,7	2,3–6,0	0,65	0,59
	0,7				3,3–5,2		

* – значення отримані шляхом апроксимації даних досліді $\varphi(E_{\text{ДЗ}})$ квадратичною залежністю.

Досліджено залежність $E_{\text{min}}(T)$, рис. 3.5. Для встановлення загального характеру зміни даного параметра пожежної небезпеки (E_{min}) для різних речовин було прийнято викладені нижче узагальнення. Характер даної залежності визначається відносно до E_{min} речовин за нормальних умов. Дію ДЗ можна розглянути як компенсацію нестачі температури середовища відносно $t_{\text{св}}$. Тому можна прийняти, що за $t_{\text{св}}$ для всіх горючих речовин E_{min} наближається до 0 мДж. Якщо вважати це єдиним фактором

впливу температури на зміну $E_{\min}$, то залежність повинна мати характер лінійної, що відповідає характеру дослідної температурної залежності мінімальної енергії запалювання бензену.

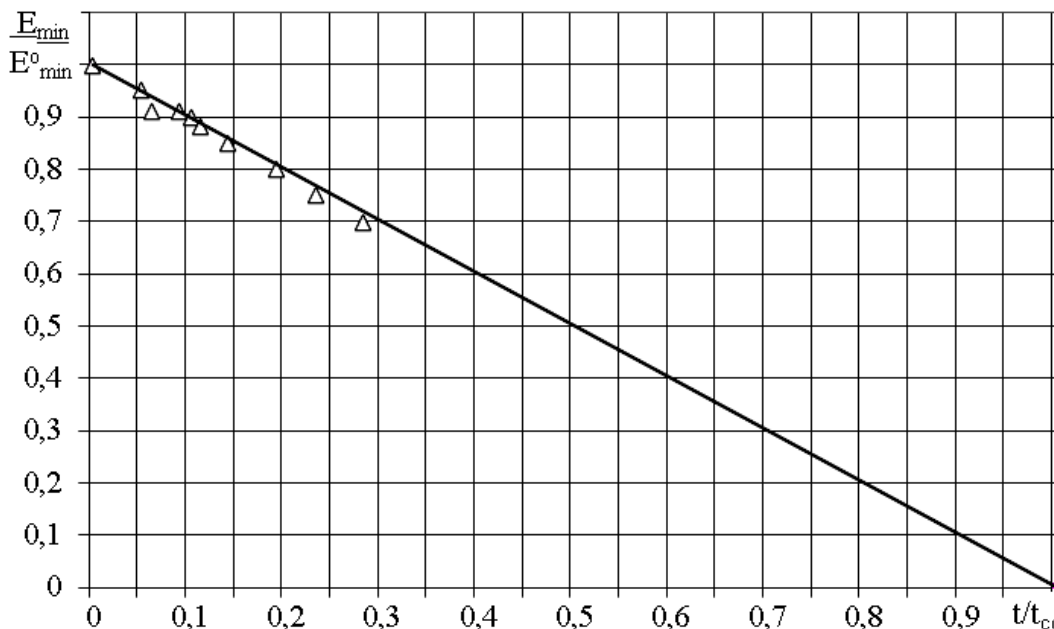


Рис. 3.5. Характеристика зміни $E_{\min}$ від температури для органічних речовин:
— - за розрахунком; Δ - за дослідом.

За результатами обробки дослідних та довідкових даних було отримано математичну залежність, що характеризує $E_{\min}(T)$ горючої речовини у газоподібному стані в діапазоні температур від $t_{пл}$ до t_{cc} даної горючої речовини у вигляді (3.29). Хоча досліді проводилися за однакових температур, але фактична температура горючої суміші становила різну частку від t_{cc} , а фактична $E_{\min}$ — частку від стандартної, тому дослідні дані розподіляються за шкалою. На рис. 3.5 наведені отримана розрахункова залежність для органічних речовин та експериментальні дані зміни $E_{\min}$ органічних речовин у відносних координатах (температура віднесена до t_{cc} даної горючої речовини та фактична енергія запалювання віднесена до $E_{\min}$ за нормальних умов). На рис. 3.5 показано, що розрахункові та дослідні дані добре корелюють. Тобто ступінь достатності енергії для запалювання є обернено пропорційною ступеня достатності температури.

3.2.1.2 Дослідження взаємозв'язку концентраційних меж поширення полум'я з енергією джерела запалювання та температурою середовища

За статистикою основною причиною виникнення пожеж є порушення правил експлуатації електрообладнання, теплогенеруючих установок та необережне поводження з вогнем, що становить близько 90 % з усіх причин виникнення пожеж [55]. Більшість із цих випадків можна кваліфікувати як такі, що виникли внаслідок дії певного ДЗ. Запобігання такму шляху виникнення пожеж є однією з найважливіших проблем пожежної безпеки, яка потребує комплексу різнопланових заходів. Якщо взяти до уваги такий напрямок діяльності як «запобігання утворенню джерел запалювання», то чи не найважливішим питанням постає достатність $E_{ДЗ}$ для ініціювання горіння даної концентрації горючої речовини за певних температурних умов. На цей час не існує загальної математичної залежності, яка описує такий взаємозв'язок. Означений стан питання формує наукову проблему, пов'язану з необхідністю проведення відповідних дослідів, аналізу та обробки отриманих даних процесу запалювання.

Пожежна небезпека речовин у газо-, паро- та пилоподібному стані визначається, у першу чергу, діапазоном концентрацій горючої речовини у суміші з повітрям, у межах якого за будь-якої концентрації можливе виникнення горіння у кінетичному режимі, що визначається значеннями КМПП. Цей діапазон можна встановити за розрахунком – для стандартних умов або експериментально – для будь-яких умов. Якщо умови (температура, тиск, вміст кисню у повітрі тощо) відрізняються від стандартних, то діапазон КМПП або звужується аж до неможливості горіння (зникає), або розширюється з відповідним збільшенням пожежної небезпеки. Третьою необхідною умовою, крім достатніх концентрацій горючої речовини та окисника у горючій суміші для виникнення горіння, є наявність ДЗ (розжарене тіло або електричний розряд) з достатньою температурою та потужністю. Тобто ДЗ із енергією, меншою за мінімальну достатню E_{min} , не може викликати запалювання навіть найбільш пожежонебезпечної концентрації горючої речовини у суміші з повітрям (стехіометричної). Водночас, якщо температура ДЗ буде меншою за t_{cc} , то навіть джерело з достатнім запасом енергії не ініціює запалювання. Якщо енергія гарячого ДЗ збільшується відносно мінімальної, КМПП починають розширюватися аж до діапазону, що відповідає даним зовнішнім умовам. Починаючи з

енергії насичення джерела запалювання, розширення КМПП припиняється. Тобто для оцінки можливості вимушеного запалювання певних концентрацій потрібно враховувати як значення $E_{дз}$, так і значення температури середовища.

Методики визначення E_{min} та КМПП викладені у нормативній та навчальній літературі [65, 66, 101]. Але в цих роботах не наведено принципи виникнення залежності КМПП від значення $E_{дз}$ та відповідний математичний опис. Так, існує енергія насичення $E_{насих}$ процесу вимушеного запалювання, яку взагалі не враховують як важливий параметр, хоча цей параметр теж характеризує ступінь небезпеки як речовини, так і ДЗ. Не показано додаткового ефекту звуження КМПП за одночасного впливу температур, менших за стандартні та $E_{дз} < E_{насих}$.

З фізичної точки зору процес запалювання пов'язаний з теплоємністю середовища, тому на підставі залежності об'ємної теплоємності вологого повітря від температури у даній роботі встановлено формулу (3.33) [175]. Але цей вираз передбачає знання величини критичного зазору $d_{кр}$ та має значну похибку. Також визначено, що залежність зміни відносної E_{min} газоподібної горючої речовини від відносної температури у діапазоні температур до t_{cc} (3.29) має лінійний характер [52], рис. 3.5. У той же час, між параметрами вимушеного запалювання та самоспалахування (E_{min} та t_{cc}) немає прямого зв'язку. Так, для перших семи членів гомологічного ряду алканів (для інших алканів дані не наведені) E_{min} має значення у близьких межах – 0,22–0,28 мДж з мінімумом для пентану [63, 82, 101], табл. 3.8, а як для t_{cc} спостерігається значне зниження значень від 537 °С до 223 °С, рис. 1.2. Таким чином, характер зміни E_{min} в гомологічному ряду алканів суттєво відрізняється від залежності для t_{cc} (максимум для метану). Частково це можна пояснити тим, що у гомологічному ряду зі зменшенням t_{cc} водночас збільшується теплоємність речовин.

З викладеного вище випливає завдання зі встановлення впливу температури середовища на можливість виникнення горіння внаслідок дії ДЗ різної потужності на повітряні суміші за різних концентрацій горючої речовини. Для вирішення цього питання було проведено комплексне експериментально-розрахункове дослідження по запалюванню горючих пароповітряних сумішей вуглеводнів іскровим електричним розрядом різної потужності за різних температур.

Експеримент був проведений за методикою, викладеною у попередньому підпункті; довідкові дані та результати дослідів наведено в табл. 3.8 (як продовження табл. 3.7). Усі досліджувані речовини за $t_{сп}$ відносяться до класу постійнонебезпечних легкозаймистих рідин, причому $t_{сп}$ є меншою за температуру проведення досліду, тому утворення вибухонебезпечної пари шляхом вільного випаровування є можливим. Але для ізопропанолу температура досліду (15 °C) є близькою до $t_{сп}$, за якої не виникає стехіометричної концентрації пари $\varphi_{смк}$ та не створюються найбільш вибухонебезпечні умови. Температуру, за якої над поверхнею рідини у закритому просторі утворюється $\varphi_{смк}$ насиченої пари, можна теж назвати «стехіометричною» $t_{смк}$. Така температура є найбільш небезпечною для зберігання рідин у закритому просторі; визначити її можна за формулою Антуана за відповідністю до стехіометричної концентрації [63]. Порівнюючи отримані $t_{смк}$, табл. 3.8, з температурою проведення досліду, можна побачити, що з досліджених речовин лише для ізопропілового спирту будуть ускладнення у випаровуванні до $\varphi_{смк}$. Тобто він за температури 288 К може утворити $\varphi_{смк}$ пари лише за наявності повітрообміну за допомогою магнітної мішалки (вітрове навантаження може зменшити $t_{сп}$ на 35 °C [63]). Також можна побачити, що $t_{сп}$ та $t_{смк}$ відрізняються незначною мірою.

Таблиця 3.8. Зміна концентраційних меж поширення полум'я рідин в залежності від енергії джерела запалювання

Рідина ($t_{сп}/t_{кип}$, °C)	$E_{дз}$, мДж	$\varphi_{н}-\varphi_{в}$, (ширина КМПП), %		Звуження КМПП, %	$P_{нп}$, кПа (15–25 °C)	$t_{смк}$, °C	E_{min} , мДж
		довідник [82, 127]	дослід				
Ацетон (-18,0/56,5)	1,0	2,7–13,0 (10,3)	3,3–9,8 (6,5)	37,0	23–34,5	-11,4	0,41
	0,7		4,8–9,4 (4,6)	55,3			
Гексан (-23,0/68,7)	1,0	1,24–7,5(6,26)	1,3–6,4 (5,1)	18,6	13–25	-17,4	0,25
	0,7		1,4–5,4 (4,0)	36,1			
Циклогексан (-17,0/80,7)	1,0	1,3–7,8 (6,5)	1,3–7,7 (6,4)	0,2	7,5–11,5	-15,2	0,22
	0,7		1,3–5,5 (4,2)	35,4			
Пентан (-44,0/36,0)	1,0	1,47–7,7 (6,23)	1,3–7,7 (6,4)	-2,7	49–68	-40,7	0,22
	0,7		1,7–7,0 (5,3)	15,0			
Ізопропанол (14,0/82,3)	1,0	2,23–12,7 (10,47)	2,3–6,0 (3,7)	64,6	7–11	20,4	0,65
	0,7		3,0–5,2 (2,2)	88,4			

Для встановлення звуження КМПП необхідно забезпечити випаровування досліджуваної рідини у серії дослідів у послідовних концентраціях в діапазоні від нижньої до верхньої КМПП. Якщо температура рідини є більшою за ту, за якої утворюється потрібна концентрація пари, то достатньо ввести у робочий об'єм розраховану кількість рідини, і

повне випаровування забезпечить необхідну концентрацію. Якщо температура є меншою за таку, то концентрація насиченої пари буде не більшою за ту, яка відповідає даній температурі (забезпечити завищені концентрації можна здійсненням повітрообміну).

Існують два параметри, які характеризують ширину області КМПП для порівняння небезпеки горючих повітряних сумішей: F-фактор $F = 1 - (\varphi_n / \varphi_v)^{0,5}$ [176] та ширина діапазону КМПП $\Delta\varphi = (\varphi_v - \varphi_n)$. У даній роботі вдосконалено параметр ширини КМПП та створено фактор зміни ширини КМПП відносно довідкових даних:

$$\% \Delta \Phi = \frac{\Delta\varphi_d - \Delta\varphi_{\phi}}{\Delta\varphi_d} \cdot 100, \%, \quad (3.34)$$

де $\Delta\varphi_{\phi}$, $\Delta\varphi_d$ – ширина діапазону КМПП фактична за умов проведеного дослідження та за довідниками для стандартних умов [65, 66, 82, 177], %.

Значення КМПП за дослідом у значній мірі залежать від умов та технологічних параметрів визначення [178]. Якщо за температури 298 К запалювання відбулось для усіх досліджуваних речовин, то за 288 К – лише для пентану. Запалювання пентану за ДЗ із енергією 0,7 мДж та температурою середовища 288 К відбулося лише за $\varphi_{\text{смк}}$ пари. Тому можна прийняти, що в умовах дослідження за температури 288 К $E_{\min}$ пентану становить 0,7 мДж. Тобто звуження КМПП за знижених температур та ненасиченого ДЗ відбувається більш інтенсивно [52], ніж за стандартною залежністю [55]. Для аналізу результатів дослідження побудовано графічні залежності, які показують звуження КМПП для різних $E_{\min}$ за ненасиченої $E_{\text{дз}}$, рис. 3.6 [179].

Виходячи з графіка можна побачити, що запалювання пари горючих рідин джерелом запалювання з $E_{\text{дз}} = 0,7$ мДж відбувається лише якщо їх $E_{\min} < 0,7$ мДж. Крім того, графік показує, що відсутність звуження КМПП повинно було спостерігатись для речовин із $E_{\min} < 0,15$ мДж, тоді для таких речовин енергія $E_{\text{дз}} = 0,7$ мДж буде насиченою. $E_{\text{дз}}$ близько 1 мДж виявилася насиченою для циклогексану та пентану, які мають і найменшу $E_{\min} = 0,22$ мДж. Для пентану отримано КМПП, на 2,7 % ширші за довідкові, що може бути зумовлено як розбіжністю умов дослідження (більший атмосферний тиск за стандартний), так і нерівномірністю концентрації пари пентану за довжиною труби (пентан із обраних рідин випаровується найшвидше).

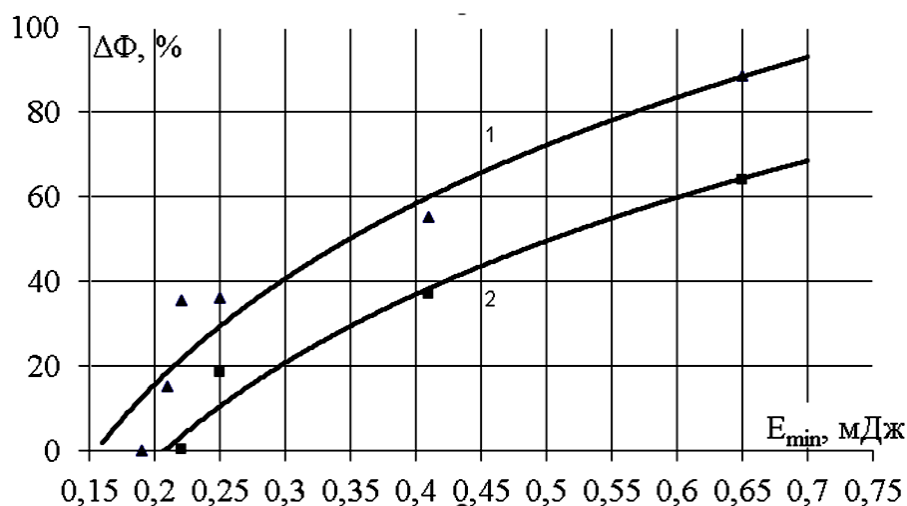


Рис. 3.6. Звуження концентраційних меж поширення полум'я $\Delta\Phi$ для різних $E_{\min}$ за ненасиченої енергії джерела запалювання: 1) $E_{dz} = 0,7$ мДж; 2) $E_{dz} = 1,0$ мДж

Таким чином, для пентану за $E_{dz} = 0,7$ мДж та температури 288 К відбулося повне звуження діапазону вибухонебезпечних концентрацій (ВНК). Відомо, що стандартна залежність зміни КМПП від температури є наступною [63]:

$$\varphi_{H(B)}^t = \varphi_{H(B)}^0 (1 - (t - 25)/z), \%, \quad (3.35a)$$

$$\text{або } \varphi_H(t) = (-0,8 \cdot 10^{-3}(t - 25) + 1)\varphi_H \text{ та } \varphi_B(t) = (1,25 \cdot 10^{-3}(t - 25) + 1)\varphi_B, \%, \quad (3.35b)$$

де z – константа межі, для φ_H $z = 1250$, для φ_B $z = 800$; φ_H та φ_B – КМПП речовини у повітрі за стандартних умов, %; t – температура середовища, °С.

Формула (3.35) показує, що зміна температури на 10 °С змінює КМПП приблизно на 1 %. За дослідом встановлено умову неможливості горіння для усіх речовин, крім пентану, для якого отримано критичну умову горіння. Тобто для нього відбулося звуження діапазону КМПП на 100 % ($\Delta\Phi = 100$ %). Можна було б пояснити відсутність запалювання погіршеними умовами випаровування, тоді могло бути неповне випаровування та концентрація пари менша, ніж нижня КМПП. Але для ацетону та пентану за температури 15 °С тиск насиченої пари є ще досить великим (табл. 3.8.) – більшим або приблизно таким, як для інших досліджуваних речовин за температури 25 °С. Концентрація пари могла утворитися у будь-якому значенні діапазону КМПП. Тоді впливає припущення, що за ненасиченого значення E_{dz} інтенсивність звуження КМПП зі зменшенням температури значно зростає. Якщо вважати, що для пентану за

температури 15 °С запалювання відбулося лише за стехіометричної концентрації 2,56 %, то відповідне значення мали як φ_n , так і φ_v . Тоді звуження КМПП пентану за знижених температур від стандартної відбувалось за формулами:

$$\varphi_n^t = -0,126t + 4,45 \quad \text{та} \quad \varphi_v^t = 0,514t - 5,15, \% \quad (3.36)$$

Ці формули працюють для ненасичених значень E_{dz} у діапазоні температур від стандартної до зниженої, за якої досягається перетин залежностей.

Для добірки досліджених речовин за результатами обробки дослідних даних [179] для зміни нижньої та верхньої КМПП отримано узагальнену залежність у діапазоні типових температур навколишнього середовища t :

$$\varphi_n(t) = (-0,9 \cdot 10^{-3}t + 1,025)\varphi_n \quad \text{та} \quad \varphi_v(t) = (1,2 \cdot 10^{-3}t + 0,97)\varphi_v, \% \quad (3.37)$$

Отримані залежності (3.37) виявилися близькими до відомих (3.35). Якщо підставити вирази (3.37) у формулу (3.34) та провести апроксимаційні спрощення, можна отримати рішення:

$$\Delta\Phi(t) = 100 \frac{\Delta\Phi - \Delta\Phi(t)}{\Delta\Phi} = 100 \frac{(0,03 - 1,1 \cdot 10^{-3}t)(\varphi_n + \varphi_v)}{\Delta\Phi}, \% \quad (3.38)$$

Від'ємні значення за даним розрахунком означають розширення КМПП. Формула (3.38) прогнозує $\Delta\Phi$ з коефіцієнтом кореляції 0,997.

3.2.1.3 Дослідження енергії насичення джерела запалювання

Постає питання у визначенні насиченого значення енергії джерела запалювання (коли збільшення енергії електричного розряду вже не призводить до розширення діапазону КМПП). Звісно, E_{min} є ненасиченим значенням енергії, відповідно є низка значень E_{dz} , за яких буде відбуватись розширення КМПП.

У досліді інтенсивний характер звуження КМПП від температури показує, що за зменшеної температури, за умов ненасиченості ДЗ, на прогрів холодної горючої суміші потрібна додаткова кількість енергії, тому E_{dz} вже не вистачає для створення мінімального незгасаючого елементу фронту полум'я. Можна припустити, що і для

насиченого значення $E_{дз}$ є така температура, за зниження до якої почнеться більш різке звуження КМПП (не за формулою 3.35). За таких умов насичена енергія ДЗ за стандартних умов перестає бути насиченою.

Помічено, що більше звуження КМПП за ненасиченого значення $E_{дз}$ властиво речовинам із більшим значенням E_{min} ; для різних гомологічних рядів характер звуження КМПП від E_{min} потрапляє в одну залежність, рис. 3.7; для пентану та циклогексану $E_{насих}$ складає близько 1 мДж; за зниження температур нижче за стандартну, якщо $E_{дз}$ є меншою за насичену, починається різке звуження КМПП аж до неможливості горіння. Можна ввести показник насиченості, як $K_E = 100E_{дз}/E_{насих}$, та побудувати залежність звуження КМПП від ступеня насиченості ДЗ, що можна описати поліномом другого ступеня або лінійною залежністю з меншою кореляцією:

$$K_E = 0,005(100-\Delta\Phi)^2 + 0,374(100-\Delta\Phi) + 72,575, \%; R^2 = 0,981, \\ \text{або } K_E = 0,876(100-\Delta\Phi) + 9,9133, \%; R^2 = 0,953. \quad (3.39)$$

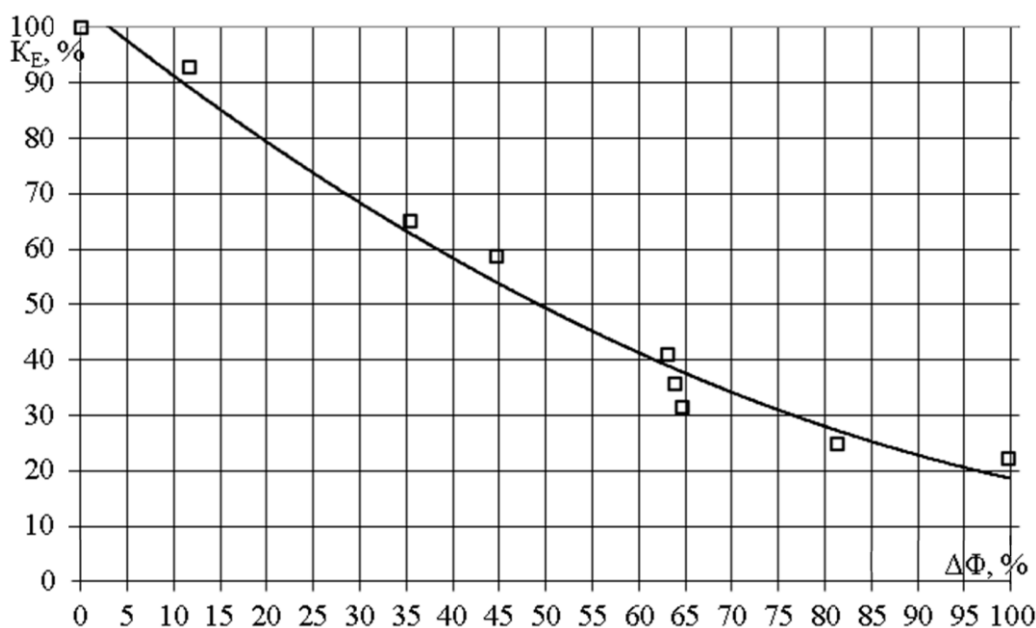


Рис. 3.7. Зменшення ширини концентраційних меж поширення полум'я за показником насиченості джерела запалювання

З формули (3.39), спираючись на звуження КМПП для даної $E_{дз}$:

$$E_{насих} = 100E_{дз} / (0,876(100-\Delta\Phi) + 9,9133), \text{ мДж.} \quad (3.40)$$

За аналізом рис. 3.7 можна зробити висновок, що для лінійної залежності за $E_{\text{дз}}=E_{\text{min}}$, коли $\Delta\Phi = 100\%$, $E_{\text{min}} \approx 0,1 E_{\text{насих}}$.

Але щоб можна було прогнозувати $E_{\text{насих}}$, необхідно спиратись на E_{min} як відомий стандартний показник. Оскільки зміна $\Delta\Phi$ за різних $E_{\text{дз}}$ має близький характер, можна запропонувати загальну формулу для умов $\Delta\Phi > 0$ та $E_{\text{дз}} < E_{\text{насих}}$

$$\Delta\Phi = \frac{89}{E_{\text{дз}}^{0,55}} - 56 \ln E_{\text{min}}, \% \quad (3.41)$$

Дана формула прогнозує звуження КМПП з $R = 0,98$, але не надає залежності звуження КМПП від температури середовища. З виразу (3.41) можна отримати орієнтовне значення $E_{\text{наси}}$, за умови $E_{\text{дз}} = E_{\text{насих}}$, тобто $\Delta\Phi = 0\%$ (для E_{min} до 1,0 мДж):

$$E_{\text{насих}} = \left(-\frac{89}{56 \ln E_{\text{min}}} \right)^{1,818}, \text{ мДж.} \quad (3.42)$$

За формулою (3.42) оцінено $E_{\text{насих}}$ досліджених речовин: ацетон – 2,86 мДж, гексан – 1,28 мДж, циклогексан та пентан – 1,09 мДж, ізопропіловий спирт – 10,7 мДж.

Внаслідок обмеженості дії формули (3.52) проведено апроксимацію даної залежності (для діапазону E_{min} 0,1–1,0 мДж):

$$E_{\text{насих}} = 10,55 E_{\text{min}}^{1,5}, \text{ мДж.} \quad (3.43)$$

За даною формулою оцінено $E_{\text{насих}}$ для деяких речовин: ацетон – 2,77 мДж, гексан – 1,32 мДж, циклогексан та пентан – 1,09 мДж, ізопропіловий спирт – 5,5 мДж.

Також за результатами обробки експериментальних та довідкових даних отримано математичну залежність, яка характеризує зміну E_{min} газоподібної горючої речовини за різних температур (варіант залежності (3.29)):

$$E_{\text{min}} = 15 E_{\text{min}}^0 e^{-0,038(T_{\text{ф}} - 232)}, \text{ мДж,} \quad (3.44)$$

де E_{min}^0 – мінімальна енергія запалювання горючої речовини за стандартних умов, мДж; 232 К – розрахункова температура $T_{\text{смк}}$, за якої над поверхнею пентану утворюється стехіометрична концентрація насиченої пари; $T_{\text{ф}}$ – фактична температура середовища, К.

Формула (3.54) прогнозує зміну $E_{\min}$ з $R = 0,99$. Але характер даної залежності суттєво відрізняється від формули (3.29). Хоча формула (3.42) не спирається на значення t_{cc} , але за великих температур середовища енергія запалювання так само наближається до «0». За температур, менших за стандартну, існує більш інтенсивне зростання $E_{\min}$, що можна пояснити зростанням дифузійних ускладнень у готовій горючій суміші.

3.2.1.4 Дослідження взаємозв'язку між ступенем насиченості джерела запалювання та діапазоном концентраційних меж від температури

За ненасиченої $E_{дз}$ область вибухонебезпечних концентрацій звужується. На нижній та верхній КМПП ненасичене значення $E_{дз}$ можна розуміти як $E_{\min}$ за даних умов, оскільки за $E_{\min}$ нижня та верхня КМПП співпадають. Тоді за ненасиченої енергії ДЗ на цих КМПП існує ймовірність 1 % для запалювання даної суміші, але за тих самих умов КМПП будуть дещо звужені, порівняно з дією «насиченого» ДЗ. Для нижньої КМПП має бути менша інтенсивність зміни, ніж на верхній, оскільки суміш є бідною і для більшості речовин дифузійні ускладнення менше проявляються.

Для зручності аналізу можна ввести показник відносної енергії ДЗ $K_{1/E} = E_{\text{насич}}/E_{дз}$, який показує, у скільки разів $E_{дз}$ є меншою за енергію насичення. Відсоток зміни КМПП для різних значень $K_{1/E}$ потрапив у межі однієї залежності, близької до лінійної за даної температури горючої суміші, рис. 3.8. КМПП мають стандартні значення починаючи з $E_{\text{насич}}$. Тоді є пропорційність між часткою, на яку $E_{дз}$, є меншою за $E_{\text{насич}}$, та інтенсивністю звуження області ВНК. Тоді групу формул (3.37), з урахуванням (3.35), можна перетворити на форму, яка враховує збільшену інтенсивність зміни нижньої та верхньої КМПП горючих повітряних сумішей за зменшення температур від стандартної та за ненасиченого значення $E_{дз}$:

$$\varphi_n(E_{дз}, t) = \left(-0,001(t - 30) \left(\frac{E_{\text{насич}}}{E_{дз}} \right)^2 + 0,995 \right) \varphi_n, \%, \quad (3.45a)$$

$$\varphi_v(E_{дз}, t) = \left(-0,01(t - 30) \left(\frac{E_{\text{насич}}}{E_{дз}} \right)^2 + 1,005 \right) \varphi_v, \%, \quad (3.45б)$$

де t – температура середовища, °С.

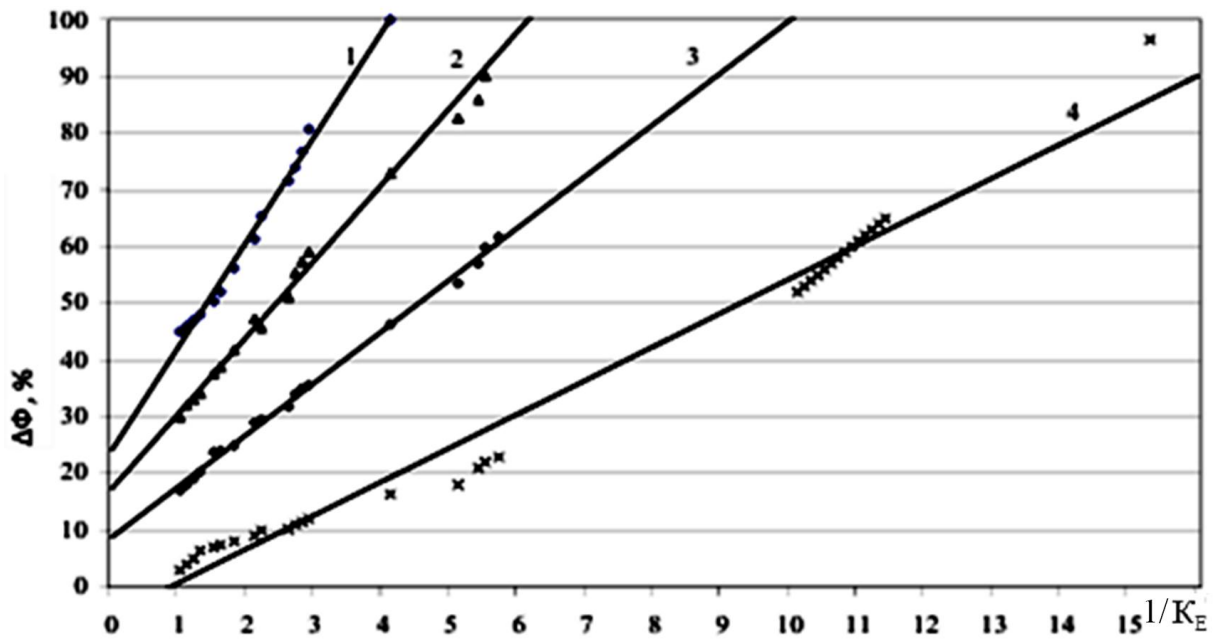


Рис. 3.8. Звуження області ВНК ($\Delta\Phi$) за різної відносної енергії джерела запалювання ($1/K_E$) та за різних температур: 1. $-10\text{ }^\circ\text{C}$; 2. $0\text{ }^\circ\text{C}$; 3. $10\text{ }^\circ\text{C}$; 4. $20\text{ }^\circ\text{C}$

Умова $\varphi_n(t)=\varphi_v(t)$ для виразів (3.45) показує температуру середовища, за якої дія даного ненасиченого ДЗ – навіть за умови $E_{\text{дз}} > E_{\text{min}}$ – не викликає виникнення горіння, тобто досягається повне звуження області ВНК на $\Delta\Phi = 100\text{ } \%$. За аналізом цієї рівноваги отримано загальні апроксимаційні залежності для $\Delta\Phi(E_{\text{насич}}/E_{\text{дз}}, t)$:

$$\Delta\Phi = \left(\frac{30000}{(t + 49)^2} - 1 \right) \frac{E_{\text{насич}}}{E_{\text{дз}}} - 0,01(t + 49)^2 + 40, \text{ } \%, \quad (3.46a)$$

$$\text{або } \Delta\Phi = -0,0244t^2 - 0,3876 \left(t \frac{E_{\text{насич}}}{E_{\text{дз}}} + 1,438 \right) + 13,692 \frac{E_{\text{насич}}}{E_{\text{дз}}} + 16,6, \text{ } \%, \quad (3.46b)$$

де «-49» – температура спалаху пентану, $^\circ\text{C}$.

Отримане розв'язання (3.46) можна відобразити поверхнею, рис. 3.9. За умови дії джерела ДЗ із насиченою або більшою енергією, розширення діапазону КМПП припиняється, $\Delta\Phi = 0\text{ } \%$ або $\Delta\Phi < 0$. Таке розширення може мати місце за зміни інших умов, наприклад, за підвищених температур від стандартної. Якщо $\Delta\Phi > 100\text{ } \%$, то за даних умов середовища та $E_{\text{дз}}$ газо- або пароповітряна суміш є негорючою. За умови $\Delta\Phi=100\text{ } \%$ область вибухонебезпеки зникає, тому за даної температури з виразів (3.46) можна отримати значення $E_{\text{дз}}$ у якості E_{min} для речовини за даних умов.

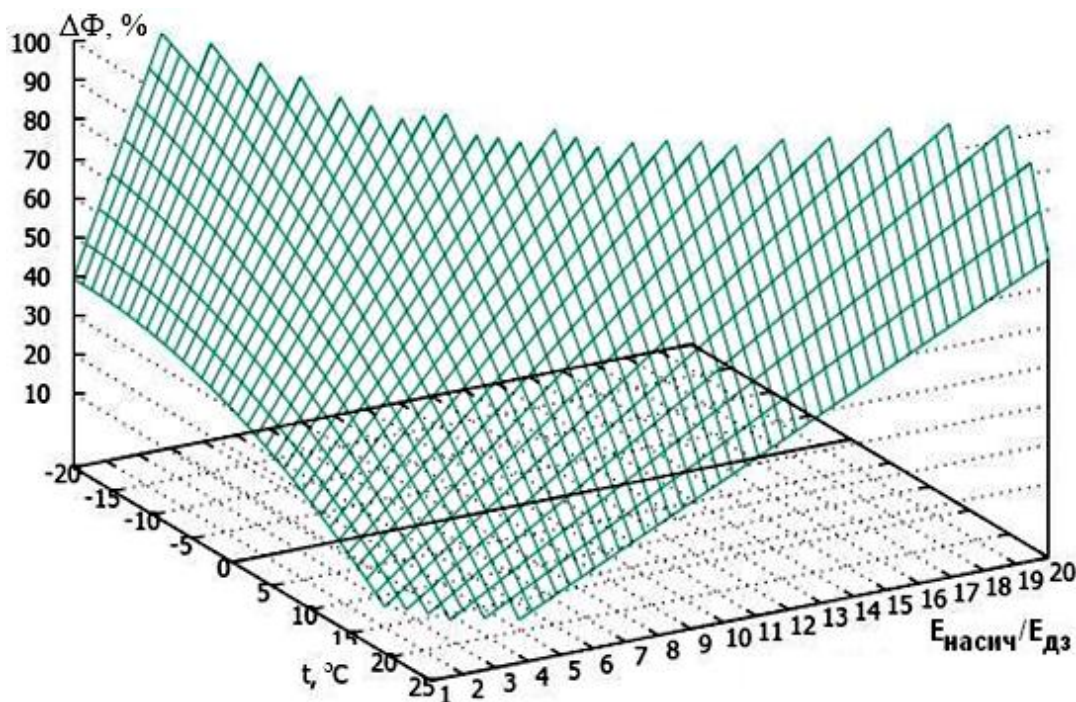


Рис. 3.9. Залежність зміни області $\Delta\Phi$ від температури середовища та відносної енергії джерела запалювання ($1/K_E$)

Значення $E_{\text{насич}}$ для формул (3.44), (3.45) у довідниках, як правило, не наведено. Його можна визначити розрахунковим чином [118]: $E_{\text{насич}}$ пов'язана з $E_{\text{мін}}$ виразом (3.42) або (3.53). Обидва варіанти розрахунку розроблено на підставі аналізу результатів дослідження запалювання речовин із $E_{\text{мін}} < 1,0$ мДж.

Отримані математичні залежності дозволяють прогнозувати звуження області ВНК повітряних сумішей за ненасиченого значення $E_{\text{дз}}$ із $R = 0,98$ та зміну небезпеки вимушеного запалювання повітряних сумішей від температури з $R = 0,99$ з похибкою розрахунків до 15 %. Проведені дослідження дозволили встановити співвідношення між $E_{\text{мін}}$ та $E_{\text{насич}}$ даної горючої речовини, що дозволяє прогнозувати $E_{\text{насич}}$.

3.2.2 Прогнозування схильності вуглеводнів до самоспалахування

3.2.2.1 Аналіз причин похибок стандартних методик розрахунку температури самоспалахування

Під час використання горючих рідин та газів, за наявності пилу в осілому або завислому стані завжди існує небезпека утворення горючої суміші з повітрям та її запалювання від низькотемпературного джерела тепла. З точки зору небезпеки самоспалахування ключовим є питання – чи достатньою є температура не дуже гарячої

поверхні, яка може проконтактувати з горючою системою, для ініціювання горіння. Джерелом ініціювання самоспалахування можуть також стати перегріті дроти або підшипники, лампи розжарювання, закриті електронагрівачі, осередки екзотермічної реакції та інші нагріті поверхні. Тому розрахункове та дослідне визначення є важливою складовою забезпечення пожежної безпеки як на виробництві, так і у побуті.

Стандартна методика розрахунку t_{cc} має недоліки: 1) формули (1.1) погано працюють для розрахунку t_{cc} багатьох класів вуглеводнів або їх окремих представників, наприклад, для кетонів ізомерної та циклічної будови; 2) багатостадійність розрахунку середньої довжини молекули для багатьох класів вуглеводнів, що ускладнює розрахунок та накопичує послідовні похибки; 3) формули дають системну похибку для сполук з $\ell_{сер} > 10$, рис. 1.2. Використання таблиць має обмеження за довжинами молекул $\ell_{сер}$, надає дискретні значення та ускладнює використання автоматизованих розрахунків.

Визначальною причиною похибок під час розрахунку t_{cc} речовин є неточність методик визначення середньої та еквівалентної довжини молекули. Це обумовлено тим, що існуючі методики опосередковано враховують ефекти перерозподілу електронної щільності хімічних зв'язків у молекулі. Розрізняють мезомерний та індуктивний ефекти, які бувають позитивної та негативної дії [170, 180]. Мезомерний ефект – це зміщення електронної щільності по π -зв'язку, він слабо затухає по системі сполучених зв'язків. Такий ефект властивий функціональним групам із неподільними електронними парами. Індуктивний ефект – це зміщення електронної щільності по σ -зв'язку за наявності певних замісників; особливістю цього ефекту, в порівнянні з мезомерним, є його швидке затухання по ланцюгу зв'язків. Означені ефекти можуть додаватися або компенсувати вплив один одного. Дія ефектів по насиченому карбоновому ланцюгу вуглеводнів поширюється не більше, ніж до п'ятого атома карбону від функціональної групи по безперервному ланцюгу зв'язків. Сукупна дія означених ефектів і визначає відмінність окремих класів речовин у реакційній здатності та у значенні t_{cc} . Так, у молекулах кетонів

$$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{R} \\ || \\ \text{O} \end{array} \quad \text{і естерів} \quad \begin{array}{c} \text{R}_{\text{сп}}-\text{O}-\text{C}-\text{R}_{\text{к}} \\ || \\ \text{O} \end{array}$$

наявні мезомерний ефект в обидві боки від групи C=O до п'ятого атома карбону й індуктивний ефект. У молекулах з еквівалентною довжиною,

більшою за «10», спостерігається незначне зростання t_{cc} [66, 82], що можна пов'язати із завершенням дії електронних ефектів і виникненням всередині молекули області зі стабільною електронною щільністю. З точки зору кластерної теорії димерам легше глобулізуватися, а глобула буде виступати як один елемент ланцюга.

Але навіть такий підхід напряду не враховує можливої надмолекулярної будови. Тим не менш, можливість використання середньої довжини молекули як модулюючого параметра для прогнозування t_{cc} свідчить про ймовірність кластеризації у полум'ї не кінцевими молекулами. Наприклад, для органічних сполук вторинний та третинний карбон ізомерних молекул, місця ненасичених зв'язків, карбон карбонільної групи є більш реакційноздатними, що спричиняє кластеризацію двох молекул у димер не кінцевим карбоном та меншу довжину кластеру. Також сучасні підходи не враховують можливу глобулізацію довгих молекул (що для кластерів відбудеться скоріше) з виникненням меншої еквівалентної довжини для здійснення розрахунків.

3.2.2.2 Дослідження взаємозв'язку температур самоспалахування з комплексом факторів

Проведено пошук залежності t_{cc} від значень КМПП та деяких інших факторів, як спробу звільнитися від необхідності розрахунку $\ell_{сер}$. В одному гомологічному ряду значення КМПП певним чином є пропорційними до кількості атомів карбону, але ця залежність не є лінійною, а має експоненційний характер: для перших членів гомологічного ряду відповідні значення виявляються завищеними. Причому для нижньої КМПП н-алканів на частині діапазону n_c існує стабілізація показника $K_\phi = \phi_n n_c = 7,27$ з коливаннями у 5 %. Експоненційність кривої для нижньої КМПП в цілому є синхронною до t_{cc} . Але простої залежності не знайдено, частково тому, що для довгих н-алканів замість продовження зниження t_{cc} , відбувається стабілізація значень на рівні близько 200 °C та деяке зростання, а для коротких – замість експоненційного зростання – незначні зміни t_{cc} .

Випробувано залежність для t_{cc} н-алканів із $n_c = 1-20$ від часток нижньої КМПП: $t_{cc} = 7 \cdot 10^{-8} r_\phi^4 - 8 \cdot 10^{-5} r_\phi^3 + 0,0288 r_\phi^2 - 2,4279 r_\phi + 262,11$, °C, де r_ϕ – нижня КМПП у частках. Формула забезпечує $R^2 = 0,983$.

Випробувано залежність для t_{cc} н-алканів від ширини діапазону КМПП (ВНК):

$t_{cc} = -5 \cdot 10^{-5}(0,1\Delta\varphi)^4 + 0,0099(0,1\Delta\varphi)^3 - 0,5319(0,1\Delta\varphi)^2 + 8,3012(0,1\Delta\varphi) + 217,62$, °C, де $\Delta\varphi$ – ширина діапазону КМПП, %. Формула забезпечує $R^2 = 0,977$.

Випробувано залежність для t_{cc} н-алканів від комплексу факторів, у тому числі – від кількості атомів карбону: $t_{cc} = 2100\Delta\varphi^{0,3}/(5,353e^{-0,05(\varphi_H\Delta\varphi)^{0,5}}) + 2K_{\Gamma}^{1,1}n_c^{-0,2} - 580$, °C, де $\Delta\varphi$ – ширина діапазону КМПП, %; φ_H – нижня КМПП, %; n_c – кількість атомів карбону в молекулі н-алкану; K_{Γ} – коефіцієнт горючості речовини за кількістю атомів певного типу в молекулі, $K_{\Gamma} = 4C + 4S + H + N - 2O - 2Cl - 3F - 5Br$ [63]. Формула забезпечує $R = 0,955$.

Випробувано залежність для t_{cc} н-алканів від нижньої КМПП та кількості атомів карбону в молекулі, коефіцієнта горючості та точок перегину залежності для t_{cc} , °C: $t_{cc} = 950(\varphi_H - 1/n_c)^{0,51}\Delta\varphi^{-0,6} + 5,6K_{\Gamma}^{0,5}/(n_c - 1,88) + (1,7K_{\Gamma}^{0,5} - 10)(n_c - 6,5) - 70/\varphi_H$, де 1,88 та 6,5 – довжини н-алканів, за яких спостерігаються перегини функції $t_{cc}(n_c)$. Формула забезпечує для н-алканів $R = 0,96$, для н-спиртів – 0,9. Спроба адаптувати формулу для розрахунку t_{cc} ефірів дала $R = 0,8$. Але, якщо говорити про молекули ізомерної будови – замість кількості атомів карбону в молекулі вже необхідно у розрахунок вводити середню довжину молекули або довжину найдовшого карбонового ланцюга.

Дане дослідження демонструє наявність певного взаємозв'язку між параметрами горіння речовини, але, судячи з усього, він є лише опосередкованим та не враховує фізико-хімічних основ даного процесу. Оскільки не вийшло побудувати простої та ефективної залежності без урахування середньої довжини молекули, то значить, цей параметр відображає певну фізико-хімічну складову горіння, яку можна розглядати як пероксидну кластеризацію з утворенням певних надмолекулярних структур.

3.2.2.3 Розробка методики розрахунку температури самоспалахування кетонів

Проведений аналіз показав, що головною причиною похибок розрахункового прогнозування t_{cc} є неправильне розуміння ролі, принципів формування та розрахунку середньої довжини молекули [9]. Таким чином, необхідно усунути недоліки стандартної методики розрахунку t_{cc} для кетонів та запропонувати шляхи вирішення цієї проблеми з урахуванням дії ефектів перерозподілу електронної щільності в молекулі. Для кетонів властивим є розташування карбонільної групи $C=O$ посередині карбонового ланцюга, тому мезомерний ефект перерозподілу електронної щільності у

молекулі (хоча б миттєвий) розповсюджується в обидва боки до п'ятого атома карбону. Назустріч йому поширюється індукційний ефект кінцевих метильних груп (теж до п'ятого атома карбону від групи). Тому молекула отримує підвищену здатність до опору температурному впливу аж до десяти атомів карбону в ланцюгу. Необхідно відзначити, що мезомерний ефект виявляється сильнішим, ніж індукційний ефект у карбоновому ланцюгу ізомерної будови, тому температурна тривкість ізомерної молекули визначається лише довжиною найдовшого карбонового ланцюга.

Такі висновки підтверджуються аналізом довідкових значень [66, 82] для всіх кетонів, як ізомерної, так і нормальної будови (табл. 3.9). Характерно, що t_{cc} різко знижується після десяти атомів карбону в молекулі та слабо залежить від її ізомерної або циклічної будови. Таким чином, розповсюдження мезомерного ефекту в обидва боки призводить до того, що під впливом температури молекула поводить себе як така, еквівалентна довжина якої у два рази менша за кількість атомів карбону в молекулі.

Таблиця 3.9. Довідкові та розраховані температури самоспалахування кетонів

Речовина	Хімічна формула	За довідником [66, 82], °C	За формулами		
			(1.1)	(3.47)	(1.1), модифіковано
кетони нормальної будови					
диметилкетон	C ₃ H ₆ O	525	490	535,7	532
метилетилкетон	C ₄ H ₈ O	514	480	485,4	517
диетилкетон	C ₅ H ₁₀ O	454	469	455,5	501
метилпропілкетон	C ₅ H ₁₀ O	452	469	455,5	501
дипропілкетон	C ₇ H ₁₄ O	425	446	421,0	465
гексилметилкетон	C ₈ H ₁₆ O	422	434	409,9	442
гептилметилкетон	C ₉ H ₁₈ O	408	420	401,2	416
метилоктилкетон	C ₁₀ H ₂₀ O	394	399	394,1	382
коефіцієнт кореляції R			0,989	0,97	0,91
кетони ізомерної, циклічної будови та з ненасиченими зв'язками					
вінілметилкетон	C ₄ H ₆ O	491	480	485,4	501
диізобутилкетон	C ₉ H ₁₈ O	396	461	401,2	416
гептилізобутилкетон	C ₁₂ H ₂₄ O	320	464	291,0	273
ізобутилметилкетон	C ₆ H ₁₂ O	460	483	435,4	483
циклогексанон	C ₆ H ₁₀ O	420	399	444,0	492
триметилциклогексанон	C ₉ H ₁₆ O	416	446	405,0	430
триметил2циклогексен1он	C ₉ H ₁₄ O	420	446	405,0	430
циклододеканон	C ₁₂ H ₂₂ O	282	235	280	267
коефіцієнт кореляції R			0,705	0,972	0,955
коефіцієнт кореляції для всіх кетонів			0,73	0,976	0,946

Необхідно зауважити, що, на відміну від кетонів, у альдегідів карбонільна група

C=O розташована наприкінці карбонового ланцюга, назустріч якому розповсюджується індукційний ефект протилежної кінцевої метильної групи CH₃. За аналізом довідкових даних, температурна тривкість такої молекули зберігається лише до другого атома карбону в ланцюгу, тому t_{cc} виявляється значно зниженою відносно кетонів із аналогічною брутто-формулою. За кластерною теорією це пояснює лінійна кластеризація.

Була проведена апроксимація фактичної залежності t_{cc} кетонів за параметром еквівалентної довжини молекули з опором на найменшу t_{cc} у гомологічному ряду н-алканів (200 °C) за наступною формулою:

$$t_{cc} = 200 + 100 \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{\ell_{екв}}}}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (3.47a)$$

де $\ell_{екв}$ – еквівалентна довжина молекули кетону за половинною кількістю атомів карбону в найдовшому карбоновому ланцюгу молекулі: $\ell_{екв} = m_C/2$.

Для кетонів нормальної будови отримано коефіцієнт кореляції 0,97, для кетонів ізомерної будови отримано недостатній коефіцієнт кореляції. Це пояснюється тим, що універсальною формулою важко апроксимувати фактичну залежність, що перетинає межу завершення дії мезомерного та індукційного ефектів після п'ятого атома карбону в довжині молекули (або в перерахунку на властивості молекул з $\ell_{екв} > 5$). Тому, як і за стандартною методикою, для молекул з $\ell_{екв} > 5$ запропоновано інший варіант формули:

$$t_{cc} = 200 + \frac{100}{(2 \cdot \ell_{екв} - 9)^2} \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{\ell_{екв}}}}, \text{ } ^\circ\text{C}; \quad (3.47б)$$

для $\ell_{екв} = 5$ формула (3.47б) збігається з (3.47а).

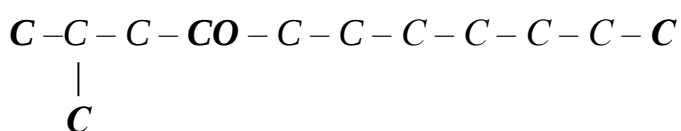
У табл. 3.9 наведено порівняння з довідковими даними [66, 82] результатів розрахунку t_{cc} кетонів за різними методиками. Виявилось, що стандартна методика розрахунку t_{cc} за формулами (1.1) добре працює лише для кетонів нормальної будови, а для ізомерної будови надає $R = 0,71$. Похибку визначає стандартна методика розрахунку $\ell_{екв}$ для кетону ізомерної будови, що й не дозволяє отримати адекватний результат. Також незручною у даній методиці є багатостадійність розрахунку, що призводить до накопичення похибок. Тому розроблена методика розрахунку $\ell_{екв}$ молекули кетону була

випробувана для розрахунків за формулами (1.1). Кращий коефіцієнт кореляції отримано без урахування карбону карбонільної групи: $\ell_{\text{екв}} = (m_{\text{C}} - 1)/2$; отримано $R=0,91$ для кетонів нормальної будови, $0,96$ – для кетонів ізомерної будови, $0,95$ – для усього масиву обраних кетонів. Тобто результат моделювання виявився значно покращеним.

Для усієї сукупності кетонів нормальної та ізомерної будови точнішою виявилася розроблена методика з використанням формул (3.47).

Можна продемонструвати приклади розрахунку t_{cc} кетону складної будови за різними методиками для гептилізобутилкетону $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$, $t_{\text{cc}} = 320^\circ\text{C}$:

1. За стандартною методикою; карбоновий базис молекули:



Кількість кінцевих груп (виділено) $m = 4$, умовних ланцюгів у молекулі за формулою (1.2): $n = 6$. Еквівалентна довжина групи $-\text{CO}-$ за кількістю атомів карбону: $\ell_{\text{e}} = 1,2 - 0,4m_{\text{C}} = 1,2 - 0,4 \cdot 12 = -3,6$. Середня довжина карбонової будови молекули: $\ell_{\text{сер}} = (3 + (4-3,6) + (12-3,6) + (12-3,6) + (4-3,6) + (8-3,6))/6 = 3,8$. Температура самоспалахування за формулою (1.1а): $t_{\text{cc}} = 464^\circ\text{C}$.

2. За запропонованою методикою: еквівалентна довжина молекули $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$ за половинною кількістю атомів карбону в найдовшому карбоновому ланцюгу становить $\ell_{\text{екв}} = m_{\text{Сланц}}/2 = 11/2 = 5,5$; тоді за формулою (3.47б) $t_{\text{cc}} = 291^\circ\text{C}$.

3. За модифікованою стандартною методикою (1.1б): $\ell_{\text{екв}} = (m_{\text{C}} - 1)/2 = 5,5$; $t_{\text{cc}} = 273^\circ\text{C}$ (стандартна методика має системну похибку для довгих молекул).

Складність розрахунку t_{cc} гептилметилкетону пояснюється тим, що, з одного боку, за $n_{\text{C}} > 10$ у безперервному карбоновому ланцюгу закінчується дія електронних ефектів, тому t_{cc} різко знижується; з іншого боку, недостатність мезомерного ефекту для довгої молекули призводить до збільшення впливу ізомерної будови і деякого підвищення t_{cc} через збільшену роль індуктивного ефекту. З точки зору кластерної теорії – внаслідок дії означених електронних ефектів кетони кластеризуються за місцем карбонільної групи, що й робить кластер у 2 рази коротшим, але починаючи з $n_{\text{C}} > 10$, закінчується сумарна дія електронних ефектів і кетони кластеризуються за алкільним радикалом (як алкани).

3.2.2.4 Розробка методики розрахунку температури самоспалахування спиртів

Спирти використовують у хімічній, парфумерній, фармацевтичній, харчовій, радіоелектронній промисловості тощо. За умови контакту пароповітряної хмари спиртів із нагрітими до критичної температури поверхнями можливе самоспалахування. Головним параметром, що характеризує процес самоспалахування речовин, є t_{cc} . Існує декілька підходів до розрахунку t_{cc} спиртів: апроксимація зміни t_{cc} від середньої довжини молекули ($\ell_{сер}$) двома залежностями (1.1), розрахунок за гомологічними класами, визначення t_{cc} за таблицями [55, 101], а також на основі довжини головного карбонового ланцюга молекули та місця метилової або іншої групи у молекулі [12]. Ці методики прогнозують масив t_{cc} спиртів нормальної та ізомерної будови (в тому числі багатоатомних) з низьким коефіцієнтом кореляції, близьким до 0,9. У деяких роботах зроблено великий крок у бік врахування особливостей електронної будови молекули спирту [12], але при розповсюдженні правила головного карбонового ланцюга для молекули на ізомерні сполуки введено ряд розрахункових припущень, які призводять до значних похибок у розрахунку. Так, для трет-бутилового спирту t_{cc} за довідником 460 °C [66, 82], а за згаданою методикою, яка не враховує у карбоновому ланцюгу метилові групи у положенні «1», 400 °C (відповідно до t_{cc} етанолу). Алкіл-замісники в іншому положенні («2», «3» тощо) за даною методикою збільшують довжину основного карбонового ланцюга молекули: метил- – на 0,5, етил- – на 1,5, пропил- – на 2,5, бутил- – на 3,5.

Проведено дослідження, узагальнені у роботах [6, 171], щодо підвищення точності розрахунку t_{cc} з використанням загальної методики для органічних сполук різних гомологічних класів. Відмінністю цих робіт від інших є врахування виду та положення функціональних груп відносно карбонового ланцюга молекули та відповідної зміни у розповсюдженні електронних ефектів у межах молекули.

Для того, щоб підійти до вирішення задачі прогнозування t_{cc} спиртів, необхідно проаналізувати їх відмінність від алканів, кетонів та альдегідів із точки зору електронної будови. У молекулах спиртів наявні мезомерний та індуктивний ефект. У порівнянні з алканами, група -ОН змінює перерозподіл електронної щільності за рахунок

від'ємного мезомерного та індуктивного ефектів. Але цей ефект є слабшим, ніж у групи C=O кетонів та альдегідів. Якщо молекула спирту має в сусідніх ізомерних положеннях алкільну та гідроксильну групи, то електронні ефекти компенсуються і молекула поводить себе як така, що має лише головний ланцюг. Також взаємно компенсуються електронні ефекти гідроксильних груп у діолах нормальної будови.

Шляхом розрахунку $\ell_{\text{сер}}$ молекули спирту складної будови, на відміну від алканів, неможливо точно врахувати даний перелік варіантів зміни перерозподілу електронних ефектів. Для різних спиртів кращими виявилися різні підходи (окремо для н-спиртів, ізо-спиртів, карбінолів, діолів, тріолів). В розглянутих системах розрахунку еквівалентної довжини молекули спирту ($\ell_{\text{екв}}$) проведено спробу врахувати наступні параметри в індивідуальному виді та у комбінації: $\ell_{\text{сер}}$ молекули спирту, $\ell_{\text{сер}}$ алкан-радикалу молекули спирту, $\ell_{\text{сер}}$ алкан-радикалу молекули спирту з урахуванням точки закріплення гідроксильної групи, максимальна довжина гідроксильно-карбонового ланцюга, мінімальна довжина гідроксильно-карбонового ланцюга, максимальна довжина карбонового ланцюга, мінімальна довжина карбонового ланцюга. З точки зору кластерної теорії, таке різноманіття можливих підходів означає й різноманіття варіантів надмолекулярної кластеризації. Критерієм вибору способу розрахунку довжини ланцюга прийнято відхилення від довідкових даних [66, 82] більше, ніж на 20 °C, для масиву спиртів із 62 сполук нормальної, ізомерної та багатоатомної будови.

Довжину молекул н-спиртів приймають за довжиною гідроксильно-карбонового ланцюга (для діолів – за довжиною карбонового ланцюга). Аналіз даних для t_{cc} спиртів ізомерної будови показав необхідність відходу від розрахунку $\ell_{\text{сер}}$ молекули як для метилалканів, оскільки такий розрахунок погано враховує зміну перерозподілу електронних ефектів. Для різних спиртів кращими виявилися різні підходи до визначення довжини молекули під час прогнозування t_{cc} : $\ell_{\text{сер}}$ молекули спирту або алкан-радикалу, $\ell_{\text{сер}}$ алкан-радикалу молекули спирту з урахуванням точки закріплення гідроксильної групи, максимальна або мінімальна довжина гідроксильно-карбонового або карбонового ланцюга. Кращими опорними параметрами виявилися $\ell_{\text{сер}}$ карбонового ланцюга, як урахування позитивного індуктивного ефекту кінцевих метильних груп, та максимальна довжина гідроксильно-карбонового ланцюга, як урахування від'ємних

мезомерного й індуктивного ефектів групи ОН. Тоді $l_{\text{екв}}$ молекули спирту розгалуженої будови є середнім значенням цих двох параметрів. Але метильні та етильні групи в ізомерних положеннях «1» та «2» додатково зменшують $l_{\text{екв}}$ відповідно до формули:

$$l_{\text{екв}} = (m_{\text{сп}} + m_{\text{с}})/2 - (3n_{\text{гр}} - 2)/n_{\text{с}}, \quad (3.48)$$

де $m_{\text{сп}}$ – максимальна довжина гідроксильно-карбонового ланцюга (для багатоатомних спиртів – карбонового ланцюга від групи ОН у боковому положенні); $m_{\text{ссер}}$ – середня довжина карбонового ланцюга молекули спирту, але карбон, до якого прикріплена гідроксильна група, теж вважається кінцевою групою (для багатоатомних спиртів – найменша довжина карбонового ланцюга між групами ОН); $n_{\text{гр}}$ – кількість метилових груп в положенні «1» або «2» від групи ОН; $n_{\text{с}}$ – кількість атомів карбону в молекулі.

Якщо максимальна довжина гідроксильно-карбонового ланцюга молекули дорівнює або є більшою за «5», то $l_{\text{екв}}$ одноатомного спирту ізомерної будови приймають рівною довжині цього ланцюга; для карбінолів та багатоатомних спиртів – за середнім значенням між найдовшими карбоновим та найменшим гідроксильно-карбоновим ланцюгами (для багатоатомних спиртів – між групами ОН). Якщо багатоатомний спирт має більше, ніж один ізомерний карбоновий ланцюг, додатково враховують найдовший карбоновий ланцюг такої молекули. Якщо молекула має гідроксильну та метильну групи у сусідніх положеннях, а також – більш, ніж «3» атоми карбону в ланцюгу від гідроксильної групи ОН, то $l_{\text{екв}}$ молекули спирту приймають за найдовшим карбоновим ланцюгом. За такої будови молекули ефекти перерозподілу електронної щільності цих груп взаємно компенсуються і температурно-окислювальна тривкість молекули залишається такою, як у разі відсутності цих груп.

За результатами проведеного аналізу [6] для спиртів залежність $t_{\text{с}}(l_{\text{екв}})$ апроксимовано двома формулами, на підставі адаптації системи формул (3.47):

$$l_{\text{екв}} < 5: \quad t_{\text{с}} = 135 + 110 \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{l_{\text{екв}}}}}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (3.49a)$$

$$l_{\text{екв}} > 5: \quad t_{\text{с}} = 235 + \frac{120}{(2 \cdot l_{\text{екв}} - 9)} \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{l_{\text{екв}}}}} + 0,25(2 \cdot l_{\text{екв}} - 10), \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (3.49b)$$

Дана система формул, на відміну від інших методик, враховує збільшення t_{cc} молекул з $\ell_{екв} > 10$. Це явище виникає внаслідок того, що в середині молекули з'являється ділянка, яка не охоплена дією ефектів перерозподілу електронної щільності хімічного зв'язку.

Розрахунок $\ell_{екв}$ для усіх спиртів, карбінолів, діолів за формулою (3.48) дозволяє розрахувати t_{cc} масиву спиртів із 62 сполук за запропонованою системою формул (3.49) з коефіцієнтом кореляції 0,99 та середнім відхиленням розрахунку 7 °С. Стандартна методика з використанням формул (1.1) дає прогноз t_{cc} для вказаного масиву спиртів із коефіцієнтом кореляції 0,86; ці ж формули (1.1), але з використанням запропонованої методики розрахунку $\ell_{екв}$ молекули, дають коефіцієнт кореляції 0,97.

3.2.2.5 Розробка методики розрахунку температури самоспалахування естерів

Хімічна, парфумерна і харчова галузі промисловості широко використовують у технологічних процесах складні ефіри (естери), які є горючими речовинами. Процес самоспалахування може бути першопричиною виникнення пожеж на цих виробництвах, за умови контакту горючої пароповітряної суміші з нагрітою до критичної температури поверхнею. Уміння розрахункового визначення цих критичних умов у горючій системі лежить в основі відповідних наглядово-профілактичних дій. Відповідним параметром є температура самоспалахування (t_{cc}). Розрахунок t_{cc} алкан-похідних проводять за методиками: апроксимація залежності $t_{cc}(\ell_{сер})$ двома рівняннями (1.1) та розрахунок t_{cc} за гомологічними рядами [55, 171], які прогнозують t_{cc} естерів нормальної та ізомерної будови з низьким коефіцієнтом кореляції, близьким до 0,9.

Визначення t_{cc} алкан-похідних проводять за $\ell_{сер}$ алкіл-радикалу і $t_{cc}^{алк}$ відповідного алкану за формулою (1.3). Насичені алкани є найбільш простими та дослідженими вуглеводнями, тому t_{cc} алкіл-радикалів приймають як базис для таких розрахунків. Це дозволяє за єдиною методикою розраховувати t_{cc} вуглеводнів одного гомологічного ряду, у тому числі й ізомерної будови. Так, t_{cc} складних ефірів розраховують окремо за гомологічними рядами форміатів, ацетатів та пропіонатів: константи розрахунку та коефіцієнти кореляції розрахунків за формулою (1.3) наведено у табл. 3.10.

Таблиця 3.10. Коефіцієнти кореляції розрахунку t_{cc} складних ефірів за формулою (1.3)*

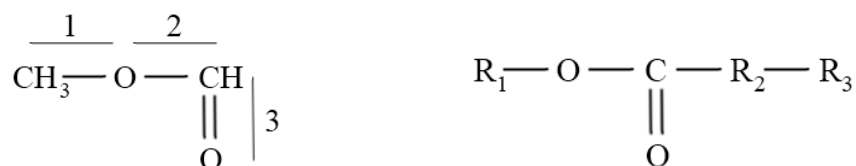
Гомологічний ряд складних ефірів	Розрахункові коефіцієнти		Коефіцієнт кореляції, R
	a	b	
Форміати	0,7719	81,5	0,9288
Ацетати	0,7909	52,0	0,9955
Пропіонати	0,7556	91,3	0,9867

* - значення t_{cc} складних ефірів та $t_{cc}^{алк}$ взяті за довідниками [66, 82];

Дані таблиці показують, що для ацетатів та пропіонатів наведені константи розрахунку та методика в цілому працюють добре. Поганий результат досягнуто для форміатів, що свідчить про нетиповість залежності. Спроба обрати уніфіковані константи показала, що краще працюють константи для пропіонатів, але навіть із їх використанням для всіх ефірів нормальної будови $R = 0,853$, а для сукупності ефірів нормальної та ізомерної будови $R = 0,66$. Крім того, жодні з цих констант не підходять для інших складних ефірів – бутиратів, валеріатів, гексаноатів тощо.

У даній роботі опрацьовано декілька напрямів досліджень [5, 181, 182] для підвищення точності розрахунку t_{cc} естерів. У роботі [182] запропоновано методику, яка передбачає використання t_{cc} алкан- або спирт- залишків молекули ефіру, груп $C=O$ та $-O-$ з розрахунком еквівалентної довжини молекули $\ell_{екв}$. Означені принципи розрахунку дозволили підвищити коефіцієнт кореляції прогнозу t_{cc} естерів до 0,97, але методика виявилася складною у користуванні. У роботах [181, 182] запропоновано методику, яка побудована на вдосконалених принципах розрахунку $\ell_{екв}$ молекули. Недоліком при цьому є те, що для різних гомологічних класів естерів необхідно використовувати різні коефіцієнти для визначення $\ell_{екв}$ молекули.

На початковому етапі досліджень [182] визначення $\ell_{екв}$ молекули ефіру проведено за схемою складових на базі найпростішого складного ефіру – метилформіату:



де 1, 2, 3 – структурні компоненти метилформіату (зв'язки $C-O$, $C=O$), довжина кожного прийнята $\ell = 2$; R_1 та R_2+R_3 – алкільні залишки спирту та карбонової кислоти; R_2 – частина радикалу в ацетатних та більш довгих групах кислотного залишку до валеріату включно; його довжину приймають $\ell = 2$; R_3 – частина радикалу в

гексаноатах та більш довгих групах, має довжину за кількістю атомів карбону.

Аналіз показав, що відповідно до будови молекули складних ефірів можна виділити складові, які впливають на t_{cc} : $C_nH_{2n+1}-$; $C_nH_{2n-1}O-$; $>C=O$. Тоді t_{cc} складових обирають за алканами, спиртами відповідної довжини та для монооксиду карбону CO. Але виявилось, що кислотний та спиртовий залишки мають різний внесок в t_{cc} ефіру. В методиці розрахунку, що пропонується, це було враховано через $l_{екв}$ молекули. Для розрахунку $l_{екв}$ молекули була прийнята схема, за якою базою розрахунку прийнято структуру метилформіату: $l_{екв}$ молекули розраховують як середньоарифметичну за довжинами її складових, згідно з викладеною вище методикою. Довжину груп із будови приймають за стандартною методикою розрахунку їх середньої довжини [55, 101]. Так, розрахункова $l_{екв}$ бутилоктаноату (має 5 структурних складових) буде дорівнювати: $l_{екв} = (R_1 + 2 + 2 + 2 + (R_2 + R_3))/5 = (4 + 2 + 2 + 2 + (2 + (8-5)))/5 = 3,0$; для метилвалеріату (4 складові): $l_{екв} = (2 + 2 + 2 + R_2)/4 = (2 + 2 + 2 + 2)/4 = 2$.

Розрахункова $l_{екв}$ ефірів із метиловою та етиловою групами від форміатів до валеріатів виявляється однаковою – «2». Це говорить про те, що, відповідно до обраної методики розрахунку, t_{cc} цих ефірів не залежить додатково від кількості атомів карбону в ланцюгах, а визначається лише t_{cc} складових ефіру.

З точки зору хімічного походження, естер є похідною спирту і карбонової кислоти, а спирт, у свою чергу, – алкану, карбонова кислота – спирту як проміжного ланцюга, тому для розрахунку були прийняті наступні розрахункові варіанти складу естерів: 1) «алкан + CO + спирт»; 2) «спирт + спирт»; 3) «алкан + спирт»; 4) «алкан + алкан». Менші похибки розрахунку отримані для варіанту №1, а розрахунок t_{cc} ефіру проведено за t_{cc} складових [55, 101] (алкан, спирт та CO) за формулою:

$$t_{cc} = 0,6(t_{cc}^{алк} + t_{cc}^{сп} + t_{cc}^{CO})/l_{екв}. \quad (3.50)$$

Так, t_{cc} бутилоктаноату (t_{cc} бутану – 405 °С, октанолу – 215 °С, CO – 605 °С) буде становити: $t_{cc} = 0,6(405 + 215 + 605)/3 = 245,0$ °С (за довідником – 230 °С [66, 82]); t_{cc} метилвалеріату (t_{cc} метану – 537 °С, пентанолу – 300 °С, CO – 605 °С): $t_{cc} = 0,6(537+300+605)/2 = 432,6$ °С (за довідником – 420 °С [66, 82]). Досягнуто $R = 0,97$.

Спроби створити формулу, яка не враховує карбонільну групу C=O, показали,

що похибка розрахунку значно збільшується. Тобто ця група стабілізує t_{cc} естерів. Тоді визначення t_{cc} за даною методикою проводять із урахуванням t_{cc} алкан-радикалу спиртового залишку, діоксиду карбону та спиртового радикалу карбонової кислоти, для яких значення t_{cc} є відомими або легко визначаються. Хоча отримано непоганий коефіцієнт кореляції, методика виявилася складною, потребує знання t_{cc} радикалів (методику можна було розвинути й на інші гомологічні класи алкан-похідних сполук). Тому було прийнято рішення шукати інший підхід до визначення t_{cc} естерів.

З метою отримання більш універсальної залежності, був проведений аналіз взаємозв'язку t_{cc} складних ефірів із будовою молекули. Було проаналізовано масив довідкових значень t_{cc} 80 сполук за різними гомологічними рядами естерів нормальної та ізомерної будови; t_{cc} ефірів нормальної будови наведено у табл. 3.11.

Таблиця 3.11. Температури самоспалахування складних н-ефірів, °C [66, 82]

Кількість атомів карбону		- у ланцюгу кислотного залишку								
		1	2	3	4	5	6	7	8	10(14)
- у ланцюгу спиртового залишку	1	456	470	455	455	420	255	245	-	- (225)
	2	440	455	445	440	395	255	250	235	220
	3	435	435	430	420	370	-	-	-	-
	4	285	330	385	350	-	240	-	230	-
	5	265	290	300	290	-	-	-	-	-
	6	250	255	260	255	-	-	-	-	-
	7	250	230	240	240	-	-	-	-	-
	8	240	220	230	230	235	-	-	-	-
	9	230	218	224	-	-	-	-	-	-

* – жирним відмічено аномально низькі значення t_{cc} за рядами ефірів за спиртовим залишком;

** – виділені значення показують ефект стабілізації t_{cc} для молекул різного розміру.

У порівнянні з іншими гомологічними рядами алкан-похідних, залежність t_{cc} естерів від довжини карбонового ланцюга має як спільні риси, так і відмінні. Як і для інших рядів – зі збільшенням довжини як кислотного, так і спиртового залишку, t_{cc} естерів зменшується. Але має місце стабілізація значень t_{cc} за довжин кислотного залишку до 5^{-го} атома карбону та спиртового залишку до 3^{-го} атома карбону. Крім того, помітно, що за розгляду збільшення кількості атомів карбону в кислотному залишку має місце аномальне зниження t_{cc} для усіх форміатів у межах до 6^{-го} атома карбону спиртового залишку та підвищене значення t_{cc} ефірів із максимумом спочатку для ацетатів, а після 3^{-го} атома карбону спиртового залишку – для пропіонатів, що

ускладнює розрахункове прогнозування. Тому відповідна методика повинна базуватись на теоретичному обґрунтуванні зміни t_{cc} в гомологічних рядах естерів.

Естери мають складний перерозподіл електронної щільності у молекулі, що і визначає їх особливі властивості. Основним чинником цього перерозподілу є мезомерний ефект від функціональної групи $>C=O$ [183] (кратний, сильно поляризований зв'язок), який відтягує електронну хмару та зменшує поляризованість (наслідки дії індукційного ефекту) у кислотному залишку. Це стабілізує кислотний залишок у межах 4^{-x} зв'язків $C-C$, тобто до 5-го атома «C», а спиртовий залишок, починаючи з групи $>C=O$ та враховуючи в якості елементу ланцюга групу $-O-$, – до 3-го атома «C» (відповідно до властивостей затухаючих процесів), що збігається з особливостями поля t_{cc} .

Молекула естеру також має два індукційних ефекти, які спрямовані назустріч один одному: по ланцюгу атомів карбону кислотного залишку та по ланцюгу атомів карбону спиртового залишку й по зв'язках $C-O$. Виникає результуючий пом'якшений індукційний ефект. Внаслідок цього має місце стабілізація спиртового залишку в межах лише двох зв'язків $C-C$. Чим довшим є карбоновий ланцюг спиртового залишку, тим більше він впливає на перерозподіл електронної щільності в кислотному залишку та призводить до більш швидкого затухання в ньому індукційного ефекту. У форміатів відсутній карбоновий ланцюг у кислотному залишку та зменшений відповідний індукційний ефект, тому молекула має більш виражену поляризацію зв'язків і меншу t_{cc} . У метилових ефірів відсутній карбоновий ланцюг у спиртовому залишку та зменшений відповідний індукційний ефект, що зменшує поляризацію зв'язків і збільшує t_{cc} .

З точки зору кластерної теорії – внаслідок означених електронних ефектів «стабілізовані» ефіри кластеризуються за місцем карбонільної групи (як кетони) – тоді один із карбонових радикалів стає по відношенню до кластеру в ізомерне положення і за принципом розрахунку довжини кластеру на її значення не впливає (розділ 2.2.4). Але «ізомерна» частина кластеру не виникає для форміатів, тому вони демонструють аномалію. Якщо робити відлік довжини спиртового залишку починаючи з карбону карбонільної групи, то $\ell_{екв}=5$ досягається вже для пропілових естерів із $n_c=3$, що відбивається в ефекті різниці «стабілізації», табл. 3.10. Ефіри поза областю «стабілізації» кластеризуються вже за алкіл-радикалами.

Розрахунок температури самоспалахування складних ефірів із опором на модифіковану методику розрахунку довжини молекули. Оскільки існує задача розробки простого, комплексного, добре чутливого методу розрахунку t_{cc} до завершення дії ефектів перерозподілу електронної щільності у молекулі, необхідно проаналізувати недоліки відомих методик розрахунку t_{cc} естерів та запропонувати шляхи вирішення проблеми з урахуванням дії ефектів перерозподілу електронної щільності.

За стандартною методикою найпростіший спосіб врахувати $\ell_{екв}$ групи $-COO-$ у схемі розрахунку середньої довжини молекули $\ell_{сер}$ для формул (1.1) – це принцип $\ell_{екв}=1$ (розділ 1.2.3). Тоді група $-COO-$ є і проміжною, і кінцевою з довжиною «1» (проводити розрахунок $\ell_{сер}$ естерів із урахуванням груп $-CO-$ і $-O-$ окремо та вважати кожну з них і проміжною, і кінцевою – зайве ускладнення методики). У табл. 3.12 наведено порівняння такого розрахунку та з використанням формул (1.1) з довідковими даними [66, 82].

Таблиця 3.12. Довідкові та розраховані температури самоспалахування складних ефірів

Речовина	Хімічна формула	За довідником, °C [66, 82]	За формулами:			
			(1.3)	(1.1) станд.	(3.47)	(1.1) модиф.
складні ефіри нормальної будови						
метилформіат	C ₂ H ₄ O	456	496	501	456	501
метилацетат	C ₃ H ₆ O	470	476	490	485	517
метилпропіонат	C ₄ H ₈ O	455	476	464	456	501
бутилформіат	C ₅ H ₁₀ O	285	395	300	294	300
етилбутират	C ₆ H ₁₂ O	440	485	395	421	464
бутилпропіонат	C ₇ H ₁₄ O	385	381	300	394	382
пропілвалеріат	C ₈ H ₁₆ O	370	443	279	401	416
гептилацетат	C ₉ H ₁₈ O	230	228	254	245	262
октилацетат	C ₁₀ H ₂₀ O	220	206	246	235	253
децилацетат	C ₁₂ H ₂₄ O	215	217	231	224	240
октилвалеріат	C ₁₃ H ₂₆ O	235	228	224	235	253
коефіцієнт кореляції з даними довідника			0,951	0,906	0,993	0,991
складні ефіри ізомерної будови						
ізопропілформіат	C ₄ H ₈ O	440	444	464	415	453
ізобутилформіат	C ₅ H ₁₀ O	425	444	434	405	430
ізопропілпропіонат	C ₆ H ₁₂ O	430	428	434	415	453
ізоамілформіат	C ₆ H ₁₂ O	320	416	395	327	358
ізопропілбутират	C ₇ H ₁₄ O	435	443	407	405	430
ізопропілізобутират	C ₇ H ₁₄ O	465	443	427	415	453
<i>трет</i> -амілацетат	C ₇ H ₁₄ O	410	424	427	401	416
2-етилбутилацетат	C ₈ H ₁₆ O	285	362	300	274	281
ізоамілбутират	C ₉ H ₁₈ O	335	412	283	327	358
ізоамілізобутират	C ₉ H ₁₈ O	390	412	300	397	400
ізоамілізовалеріат	C ₁₀ H ₂₀ O	310	412	289	327	358
коефіцієнт кореляції з даними довідника			0,85	0,78	0,966	0,958
коефіцієнт кореляції для всіх ефірів			0,9	0,879	0,979	0,977

Для деяких сполук за стандартною методикою розрахунку отримано велику похибку розрахунку, особливо для ефірів ізомерної будови, для яких коефіцієнт кореляції склав 0,78. Частково це пояснюється тим, що для перших представників різних гомологічних рядів спостерігається значна похибка розрахунку t_{cc} за формулами (1.1); а частково тим, що стандартна методика розрахунку середньої довжини молекули ефіру ізомерної будови взагалі не дозволяє отримати адекватний результат.

Для розробки нової методики прогнозування t_{cc} естерів повернемося до аналізу даних таблиці 3.11: помітні аномально низькі значення t_{cc} форміатів до гексилформіату включно та для ацетатів починаючи з бутилацетату. Водночас для пропіонатів і бутиратів, починаючи з бутилпропіонату та бутилацетату, спостерігається завищена t_{cc} .

За будовою складні ефіри, як і кетони, мають карбонільну групу (зв'язок $C=O$) посередині карбонового ланцюга, тому мезомерний ефект перерозподілу електронної щільності розповсюджується в обидва боки молекули. Відповідно молекула отримує підвищену здатність до опору температурному впливу. З цього раніше [5] був зроблений висновок, що розповсюдження мезомерного ефекту в обидва боки призводить до того, що за умови впливу температури молекула поводить себе як така, $\ell_{екв}$ якої у два рази є меншою, ніж кількість атомів карбону в молекулі (розділ 3.2.2.2). Це можна взяти як базовий принцип підходу і для розрахунку t_{cc} складних ефірів, але аналіз t_{cc} різних гомологічних рядів складних ефірів показує, що необхідно врахувати додаткові особливості їх будови. Крім того, для кетонів t_{cc} різко знижується після десяти атомів карбону в молекулі та слабо залежить від її ізомерної або циклічної будови, що пояснюється закінченням дії мезомерного ефекту в ланцюгу.

Форміати (один атом карбону в ланцюгу кислотного залишку естеру) є першим класом гомологічного масиву естерів, але для них спостерігається аномальне заниження t_{cc} . Стосовно головної відмінності форміатів від інших естерів необхідно зауважити, що зв'язок $C=O$ знаходиться наприкінці молекули. Так само альдегіди відрізняються від кетонів (за умови кластеризації за місцем карбонільної групи – не утворюється алкільної групи в «ізомерному» положенні), що і проявляється у зниженні t_{cc} . Для форміатів ефект меншої кількості атомів карбону в молекулі починає перемагати лише після зростання

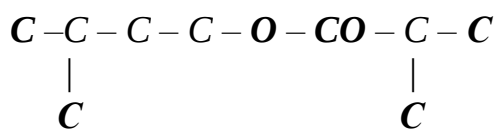
кількості атомів карбону в спиртовому залишку до $n_c = 6$.

Тому було проведено спробу апроксимувати залежність $t_{cc}(l_{екв})$ естерів, як і для кетонів, формулами (3.47) з аналогічним опором на $l_{екв}$: $l_{екв} = l_{сер}/2$. $l_{сер}$ молекули естеру розраховують за кількістю атомів карбону та кисню в безперервному ланцюгу атомів між кінцевими групами з урахуванням еквівалентних довжин форміатної (за наявності – як «3») та -О- груп. Ці оксигенвмісні групи, на відміну від стандартної методики, не враховують як кінцеві. Для метилових, етилових, пропілових естерів, в яких кількість атомів карбону в кислотному залишку є більшою за «3» еквівалентну довжину групи -О- прийнято «1». Для ефірів із $l_{екв}$ спиртового залишку більшою за «3,5», але з кислотним залишком, меншим за «4», $l_{екв}$ групи -О- прийнято за гомологічними рядами: форміати та ацетати – «4», пропіонати – «3», ізомерна будова – «2». Але методика перерахунку $l_{сер}$ на $l_{екв}$ для кетонів не зовсім підійшла для естерів, тому було прийнято $l_{екв} = 1,5l_{сер}/2 = 0,75 \cdot l_{сер}$. Для естерів нормальної будови за такої методики розрахунку t_{cc} отримано коефіцієнт кореляції 0,993, для ізомерної будови – 0,966 (табл. 3.12), менше відносне відхилення, ніж за іншими формулами.

За розробленої методики визначення довжини молекули були проведені розрахунки й за стандартними формулами (1.1). Така модифікована методика розрахунку t_{cc} забезпечила для ефірів нормальної будови коефіцієнт кореляції 0,991 та 0,979 для ефірів ізомерної будови. Такий результат ще раз підкреслює той факт, що $l_{екв}$ молекули є не просто елементом розрахункової методики, а певним фізичним параметром молекули, який потребує точного визначення.

Приклади розрахунку t_{cc} складного ефіру ізомерної будови (ізоамілізобутират $C_9H_{18}O$, $t_{cc} = 390$ °C) за різними методиками:

1. За стандартною методикою; карбоновий базис молекули:



Кількість кінцевих груп (виділено) та умовних ланцюгів у молекулі, формула (1.2): $m = 5$; $n = 10$. Еквівалентна довжина групи $-COO-$: $l_{екв} = 1$. Середня довжина карбонового ланцюга: $l_{сер} = (3+5+7+7+5+7+7+3+3+3)/10 = 5,0$; тоді за формулою (1.16) $t_{cc} = 300$ °C.

2. За запропонованою методикою. Кислотний залишок має більш, ніж «3» атоми

карбону, тому $\ell_{\text{екв}}$ для групи -O- прийнято як «1». Кількість кінцевих груп (без -O-CO-) та умовних ланцюгів у молекулі за формулою (1.2): $m = 4$; $n = 6$. Середня довжина карбонового ланцюга: $\ell_{\text{сер}} = (3 + 8 + 8 + 8 + 8 + 3)/6 = 6,33$. Еквівалентна довжина складного ефіру: $\ell_{\text{екв}} = 1,5\ell_{\text{сер}}/2 = 1,5 \cdot 6,33/2 = 4,75$; тоді за формулою (3.47): $t_{\text{cc}} = 397\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3. За стандартною формулою (1.1a), але з використанням модифікованої схеми розрахунку $\ell_{\text{екв}}$, відповідно до попереднього пункту: $\ell_{\text{екв}} = 4,75$; $t_{\text{cc}} = 358\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таким чином, запропонована методика розрахунку $\ell_{\text{екв}}$ естерів дозволяє підвищити ефективність прогнозування t_{cc} та вдосконалити стандартну методику розрахунку. Але необхідно відзначити заплутаність визначення внесків кислотного та спиртового залишків у еквівалентну та середню довжину молекулу. Тому розроблена методика потребує подальшого вдосконалення для спрощення користування.

Вдосконалення методики визначення еквівалентної довжини складних ефірів $\ell_{\text{екв}}$. Основним напрямом вдосконалення розробленої методики розрахунку t_{cc} складних ефірів обрано апроксимацію $\ell_{\text{екв}}$ відповідних гомологічних рядів.

Поле значень t_{cc} естерів відзначається нетиповою залежністю та наявністю багатьох власних гомологічних рядів [181]. Так, ацетати за малих довжин спиртового залишку виявляють дещо меншу t_{cc} , ніж формиати, які є коротшими за ацетати на одну карбонову ланку. Пропіонати за довжин спиртового залишку від 4 до 6 теж виявляють нетиповий максимум. Для перших п'яти гомологічних рядів естерів (від формиатів до валеріатів) можна відзначити, що основний вплив на t_{cc} справляє збільшення спиртового залишку більше, ніж до трьох атомів карбону, а кислотний залишок значно впливає на t_{cc} , якщо його довжина більша за п'ять (у гексаноатах та інших ефірах). Такий характер зміни t_{cc} визначається впливом на середню довжину молекули еквівалентних довжин груп C=O та -O-. За попередніми дослідженнями карбоновий ланцюг та кисневмісні групи утворюють разом каркас молекули з певною еквівалентною кількістю атомів, що можна описати як:

$$m_{\text{екв}} = m_{\text{C}} + m_{\text{C=O}} + m_{\text{-O-}}, \quad (3.51)$$

де $m_{\text{екв}}$ – еквівалентна кількість атомів у ланцюгу молекули; визначають за гомологічним класом естеру, табл. 3.13; m_{C} – внесок у довжину молекули атомів карбону; $m_{\text{C=O}}$ – внесок

у довжину молекули групи C=O; m_{O-} – внесок у довжину молекули групи -O-.

Для досліджених ізомерних сполук встановлено, що на t_{cc} впливає ізомеризація спиртового залишку $R_{сп}$ і не впливає ізомеризація кислотного залишку R_k складного ефіру. Еквівалентну довжину молекули складного ефіру можна розрахувати за тим самим принципом, що сформульовано для кетонів, оскільки група C=O знаходиться посередині карбонового ланцюга молекули.

$$\ell_{екв} = m_{екв}/2. \quad (3.52)$$

Раніше до цієї формули для естерів було введено поправочний коефіцієнт, але за вдосконаленої системи розрахунку $m_{екв}$ атомів карбону за табл. 3.13 це не потрібно.

Таблиця 3.13. Еквівалентна кількість атомів у ланцюгу молекули естеру ($m_{екв}$)

Гомологічний клас складного ефіру за кислотним залишком		$m_{екв}$	
		$m_{с\ сп} \leq 3$	$m_{с\ сп} > 3$
Форміати	HC(O)-O- $R_{сп}$	$m_{екв} = 3 + m_c$	$m_{екв} = 6 + m_c$
Ацетати	CH ₃ -C(O)-O- $R_{сп}$	$m_{екв} = 1 + m_c$	$m_{екв} = 4 + m_c$
Пропіонати	C ₂ H ₅ -C(O)-O- $R_{сп}$	$m_{екв} = 1 + m_c$	$m_{екв} = 3 + m_c$
Бутирати	C ₃ H ₇ -C(O)-O- $R_{сп}$	$m_{екв} = 1 + m_c$	$m_{екв} = 2 + m_c$
Валеріати	C ₄ H ₉ -C(O)-O- $R_{сп}$	$m_{екв} = 1 + m_c$	$m_{екв} = 1 + m_c$
Гексаноати та інші R_k -C(O)-O- $R_{сп}$		$m_{екв} = m_{с\ к} + 0,25(m_{с\ сп}-1)$	
Ізомерна будова: $m_c < 9$ $m_c \geq 9$		$m_{екв\ із} = m_{екв} - 0,25$	
		$m_{екв\ із} = m_{екв} + 1,5/n_{із\ груп}$	

m_c – кількість атомів карбону в найдовшому ланцюгу молекули складного ефіру;
 $m_{с\ сп}$ – кількість атомів карбону в спиртовому радикалі $R_{сп}$ молекули складного ефіру;
 $m_{с\ к}$ – кількість атомів карбону в кислотному радикалі R_k молекули складного ефіру;
 $m_{екв\ із}$ – еквівалентну кількість атомів у ланцюгу ізомерної молекули визначають за відповідним гомологічним рядом (наприклад, $m_{екв}$ ізопропілбутирату розраховувати за бутиратами);
 $n_{із\ груп}$ – кількість «бокових» ланцюгів у молекулі ізомерної будови.

За результатами проведеного аналізу [181] залежність $t_{cc}(\ell_{екв})$ для естерів від можна апроксимувати на основі формул (3.47) та (3.49):

$$\ell_{екв} < 5: \quad t_{cc} = 200 + 100 \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{\ell_{екв}}}}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (3.53a)$$

$$\ell_{екв} > 5: \quad t_{cc} = 200 + \frac{100}{(2 \cdot \ell_{екв} - 9)} \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{\ell_{екв}}}} + 0,25(2 \cdot \ell_{екв} - 10), \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (3.53б)$$

Формули (3.53, а і б), на відміну від інших методик, враховують збільшення t_{cc} молекул з $\ell_{екв} > 10$, що було впроваджено під час розрахунку t_{cc} спиртів (розділ 3.2.2.4).

Це явище виникає внаслідок того, що всередині молекули з'являється ділянка, яка не охоплена дією ефектів перерозподілу електронної щільності за довжиною молекули.

Для всього масиву складних ефірів нормальної та ізомерної будови за формулами (3.53) для t_{cc} отримано коефіцієнт кореляції 0,99 (за стандартною методикою – 0,88); за стандартною методикою, але з використанням наведеної методики розрахунку еквівалентної довжини складного ефіру, – 0,988.

Недоліком методики з використанням таблиці 3.13 є необхідність розраховувати $\ell_{екв}$ для різних гомологічних класів естерів за різними формулами. Тому був проведений пошук напрямів для узагальненого розрахунку $\ell_{екв}$ молекул естерів. Як було відмічено, більший вплив на t_{cc} складних ефірів створює довжина спиртового залишку. Цей вплив було досліджено в межах сукупності експоненційної та кореневої залежностей:

$$\ell_{екв} = K_1 1,65 \sqrt{m_{c_{сп}}} + K_2 e^{-K_3 m_{c_{сп}}} + K_4 m_c - \frac{K_5}{m_{c_{сп}}}, \quad (3.54)$$

де K_1, K_2, K_3, K_4, K_5 – емпіричні константи, пов'язані з перерозподілом дії електронних ефектів за довжиною молекули складного ефіру різних гомологічних класів, табл. 3.14.

Таблиця 3.14. Константи формули (3.54) визначення еквівалентної довжини молекули естеру

Гомологічний клас естеру за кислотним залишком		K_1		K_2	K_3	K_4	K_5
		$m_{c_{сп}} \leq 3$	$m_{c_{сп}} > 3$				
Форміати	$HC(O)-O- R_{сп}$	1	1,6	1,55	0,7	0	0
Ацетати	$CH_3-C(O)-O- R_{сп}$	1	1,55	1,05	0,65	0	0
Пропіонати	$C_2H_5-C(O)-O- R_{сп}$	1	1,5	1,55	0,6	0	0
Бутирати	$C_3H_7-C(O)-O- R_{сп}$	1	1,45	1,15	0,3	0	0
Валеріати	$C_4H_9-C(O)-O- R_{сп}$	0	0	5	0,35	0,55	3,3
Гексаноати та інші	$R_k-C(O)-O- R_{сп}$	0	0	2,6	0,7	0,675	0

Розрахунок t_{cc} естерів із використанням формул (3.53) і (3.54) дозволяє отримати $R=0,99$ відносно довідкових даних [66]. Але і даний розрахунок $\ell_{екв}$ молекули також вимагає застосування різних коефіцієнтів для різних гомологічних рядів естерів.

Отримано спрощену залежність для $\ell_{екв}$ молекули естеру з використанням значень кількості атомів карбону в молекулі та в її спиртовому залишку:

$$\ell_{екв} = 2 + \frac{0,9(m_{c_{сп}} + m_{c_{к-уявн}})^2}{m_c + 1}; \quad (3.55)$$

де $m_{C_{K\_уявн}}$ – уявна кількість атомів карбону в кислотному залишку молекули естеру – за фактичною кількістю атомів карбону в цьому залишку (в межах $m_{C_{K\_}} = 1\div 5$):

$$m_{C_{K\_уявн}} = -0,083m_{C_K}^3 + 0,893m_{C_K}^2 - 2,024m_{C_K} + 1,2 \quad (3.56)$$

Розрахунок $\ell_{екв}$ молекули складного ефіру за формулами (3.55) та (3.56) дозволяє прогнозувати t_{cc} за формулами (3.53) з коефіцієнтом кореляції 0,93, що є недостатнім. Тому проведено наступний етап апроксимації залежності еквівалентної кількості каркасоутворюючих атомів у ланцюгу молекули $m_{екв}$ від кількості атомів у кислотному залишку складного ефіру, за принципами, наведеними у табл. 3.13:

$$m_{екв} = 1 + m_c + \frac{2}{m_{C_{сп}}^{10}} + j \cdot z_{C_{K\_уявн}}, \quad (3.57)$$

де j – коефіцієнт кількості атомів карбону в спиртовому залишку молекули, для $m_{C_{сп}} \leq 3$ $j = 0$, для $m_{C_{сп}} > 3$ $j = 1$; $z_{C_{K\_уявн}}$ – параметр уявної кількості атомів карбону в кислотному залишку молекули естеру, що містить більше, ніж «3» атоми карбону в спиртовому залишку (в межах $m_{C_{K\_}} = 1\div 5$) з використанням формули (3.56):

$$z_{C_{K\_уявн}} = 3 - m_{C_{K\_уявн}}. \quad (3.58)$$

Розрахунок $\ell_{екв}$ молекули естеру за формулою (3.52) з використанням розрахунку еквівалентної кількості атомів у ланцюгу молекули за формулами (3.57) та (3.58) дозволяє прогнозувати t_{cc} за формулами (3.53) з коефіцієнтом кореляції 0,99.

Але з розглянутих варіантів розрахунку $\ell_{екв}$ молекули естеру більш простим та зрозумілим варіантом виявилася схема на підставі табл. 3.13 та формул (3.52) і (3.53).

3.2.2.6 Розробка методики узагальненого розрахунку температури самоспалахування органічних речовин різних гомологічних класів

Основним параметром самовільного запалювання газоповітряних сумішей є їх температура самоспалахування (t_{cc}). За проведеним дослідженням визначальною причиною наявності похибок під час розрахунку t_{cc} є неточність методик визначення

середньої довжини молекули горючої речовини $\ell_{\text{сер}}$. Це зумовлено тим, що існуючі методики опосередковано враховують ефекти перерозподілу електронної щільності хімічних зв'язків у молекулі та механізми кластероутворення. У даній роботі проведено опосередковане врахування цих факторів, що дозволило розробити нову узагальнену методику прогнозування $t_{\text{св}}$ для алкан-похідних сполук різної будови. Стандартні методики погано працюють на розширений масив органічних сполук. Так, розрахунок $t_{\text{св}}$ естерів ізомерної будови за стандартною методикою [55] з використанням формул (1.1) дає $R = 0,78$ [182], а з розробленою методикою визначення $\ell_{\text{екв}} = 0,99$. Близькі результати досягнуто для кетонів та спиртів. На рис. 3.10 показано порівняння розрахункової та дослідної залежностей $t_{\text{св}}$ ($\ell_{\text{сер}}$) кетонів нормальної та ізомерної будови, які були розраховані за запропонованою методикою з використанням формул (3.47) (рис. 3.10, а) та за стандартною методикою з використанням формул (1.1), (рис. 3.10, б).

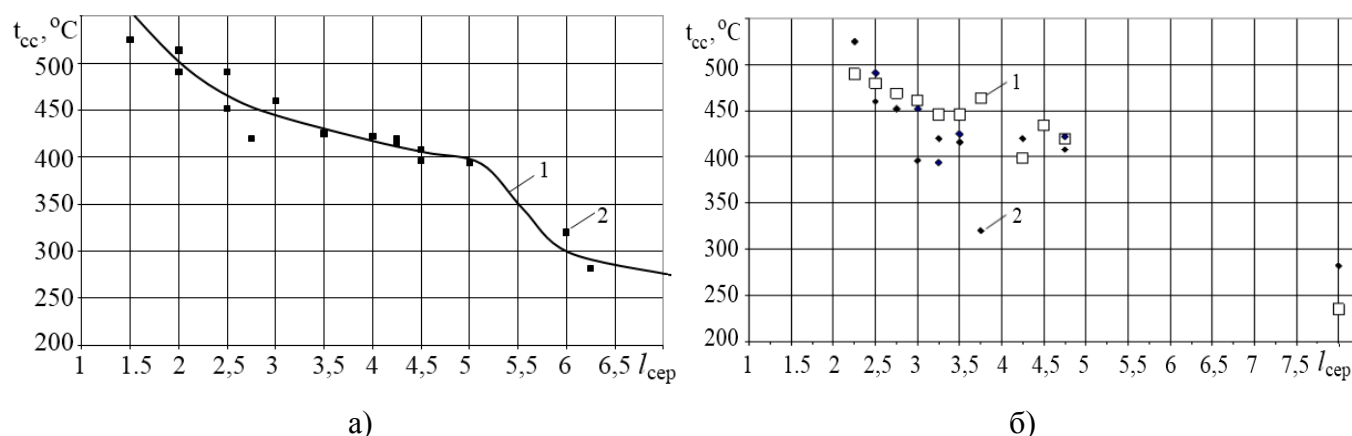


Рис. 3.10. Прогнозування $t_{\text{св}}$ кетонів: а) за запропонованою методикою; б) за стандартною методикою; 1 – розрахункова залежність, 2 – дослідні дані [66, 82]

Стосовно параметра $\ell_{\text{сер}}$ (або $\ell_{\text{екв}}$) молекули виникає такий аспект, що відносно неї, якщо вона правильно порашована, навіть дослідні дані повинні лягати у межі чіткої залежності. Це більшою мірою забезпечує розрахункова методика; у той же час, наявність відхилень цієї дослідної залежності від чіткої послідовності значень свідчить про можливість подальшого вдосконалення методики прогнозування $\ell_{\text{сер}}$ (або $\ell_{\text{екв}}$) молекули. Другим важливим аспектом є збіжність дослідних даних із розрахунковими результатами. Знов таки кращі результати демонструє розроблена

методика прогнозування t_{cc} , але все ж таки помітна її недосконалість. Але розроблена методика чітко відбиває зміну t_{cc} після досягнення $\ell_{сер} = 5$.

За розробленою методикою розглянуто існування у молекулах оксигенвмісних алкан-похідних перерозподілу електронної щільності внаслідок накладання індукційного ефекту кінцевих метилових груп та мезомерного ефекту карбонільної та гідроксильної груп. Ефекти згасають на 5-му карбоні від місця виникнення після 4-х насичених зв'язків за властивістю згасаючих процесів. Тому для n-алканів значне падіння t_{cc} спостерігається починаючи з пентану ($n_c=5$).

Для кетонів і естерів наявність карбонільної групи посередині молекули забезпечує існування двох ділянок в обидва боки з «пентановим» ефектом та температурну міцність молекул із кількістю атомів у каркасному ланцюгу до $n_c=10$; тоді відносно n-алканів вони поведуть себе як у 2 рази коротші відносно дійсної довжини молекули. В альдегідів навпаки, карбонільна група розташована наприкінці молекули, що зменшує температурну тривкість молекули і вона поводить себе як у 2 рази довша. Тоді перший гомологічний ряд естерів, форміати, є схожим на альдегіди, оскільки карбонільна група знаходиться наприкінці молекули, однак група $-O-$, яка знаходиться поруч, частково нівелює очікуваний ефект, тому зменшення t_{cc} є незначним. У спиртах існує багато варіантів взаємного розташування метильних та гідроксильних груп, що створює відповідну кількість варіантів перерозподілу електронної щільності. Для простих ефірів, як і для алканів нормальної будови, спостерігається мінімум стійкості молекули за $m_c = 10$.

У молекулах із $\ell_{сер} > 10$ спостерігається незначне зростання t_{cc} [55, 82], що пов'язано із завершенням дії електронних ефектів і виникненням в середині молекули області з незмінною електронною щільністю. На підставі аналізу розроблених раніше залежностей для прогнозування t_{cc} органічних оксигенвмісних сполук різних гомологічних класів (3.47), (3.49), (3.53) розроблено узагальнену формулу [6]:

$$\ell_{сер} < 5: \quad t_{cc} = K_1 \cdot 200 + K_2 \cdot 100 \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{\ell_{сер}}}}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (3.59a)$$

$$\ell_{сер} \geq 5: \quad t_{cc} = K_1 \cdot 200 + \frac{K_2 \cdot 100}{(2\ell_{сер} - K_3)} \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{\ell_{сер}}}} + K_4(2\ell_{сер} - 10), \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (3.59b)$$

де K_1 – коефіцієнт базової t_{cc} відносно найменшої t_{cc} у гомологічному ряду алканів – 200 °С; K_2 – коефіцієнт збільшення/зменшення t_{cc} в даному гомологічному ряду відносно ряду алканів; K_3 – подвійна критична середня довжина молекули, за якої спостерігається початок області мінімуму для t_{cc} ; K_4 – коефіцієнт збільшення t_{cc} для молекул із середньою довжиною більше за «10». Особливості розрахунку $\ell_{сер}$ різних гомологічних класів оксигенвмісних сполук наведені у таблиці 3.15 [6].

Коефіцієнт кореляції для t_{cc} , що розрахована за формулами (3.59), з довідковими даними [66, 82], становить 0,97–0,99 для різних гомологічних класів органічних оксигенвмісних сполук, що вище, ніж за стандартною методикою. Розроблена методика ефективно прогнозує t_{cc} молекул нормальної, так і ізомерної будови. Головною передумовою покращення збіжності прогнозування t_{cc} стало більш точне визначення середньої довжини молекули. Але для алканів формули працюють із $R = 0,93$, внаслідок більш різких змін залежності $t_{cc}(\ell_{сер})$. Частково це пояснюється тим, що алкани, на відміну від їх похідних, мають найменшу можливу каркасну довжину молекули «1» для метану, що додатково ускладнює профіль залежності.

Таблиця 3.15. Формула визначення $\ell_{сер}$ та коефіцієнти рівнянь (3.59) для гомологічних рядів органічних сполук

Гомологічний ряд		$\ell_{сер}$	K_1	K_2	K_3	K_4
алкани	$\ell_{сер} < 5$	за стандартною методикою	0,5	1		
	$\ell_{сер} \geq 5$		0,87	1	9	1,5
кетони		$m_c/2^1$	1	1,0	9,4	0,25
складні ефіри ²		$m_e/2^1$	1	1,0	9,0	0,25
альдегіди		$1 + 3m_c$	1,1	-1,0	9,0	0,25
спирти ³	$\ell_{сер} < 5$	$(m_{сп} + m_{сер})/2 - (3n_{гр} - 2)/m_c$ m_{Cmax}	0,675	1,1	9,0	0,2
	$\ell_{сер} \geq 5$		1,175			
прості ефіри нормальної будови ⁴	$\ell_{сер} \leq 3$	$2 + m_c$	0,925	0,9		
	$\ell_{сер} < 5$		0,925	0,8		
	$\ell_{сер} \geq 5$		0,925	-0,24	19	1

¹ – як для молекул нормальної, так і ізомерної будови;

² – m_e , еквівалентна кількість атомів карбону в ланцюгу молекули складного ефіру (табл. 2.13);

³ – $m_{сп}$, максимальна довжина гідроксильно-карбонового ланцюга (для багатоатомних спиртів – карбоновий ланцюг від групи -ОН у боковому положенні);

$m_{сер (max)}$ – середня (максимальна) довжина карбонового ланцюга молекули спирту (для багатоатомних спиртів – найменша довжина цього ланцюга між групами -ОН);

$n_{гр}$ – кількість метилових груп у положенні «1» або «2» від групи -ОН (для молекул нормальної будови умовно прийнято $(3n_{гр} - 2) = 0$);

⁴ – для диметилового ефіру $K_2 = 0,9$.

Для простих ефірів нормальної будови, як і для алканів, спостерігається мінімум стійкості молекули за $\ell_{\text{сер}} = 10$, якщо довжину молекули прийняти за принципом: $\ell_{\text{сер}} = 2 + m_c$, де 2 – еквівалентна довжина групи $-\text{O}-$; t_{cc} простих ефірів ізомерної будови можна визначити за методикою, аналогічною до спиртів, у залежності від максимальної довжини гідроксильно-карбонового ланцюга.

Подальші дослідження щодо прогнозування t_{cc} передбачають врахування припущення, що під час ініціювання горіння утворюються пероксидні кластери горючої речовини (розділ 4.3). Тоді методика прогнозування t_{cc} повинна враховувати принцип їх кластеризації та довжину, а розроблені на поточний момент схеми розрахунку середньої довжини молекули є способом отримати кореляцію із кластерною будовою.

3.2.3 Дослідження умов самозаймання твердих речовин

3.2.3.1 Розробка методики диференційно-термічного аналізу твердих матеріалів

Знання особливостей поведінки твердих матеріалів в умовах нагріву є важливою складовою заходів із забезпечення пожежної безпеки. Це стосується як будівельних конструкцій, так і горючих матеріалів. Стосовно ТГМ, то фахівців із пожежної безпеки цікавлять збереження властивостей конструкцій під час пожежі, умови та особливості виникнення, поширення горіння й вигорання ТГМ. ТГМ здатні запалюватись шляхом вимушеного запалювання за умов дії джерел запалювання, шляхом самозаймання скупчень матеріалів, а для пилоподібного стану можливе самоспалахування повітряних сумішей. Для самозаймання є характерними тривалі періоди накопичення тепла, утворення температурних полів у скупченні ТГМ та багатостадійність проявів температурного впливу. Тому для опису такого виду виникнення горіння, прогнозування розвитку і попередження потрібно проводити розширені калориметричні дослідження матеріалів.

Із самовільним загорянням скупчень ТГМ стикаються у різних галузях народного господарства, що потребує безперервного контролю температур речовин або товарів, що зберігаються, і дотримання протипожежних норм для попередження виникнення пожеж. Тому моделювання умов самонагрівання є важливим завданням, що дозволить прогнозувати рівень техногенної безпеки певного об'єкта. Модель

повинна відображати реальний фізико-хімічний процес і, у той же час, мати простоту, технологічність, швидкість оцінки.

У більшості випадків протікання хімічного, мікробіологічного й хімічного самонагрівання на певному етапі можна звести до теплової моделі. Основою теплового самонагрівання є початок розкладання твердого матеріалу й наступне окиснення продуктів термодеструкції. Процес доповнюється взаємною дифузією окисника, продуктів розкладання та окиснення в області зони реакції. Тому розвитку самозаймання є характерним неповне окиснення горючого матеріалу.

Основним процесом під час розвитку самозаймання є взаємодія кисню з матеріалом вихідної твердої речовини та із твердими і газоподібними продуктами розкладання. Тому більшість існуючих методів оцінки схильності ТГМ до самозаймання вимірюють активність речовини по відношенню до кисню з визначенням калориметричних, гравіметричних, термічних, волюмометричних показників, ступінь перетворення кисню та зміну маси, розміру, механічних, діелектричних, термодинамічних параметрів проби [55, 64, 94]. Установки термічного аналізу реалізують принципи термогравіметрії, термодилатометрії, калориметрії, термомеханохімічного аналізу тощо [121]. Дослідження стадій термодеструкції матеріалів проводять із вимірюванням зміни маси, розміру, механічних, діелектричних, термодинамічних параметрів. Більшість із цих методів є складними й не відбивають реальних умов самозаймання. Майже всі способи дослідження мають власну похибку через руйнівний характер задіяних видів впливу під час випробування.

У ряді методик аналізують кількість поглиненого (адсорбованого або хімічно зв'язаного) кисню за час досліду та ступінь його перетворення за кількістю діоксиду карбону, що виділився. Однак порівняння за цим методом широкого класу речовин є важким до застосування, оскільки однакова кількість кисню, що прореагувала, не означає рівноцінності теплових ефектів, а під час розвитку процесів самозаймання часто відбувається неповне окиснення.

Виходячи з вищесказаного, ідеальний метод визначення схильності матеріалу до самонагрівання має відображати не стільки хімічну активність матеріалу, скільки кількість тепла, що генерується під час низькотемпературної взаємодії з активним

агентом. Ускладнює прогнозування те, що самозаймання за первинним механізмом накопичення тепла може бути мікробіологічне, хімічне, фізичне та теплове. Модель самозаймання можна частково уніфікувати, якщо врахувати, що всі процеси самонагрівання на певному етапі збігаються до теплового механізму. Тоді відповідний метод калориметрії й дослідної оцінки схильності матеріалів до самонагрівання має створювати як активне окисне середовище, так і гнучкі теплові умови проведення досліду, які дозволяють контролювати процес самонагрівання.

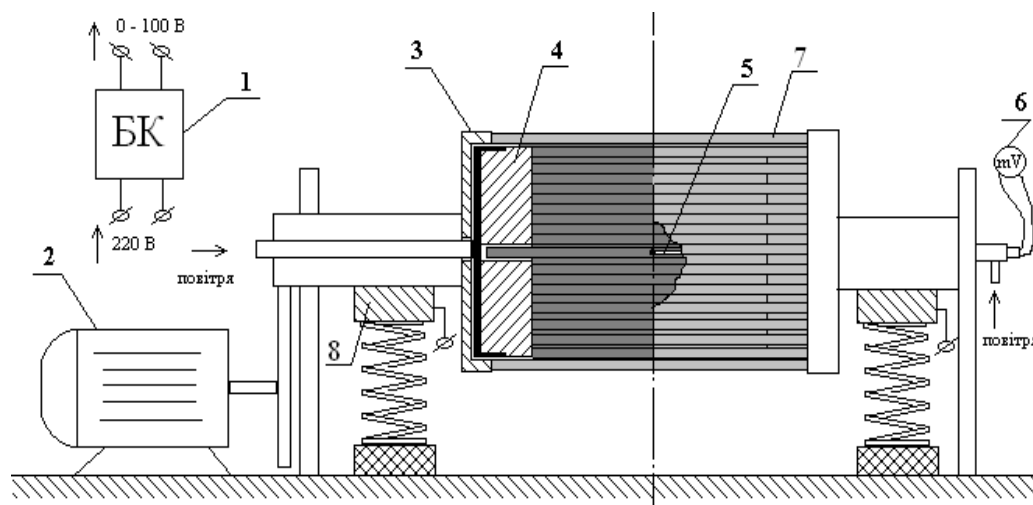
Калориметричні та термогравіметричні випробування є важливою складовою визначення пожежонебезпечних властивостей матеріалів, їх схильності до самозаймання, ступеня вогнетривкості, параметрів запалювання. Всі ці випробування реалізуються на різних приладах. Але доречно було б поєднати їх у межах одного приладу.

На практиці виникає задача дослідження матеріалів крупнозернистих фракцій, оскільки це наближає властивості проби до вихідного матеріалу. Крім того, для більш швидкого корегування теплових процесів, що можуть виникати у пробі, бажано вводити енергію відразу в пробу, а не через стінку камери.

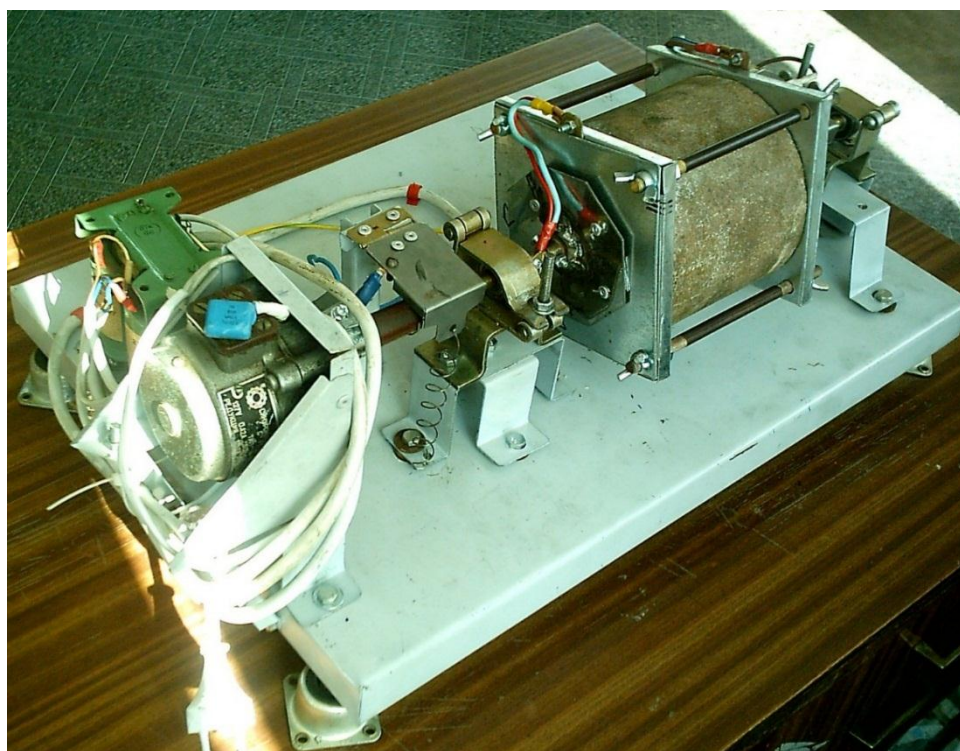
У даній роботі запропоновано та запатентовано простий метод оцінки теплових ефектів процесу окиснення ТГМ в умовах електроконтактного введення енергії за постійної швидкості нагрівання у барабані, що обертається [57]. Поява теплових ефектів у матеріалі викликає зменшення споживання електроенергії на підтримання швидкості нагріву матеріалу, фіксують відповідну критичну температуру та момент початку самонагрівання в умовах досліду. За різницею між еталонною і фактичною залежністю споживання електричної потужності можна судити про загальний тепловий ефект процесу окиснення в певному інтервалі температур. Відмінністю методу є наявність електроконтактного нагріву і вимірювання досліджуваної речовини у суміші з еталонною.

Таким чином, бажані вимоги до методу термічного аналізу, який дозволить оцінювати схильність речовин до самозаймання, реалізовані у приладі (рис. 3.11) для компенсаційного диференційно-термічного аналізу теплових ефектів в єдиному реакторі, що обертається. Прилад призначено для випробувань зернистих матеріалів на кількість компенсованого електроживлення тепловиділенням проби відносно еталонного графіка за умов електроконтактного нагріву струмопровідної еталонної частини проби. При

цьому фіксують температури, за яких спостерігається поява та різка інтенсифікація тепловиділення [57]. Методика досліджень передбачає можливість випробування матеріалів в ізотермічному режимі та в режимі нагріву із заданою швидкістю.



а) схема установки



б) установка для термографічних досліджень

Рис. 3.11. Лабораторна установка компенсаційної оцінки теплових ефектів: 1 – блок електроживлення; 2 – електродвигун реактора; 3 – реактор барабанного типу; 4 – нерухомий графітовий електрод у реакторі; 5 – термопара; 6 – мілівольтметр для вимірювання температури; 7 – термостійкий електроізоляційний корпус; 8 – графітовий струмопідвід

Головною частиною приладу термічного аналізу (рис. 3.11) є реактор – термостійкий барабан 3 об'ємом 500 см^3 , який обертається зі швидкістю 8 об.хв^{-1} , що забезпечує рівномірність режимів обробки: нагріву робочого об'єму, контакту частинок вимірюваного матеріалу з повітрям та електроконтактного режиму введення енергії. Електричну напругу подають на нерухомі графітові електроди 4 через трубчасті шинопроводи: перший застосовують для подавання повітря у реактор із витратою 6 л.хв^{-1} , другий – для розташування термопари.

Електронагрів здійснюють шляхом пропускання електричного струму крізь електропровідне еталонне низькореакційне зернисте наповнення барабана. Безпосереднє введення тепла у робочий об'єм за рахунок дисипації електричної енергії та обертання барабана підвищують чутливість способу вимірювання та створюють можливість швидкого нагріву з розподілом температур, близьким до однорідного. Швидкість нагріву обирають відповідно до необхідного параметра вимірювання: для диференціальних показників – $2\text{--}10$, інтегральних – $10\text{--}15 \text{ }^\circ\text{C/хв}$.

У разі використання металургійного коксу в якості еталонного матеріалу та рухомих електродів, температура вимірювання обмежується рівнем $600 \text{ }^\circ\text{C}$, вище за яку починається помітна реакція коксу з киснем повітря. Можна проводити досліди як за штучної подачі повітря (з надлишком), так і без подачі повітря (з нестачею). Обидва варіанти можуть мати місце водночас у різних частинах купи органічної речовини. Екзотермічні ефекти компенсують зменшенням напруги електроживлення та тепловтрати крізь стінку барабана; ендотермічні ефекти – збільшенням. Реєструють кількість споживаної електроенергії у досліді. Теплові ефекти процесів у наважці зразка визначають за різницею споживання електроенергії з еталонним графіком. Система подачі повітря може бути використана для подавання охолоджуючого інертного газу для більш швидкого коригування екзотермічних ефектів. Тоді в розрахунку загального екзотермічного ефекту враховують витрату та охолоджуючий вплив цього газу.

Робочий об'єм барабана заповнюють сумішшю еталонного струмопровідного та вимірюваного матеріалів фракції $7\text{--}10 \text{ мм}$ у співвідношенні $350 \text{ дм}^3:50 \text{ дм}^3$ зі ступенем заповнення барабана 80% . Дослідження матеріалу з таким розміром часток дозволяє використовувати відносно невеликі об'єми еталонного та досліджуваного матеріалу та

зберігає вихідні властивості досліджуваного матеріалу, на відміну від способів, що вимірюють властивості дрібнодисперсних проб. Вимірювання за однакового об'єму наважки дозволяє проводити досліди із приблизно однаковою кількістю частинок і, відповідно з однаковими кількістю контактів між ними та питомою площею реакційної поверхні [4]. Неповне завантаження та обертання барабана необхідні для поновлення перехідних контактів між електропровідними частинками проби та підтримування стаціонарного режиму нагріву. Струмопровідні матеріали можливо досліджувати без еталонного матеріалу з урахуванням відмінності в теплоємності та густині.

Еталонним матеріалом може бути будь-який струмопровідний матеріал визначеної фракції з подібними теплофізичними характеристиками до зразка, який в умовах досліду в певному діапазоні температур не здатний до фізико-хімічних перетворень і хімічних реакцій, наприклад, металургійний кокс із малою реакційною здатністю. Бажано, щоб еталонний матеріал мав уявну густину, близьку до густини вимірюваних матеріалів, для запобігання сегрегації. Для еталонного матеріалу визначається еталонна залежність підтримування обраного теплового режиму досліду. Є можливим проведення досліду як за постійної швидкості нагріву, так й за постійної потужності електроживлення. В останньому випадку індикатором теплових ефектів може бути час нагріву до заданої температури. Дослід завершується у момент займання проби, коли для підтримування процесу нагрівання з заданою швидкістю вже не потрібне електроживлення, тобто – тепловиділення у пробі перевищує тепловтрати від барабана, або за досягнення температури 600 °С, коли починається помітне окиснення рухомих електродів, – частинок коксу. Для дослідження матеріалів, які починають реагувати за більших температур, потрібно добирати інший матеріал для рухомих електродів. Але для усіх видів ТГМ, для яких може визначатися схильність до самозаймання, температурного робочого діапазону коксу достатньо.

Аналіз отриманих термограм і визначення показників досліду проводять наступним чином [184]. Встановлюють вихідні та кінцеві маси проби. Кінцеву масу досліджуваної речовини у змішаних дослідах визначають за адитивністю внесків, спираючись на відомі показники еталонного базового матеріалу. Визначають збільшення або зменшення витрат електроенергії на підтримування заданого режиму

нагріву. Визначають час нагріву проби до певної температури (за умови сталої потужності електроживлення): збільшення або зменшення цього часу визначає сумарну наявність ендо- та екзотермічних ефектів. Сумарним показником досліду є кількість компенсованого споживання електроенергії, на відміну від еталонної залежності для проведення всього досліду. Дослід із вимірюванням часу нагріву можна проводити з більшими швидкостями, ніж було зазначено раніше. Це дозволяє проводити експрес-оцінку термодінамічних властивостей матеріалів.

Інтегрально- та диференційно-термічні залежності розраховують за адитивністю внесків еталонного та досліджуваного матеріалів у сумарний тепловий ефект з урахуванням відомої залежності для еталонного матеріалу. Інтегральна залежність показує зростання сумарного електроживлення від температури і надає сумарний показник електроживлення на проведення досліду та критичні температури речовини. Перша графічна похідна надає залежність збільшення або зменшення електроживлення від температури і дозволяє оцінити похибку, що визначається відмінною початковою температурою та відмінною теплоємністю наважки від еталонної; більш чітко дозволяє визначити критичні температури досліджуваної речовини. Друга графічна похідна показує збільшення або зменшення електроживлення від еталонної залежності; наявність у досліджуваному об'єкті ендо- та екзотермічних ефектів за певних температур.

Оскільки еталонним матеріалом обрано металургійний кокс, то для апробації експрес-методу термічного аналізу було досліджено декілька проб лабораторних коксів різної якості, для яких проведено серію випробувань в умовах однакової потужності нагріву 1,2 кВт. Отримано порівняльний експрес-показник у вигляді часу нагріву до контрольної температури 450 °С, який корелює з показником тепловиділення, отриманим перерахунком інтегрального показника витрати електроенергії на проведення повного досліду (45 хв. ізотермічної витримки), табл. 3.16.

Таблиця 3.16. Зв'язок часу нагріву із сумарним тепловиділенням у досліді

Речовина	Час нагріву, хв.	Тепловиділення повного досліду, кВт·год·кг ⁻¹
Лабораторний кокс 1	2,90	2,115
Лабораторний кокс 2	3,00	3,230
Лабораторний кокс 3	3,05	3,230
Лабораторний кокс 4	3,10	3,375

Більший час нагріву властивий менш готовому коксу, оскільки при цьому відбуваються фізико-хімічні перетворення з ендотермічним ефектом. Водночас, такий кокс є і більш реакційноздатним, що в ході дослідів проявляється як більш ранній момент початку тепловиділення, що може зблизити параметр «час нагріву» для різних коксів. Менш готові та більш реакційноздатні кокси у повному досліді мають більше тепловиділення, що визначає більшу пожежну небезпеку. Табл. 3.16 показує наявність кореляції між часом нагріву проби до контрольної температури та сумарним тепловиділенням у повному досліді. З наведених проб більшу пожежну небезпеку має лабораторний кокс №4 (так само напівкокси мають більшу реакційну здатність та схильність до самозаймання, на відміну від інших коксів).

3.2.3.2. Розробка методики оцінки схильності твердих матеріалів до теплового самозаймання

Прилад одночарункової диференційно-скануючої калориметрії [57], який розроблено та описано у розділі 3.2.3.1, призначено для калориметричних вимірювань з одночасним визначенням температури займання ТГМ та може бути використано для оцінки їх схильності до самозаймання. Тому необхідно розглянути особливості реалізації даного методу калориметрії порівняно з іншими, з точки зору процесів самозаймання.

Недоліками типових методів калориметрії теплових ефектів [121,124] є неможливість швидкої компенсації екзо- та ендотермічних ефектів у зразку; вимірювання малих та подрібнених проб, що змінює властивості у порівнянні з цільним матеріалом.

Методи вимірювання температури займання твердих матеріалів [64] не вимірюють теплові ефекти процесу самонагрівання або тенденції до самонагрівання.

Стандартна методика вимірює тенденції до самонагрівання без реєстрації відповідних теплових ефектів [55, 63, 64].

Бажаною властивістю перспективного методу оцінки схильності ТГМ до самозаймання також є забезпечення можливості випробування менш подрібнених зразків (багато методик досліджують ТГМ у пилоподібному стані), що дозволить у процесі аналізу враховувати особливості цільного матеріалу.

Означені недоліки усуває розроблений спосіб диференційної скануючої

калориметрії, за яким досліджується зернистий матеріал в єдиному реакторі, що обертається, на кількість компенсованого електроживлення тепловиділенням проби відносно еталонного графіка в умовах електроконтактного нагріву струмопровідної еталонної частини проби та фіксуються температури, за яких спостерігається поява та інтенсифікація тепловиділення [5]. За даним способом вимірюють кількість тепловиділення у пробі методом компенсації електричної потужності та реєструють температуру початку самонагрівання, а також температуру займання в умовах досліду (розділ 3.2.3.1). Теплові умови, що створюються у межах методу, можна прийняти як такі, що відповідають моделі теплового самозаймання. Під час нагрівання проби за малих температур досліду спостерігаються процеси неповного окиснення, що властиво й процесам самозаймання. Оскільки повнота окиснення визначає величину можливого накопичення тепла, схильність речовин до самонагрівання корелює з показником робочої теплоти згоряння в досліді. Даний метод також розвинуто у бік визначення реакційної здатності та міцності металургійного коксу [27].

У даній роботі розроблено патент на електротермічний спосіб визначення схильності твердих матеріалів до самозаймання [58]. Об'єм барабана – 500 см³ та його обертання, електроконтактний нагрів проби, подача повітря виявляються достатніми умовами для створення загальної зони накопичення тепла, що є необхідним для самонагрівання. Електричну напругу подають на нерухомі графітові електроди. Обертання барабана дозволяє створити розподіл температур, близький до однорідного, що перетворює реакційну камеру на модель осередку самозаймання. Швидкість нагріву обирають відповідно до потрібного параметра вимірювання від 2 до 15 °С·хв⁻¹ ($t_{\text{сн}}$, $t_{\text{займ}}$, час нагріву за постійної потужності електроживлення, споживання електроенергії протягом досліду). Еталонним матеріалом, який також виконує функцію рухомого електроду, обрано металургійний кокс фракцією 7–10 мм, оскільки він має теплофізичні характеристики, близькі до ТГМ органічного походження (деревина, вугілля тощо) та в умовах досліду – до 600 °С не здатний до фізико-хімічних перетворень. Під час визначення схильності твердих вуглецевих матеріалів до самозаймання металургійний кокс імітує наявність інертного у певному діапазоні температур твердого вуглецевого залишку, що утворюється за умов піролізу таких речовин. Для еталонного матеріалу

визначають еталонний графік проведення обраного теплового режиму досліду.

Обертання реактора для методики визначення схильності ТГМ до теплового самозаймання необхідно для стабілізації та стандартизації теплового режиму випробування проби (створення цільного осередку самозаймання), а також для оновлення електричних контактів між частинками проби за умов її електронагріву. Тобто необхідно сформулювати для різних проб однакові умови окиснення, теплообміну та накопичення тепла, у тому числі й за рахунок добору способу завантаження барабана.

У різних методах дослідження зернистих матеріалів існує проблема способу відбору проби – за масою або об'ємом. Вирішення цього питання істотно впливає на результати випробування та є індивідуальним для кожного випадку та ґрунтується на аналізі характеру впливу на матеріал великої групи факторів за умов випробування. Тому чутливим параметром до способу завантаження барабана, що обертається, зернистим матеріалом (за масою або за об'ємом) можуть виявитися різні технологічні властивості проби.

У більшості методик із дослідження зернистих матеріалів приймають відбір проб за масою. Так, для визначення технологічних фізико-хімічних властивостей доменного коксу, зокрема реакційної здатності, прийнято відбирати пробу за масою [122, 185–187]. Це пов'язано, в першу чергу, з тим, що масу визначати простіше, і це можна зробити з необхідною мірою точності. За методикою [185] випробування коксу з фракцією +20 мм та масою 50 (25) кг на міцність проводять у великому (малому) барабані (100 обертів). На цей час металургійна галузь підтримує міжнародний стандарт [188]: термомеханічним випробуванням піддається кокс фракції 19–22 мм масою 200 г за швидкості обертання барабана 20 об·хв⁻¹. Електротермічний метод «УХІНу» [122] передбачає випробування коксів з фракцією 6–10 мм масою 200 г протягом 45 хв. у барабані з обертанням 30 об·хв⁻¹ та за подавання повітря, що забезпечує протікання окисно-відновних реакцій і стирання коксу. За замовчуванням передбачають, що однакова маса проб буде створювати однакові умови для впливу на різні проби.

Відповідно для отримання адекватних результатів вимірювання у розробленій установці (рис. 3.11) необхідно прийняти один із варіантів завантаження: випробування проб з однаковою масою, але варіативного об'єму; випробування проб з однаковим

об'ємом, але варіативної маси. Випробування має створювати ідентичні умови на різних матеріалах для отримання чутливого відгуку за аналізованим показником.

Незважаючи на те, що у всіх проаналізованих методиках визначення міцності та реакційної здатності зернистих матеріалів прийнято завантаження за масою, існує ряд міркувань, які говорять на користь добору проби за об'ємом. Тому поставлено завдання проаналізувати вплив на показники термомеханохімічного випробування в барабані, що обертається, фіксованої маси або об'єму вихідної проби. Необхідно порівняти умови випробування зернистих матеріалів у камері, що обертається, за мікродугового впливу та реакції з газоподібним окисником за означених способів відбору проби.

1. Кількість частинок. Відбір проби даної фракції за об'ємом забезпечує близьку кількість частинок у різних дослідах і, відповідно, близьку площу поверхні механічної, хімічної та електроконтактної взаємодії частинок. У той же час, аналіз обробленої в барабані проби показує, що фракція < 1 мм на 90 % складається з частинок $< 0,5$ мм [189]. Це говорить про те, що руйнування зразка відбувається саме поверхнею частинок. Тому близька інтенсивність дії механічних, хімічних, мікродугових факторів буде мати місце у разі випробування проб, що мають стандартний об'єм.

2. Ступінь заповнення барабана визначає довжину шляху пересипання насипу частинок під час його обертання. На стирання частинок більший вплив має не маса проби, а довжина шляху пересипання частинок. При цьому незначна розбіжність значень мас частинок матеріалів із різною густиною незначною мірою впливає на величину зусиль, що стирають або розколюють. Враховуючи діапазон уявних густин ТГМ, що випробуються, у разі добору проб за масою буде різний рівень заповнення реакційної камери: крім різного шляху пересипання, буде іншою й кількість частинок, які одночасно пересипаються.

3. Температура випробування. Різний ступінь заповнення барабана, за умови вимірювання температури камери по осі її обертання, призводить до того, що точка вимірювання температури може зрушуватися: 1) ближче до центру завантаження (такий контроль формує найменшу середню температуру проби); 2) до периферії; 3) у газовому середовищі над рівнем проби (максимальна середня температура проби). Крім того, обертання усереднює температуру в об'ємі зернистої проби в барабані та

наближує умови до ізотермічних. Різний рівень заповнення барабана у разі відбору проб за масою визначає різну інтенсивність перемішування і, відповідно, різний ступінь наближення до ізотермічного режиму у пробі.

4. Однаковість площі реакційної поверхні є важливою для фізико-хімічних процесів, що мають місце у барабані, вона є пропорційною кількості частинок. Це досягається за умови випробування проб рівного об'єму.

Проба, яку взяли для випробування зі стандартною масою, але з меншою уявною густиною, ніж має еталонний матеріал, який з цією масою забезпечує заповнення 70 % барабана, матиме більший об'єм і більшу кількість частинок встановленої фракції. Тому в ході дослідів будуть спостерігатися більш інтенсивна сумарна реакція, ніж в еталонній пробі тієї ж реакційної здатності, через збільшення реакційної поверхні; менш інтенсивне стирання, через менший шлях обсипання зовнішнього шару насипу під час обертання барабана; дещо менша середня температура проби, через потрапляння осьової термопари ближче до центру насипу, тому спостерігається недогрів проби та зменшення показників реакційної здатності та стирання. Тобто добір проб за масою зближує показники оцінки якості різних проб і знижує чутливість методу.

Проба, яка підготовлена за стандартним об'ємом та має меншу уявну густину, ніж еталонний матеріал, буде мати меншу масу, але займати той самий об'єм у барабані, мати ту ж кількість частинок, шлях пересипання та площу реакційної поверхні. Тому за інших однакових фізико-хімічних властивостей з еталонним матеріалом будуть спостерігатися однакові: інтенсивність реакції, стирання, шлях пересипання частинок, середня температура та градієнт температур у пробі. Це визначає вищу чутливість випробування. Похибка дослідів при цьому є меншою і залежить від похибки визначення об'єму.

Необхідність добору проб за об'ємом для отримання адекватних та стабільних показників перевірено за дослідом. У вибраному режимі обробки провели визначення ступеня газифікації (як функції реакційної здатності) за різних мас та об'ємів проб для еталонного коксу та металургійних коксів різної уявної щільності. Потім провели аналогічний експеримент для суміші зазначених проб із тими самими сумарними масами, що і для індивідуальних проб. При цьому отримано об'єм, відмінний від об'ємів індивідуальних проб еталонного і вимірюваного коксів. Тобто випробуванню

підлягав той самий кокс із тією самою масою, але з іншим об'ємом проби. Прийнято припущення, що якщо умови випробування добре корелюють із масою проби, то результат досліду не зміниться. Залежно від того, який механізм впливу на пробу переважає, ступінь газифікації корелюватиме або з вихідною масою, або з об'ємом проби в межах лінійної залежності.

У ході експерименту отримано лінійні залежності ступеня газифікації індивідуальних проб даного коксу в діапазоні об'ємів 350–400 см³ і масою 200–235 г, рис. 3.12. Потім на графік нанесли дані, отримані для змішаних проб коксів різної уявної густини (рис. 3.12, пунктир). Змішані проби, за тієї самої маси 200 та 210 г зайняли більший об'єм – 380 та 385 см³. Ступінь газифікації (реакційна здатність), розглянута як залежність від об'єму змішаної проби, досить точно потрапляє в область лінійних залежностей з коефіцієнтом кореляції 0,99. Залежність ступеня газифікації від маси змішаної проби має низький коефіцієнт кореляції 0,54 та не ідентифікується за графіком якості досліджуваного коксу. Це підтверджує прийняте припущення, що реакційна здатність матеріалу в досліді є пропорційною об'єму проби (та реакційній поверхні) і не залежить від маси проби.

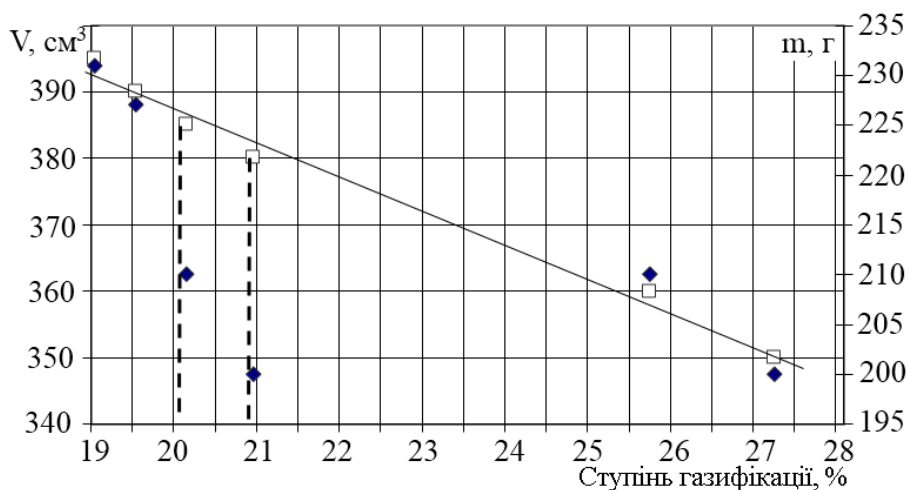


Рис 3.12. Ступінь газифікації за термомеханохімічного випробування коксу: ♦ – дані за масою проби, □ – дані за об'ємом проби; пунктир позначає дані для змішаних проб

Таким чином, експеримент підтвердив, що висока збіжність результатів термовипробування матеріалів за параметром реакційної здатності у барабані, що обертається, досягається у разі відбору проб за об'ємом.

Як показано, зміна об'єму проби впливає на інтенсивність стирання та протікання

хімічної реакції. Це дозволяє вибрати технологічно вигідну міру заповнення барабана. У даному випадку стирання не потрібне (оскільки у різні матеріали мають різний ступінь стирання і це буде змінювати результати дослідів), тому завантаження барабана обрано з добром проб як 80 % від робочого об'єму барабана. Це забезпечить розпушування проби, малий шлях пересипання, слабку інтенсивність стирання частинок. Більший ступінь заповнення може викликати погіршення перемішування, розподіл тепла у пробі та перегрів її центральної частини, яка контролюється термopарою, та недогрів периферії. Тоді середня температура проби буде зниженою. Тому чим ширший буде діапазон уявних густин матеріалів, що випробовуються, тим більшою буде похибка вимірювання за умови випробування проб у барабані, взятих за масою.

В якості активного агента для дослідження карбонізованих матеріалів можна використовувати різні газоподібні речовини. Гетерогенні процеси самозаймання багатьох речовин відзначаються високою роллю вологи [190], що підтверджується раптовими викидами газу зі зволоженого вугілля у межах підготовчих процесів перед самозайманням [191]. А активація вуглецевих матеріалів (розвиток пористої структури) може протікати як у кисневому середовищі, так і у середовищі пари води або вуглекислого газу [192]. У той же час, основним процесом самонагрівання є взаємодія кисню з матеріалом твердої речовини, а також із газоподібними продуктами його розкладання. Тому більшість розроблених методів оцінки схильності ТГМ до самозаймання визначають активність речовини до кисню або ступінь його перетворення [121]. Більшість із цих методів конструктивно є складними та дорогими. Але однакова кількість кисню, що прореагував, не означає рівноцінності теплових ефектів, що робить таку оцінку схильності матеріалу до самозаймання неточною. Виходячи з вищесказаного, ідеальний метод визначення схильності матеріалу до самонагрівання має відображати не стільки хімічну активність матеріалу, скільки кількість тепла, що генерується процесом низькотемпературних реакцій. Первинним імпульсом, який викликає самонагрівання вугілля, є тепловиділення під час адсорбції парів та газів за низьких температур за рахунок ММВ по поверхні мікропор частинок з наступним утворенням пероксидних комплексів.

Як активні агенти застосовують гази CO_2 , H_2O , O_2 ; відмінність їх застосування

полягає у різних енергіях активації та швидкостях хімічної взаємодії з речовиною, а також у різних розмірах молекул. Остання обставина визначає розміри мікропор, в які активний агент може проникати і поглинатися, а тому й ефективну поверхню взаємодії, що також впливає на швидкість хімічної реакції. Оцінка застосування різних активних агентів для визначення реакційної здатності матеріалів показує, що застосування кисню дозволяє проводити цю оцінку за менших температур, а тому в більш простих технологічних умовах при збереженні адекватності визначення. Крім того, CO_2 та H_2O не підходять як активні агенти для багатьох речовин.

Результатом проведення вимірювань за розроблених умов є отримання термограм зміни споживаної електроенергії в досліді та її відмінності від еталонної залежності. Визначають також вихідні, кінцеві маси проби та масу проби, що прореагувала. Кінцеву масу досліджуваної речовини у змішаних дослідях визначають за адитивністю внесків. Аналіз отриманих термограм та визначення потрібних показників проводять наступним чином.

Інтегральна залежність досліді показує зростання сумарного споживання електроенергії від температури проведення досліді і дозволяє визначити температури самонагрівання ($t_{\text{сн}}$) та займання речовини в досліді, дозволяє провести порівняльну оцінку реакційної здатності та схильності речовини до самонагрівання. Розрахунковим показником досліді є кількість компенсованого електроживлення тепловиділенням у пробі для проведення всього досліді за різницею з еталонною залежністю, що визначає сумарне тепловиділення пробі. Значення компенсованої енергії перераховують на одиницю маси вихідної проби або на середню масу проби та на масу проби, яка прореагувала, для оцінки реакційної здатності матеріалу та схильності матеріалу до самонагрівання. Для змішаних проб визначають питому уявну витрату енергії на проведення досліді з урахуванням адитивності внеску досліджуваного матеріалу в загальне тепловиділення проби, яку можна прийняти за робочу теплоту згорання.

За $t_{\text{сн}}$ приймають температуру, за якої починає зменшуватися електроживлення на підтримання досліді відносно еталонної залежності. За температуру займання приймають температуру, за якої проба у реакційній камері протягом не менше 1 хв. підтримує або збільшує власну температуру без продовження електронагріву (тобто

проба в умовах дослідів здатна самостійно горіти протягом не менш, ніж 1 хв.).

Можливе проведення дослідів в ізотермічних умовах. За температуру самонагрівання в такому досліді приймають найменшу температуру в серії дослідів, за якої виникає зменшене споживання електроенергії на проведення дослідів відносно еталонного. За температуру займання приймають найменшу температуру в серії дослідів, за якої припиняється споживання електроенергії на проведення дослідів. Реєструється кількість споживаної електроенергії.

Можливо проведення дослідів за постійної потужності електроживлення. Тоді сумарним індикатором теплових ефектів та схильності речовин до самонагрівання буде час нагріву до заданої температури: чим він менший, тим більша схильність матеріалу до самозаймання при контакті з киснем повітря.

За результатами аналізу серії проб більш схильною до самонагрівання вважають речовину, яка має меншу температуру самонагрівання та більше тепловиділення на одиницю маси вихідної проби або менший час нагріву до температури 600 °C в умовах постійної потужності нагріву.

Отримані в досліді показники дозволяють визначити схильність зернистих матеріалів до теплового самозаймання, а також аерогелей до самоспалахування. Теплове самозаймання виникає наслідком тривалого зовнішнього нагріву ТГМ та накопичення тепла його окиснення. Теплове самоспалахування виникає внаслідок зовнішнього нагріву твердої речовини, що не газифікується, до температури, за якої відбувається різке самоприскорення екзотермічної гетерогенної реакції з подальшим самостійним горінням. Показником небезпеки теплового самозаймання зернистих матеріалів є мінімальна небезпечна $t_{сн}$, яку приймають як 0,4 від $t_{сн}$ в умовах дослідів. Показником небезпеки теплового самоспалахування зернистих матеріалів, що не газифікуються, є $t_{сс}$, за яку приймають температуру займання в умовах дослідів.

Таким чином, розроблена методика дозволяє отримати показники схильності речовин до самонагрівання за певних теплових умов зберігання; дозволяє визначити схильність ТГМ до самозаймання та самоспалахування, а також реакційну та теплотворну здатність речовини в умовах дослідів; забезпечується спрощення аналізу та можливість проведення експрес-аналізу.

3.2.3.3 Прогнозування схильності твердих речовин до теплового самозаймання

Із самозайманням стикаються різні галузі народного господарства, наприклад, вуглевидобувна та вуглепереробна, сільське господарство. Ця проблема вимагає безперервного контролю температурного поля в об'ємі насипу речовини певної фракції для запобігання виникненню пожеж та проведення заходів із припинення самонагрівання. Багато видів вугілля самонагріваються за умов зберігання й мають високу пожежовибухонебезпеку, що ускладнює його видобуток, переробку, транспортування, використання [120].

Виникнення горіння у разі самозаймання є наслідком протікання екзотермічних процесів у скупченні твердого пористого матеріалу. За наявності умов для накопичення тепла відбувається його самонагрівання, що призводить до інтенсифікації низькотемпературного окиснення аж до виникнення горіння. Прогнозування можливості самозаймання являє собою важливе завдання.

Основним процесом за розвитку процесів самозаймання є взаємодія кисню з речовиною ТГМ і газоподібними продуктами його розкладання. з урахуванням означеного стану проблеми є актуальним впровадження експрес-методу оцінки схильності ТГМ до самозаймання. У даній роботі запропоновано принцип вимірювання теплових ефектів у змішаній пробі методом компенсації електричної потужності відносно еталонного графіка нагріву еталонного матеріалу [4, 184] в умовах електроконтактного нагріву зернистої струмопровідної еталонної частини проби. Реєструють температури, за яких виникає та інтенсифікується тепловиділення у реакційному об'ємі, та сумарний показник споживання електроенергії протягом дослідів. Це дозволяє вимірювати властивості вихідного ТГМ без зміни його структурних особливостей, вводити енергію безпосередньо у вимірюваний зразок, визначати критичні температури ініціювання окиснення та горіння речовин, теплотворну здатність проби за умов дослідів.

За такою методикою досліджено властивості деяких ТГМ із різною реакційною здатністю та схильністю до самозаймання: антрацит, антрацит окиснений, вугілля марок СС, Ж, К, графіт, деревина, кокс лабораторний та металургійний, напівкокс.

Первинними показниками методу є кількість споживаної електроенергії (рис. 3.13), яку перераховують на тепловий ефект у робочому об'ємі, та критичні температури, які відповідають появі суттєвих теплових ефектів. Для аналізу отриманих термограм визначають вихідні та кінцеві маси проби. Кінцеву масу досліджуваної речовини у змішаних дослідках визначають за адитивністю внесків. Визначають час нагріву за сталої потужності – чим він менший, тим більша схильність ТГМ до самозаймання. Визначають кількість компенсованого енергоспоживання по відношенню до еталонної залежності на одиницю маси проби. Інтегральна залежність (рис. 3.13) показує зростання сумарного енергоспоживання від температури, температуру самонагрівання $t_{\text{сн}}$ та займання $t_{\text{займ}}$ речовини; дозволяє оцінити реакційну здатність та схильність речовини до самонагрівання за значенням зафіксованого тепловиділення.

За $t_{\text{сн}}$ проби приймають температуру, за якої безповоротно зменшується енергоспоживання у досліді відносно еталонної залежності; за $t_{\text{займ}}$ – за якої проба у реакційній камері протягом 1 хв. підтримує або збільшує власну температуру без продовження нагріву. Момент виникнення самозаймання в умовах досліду також відповідає відсутності подальшого споживання електроенергії після досягнення певної температури, характерної для різних речовин.

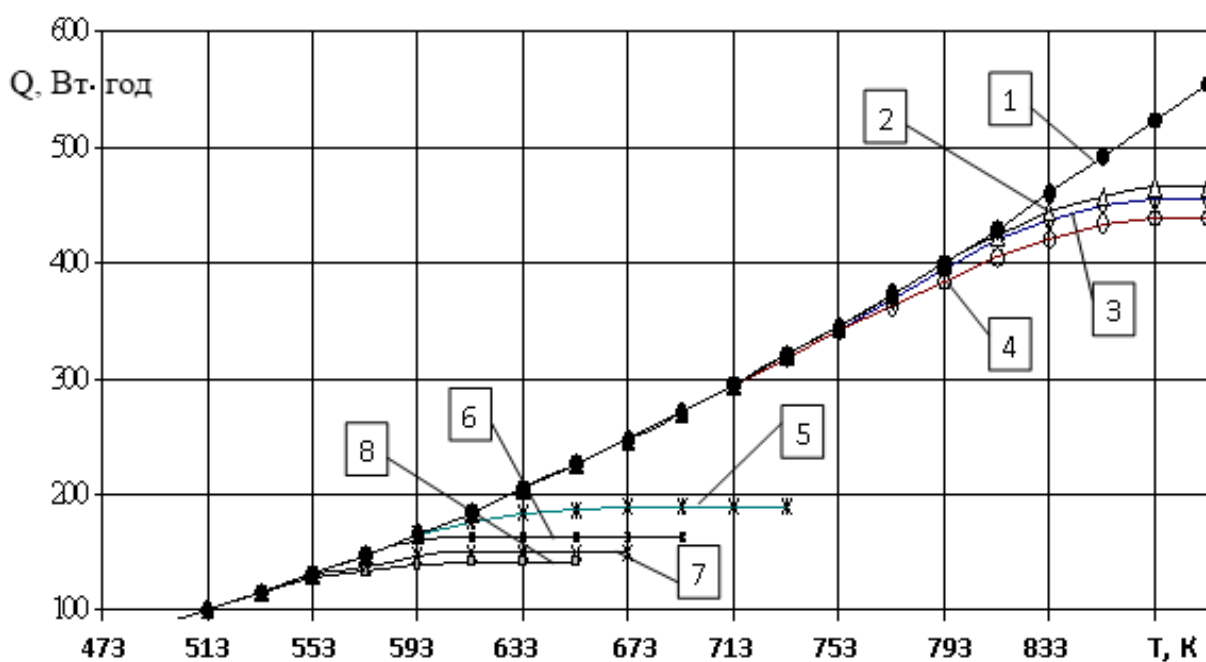


Рис. 3.13. Залежність споживаної електроенергії за графіком нагріву: 1 – графіт;

2 – окиснений антрацит; 3 – напівкокс; 4 – антрацит; 5 – деревина; 6,7,8 – вугілля СС, Ж, К

Метод дозволяє врахувати вплив початкової температури зразка на схильність його до самонагрівання. Так, відомо, що самозаймання напівкоксів на практиці спостерігається частіше, ніж для вугілля середнього та високого ступеня метаморфізму. Це пояснюється підвищеною температурою складування напівкоксів після коксування. Тому якщо вихідна температура речовини більше температури навколишнього середовища, то для аналізу схильності до самонагрівання показник інтенсивності енергоспоживання перераховують на кривій нагрівання від реальної початкової температури речовини. Проводиться перерахунок на одиницю діапазону температур до критичної за умов досліду. На практиці це буде визначати зменшення часу індукції перед самозайманням.

Показником методу є питома витрата енергії на підтримку заданого режиму нагріву; чим він менший, тим більш інтенсивним було тепловиділення пробою, тим більше даний матеріал схильний до самонагрівання. Для визначення тепловиділення проби визначають різницю загального споживання електроенергії у досліді з еталонною залежністю (інтегральний показник). Отримані залежності для нагріву проби протягом досліду можна навести у вигляді швидкості зміни та прискорення зміни енергоспоживання (диференційний показник). Інтегрально- та диференційні залежності енергоспоживання на дослід перераховують за адитивністю внесків еталонного та досліджуваного матеріалів у загальний тепловий ефект.

Однак пряме використання показника компенсованої енергії в досліді для оцінки схильності матеріалу до самонагрівання є некоректним, оскільки сумарне виділення тепла залежить не тільки від теплового ефекту процесів адсорбції й окиснення, але й від маси проби, яка може прореагувати з площі реакційної поверхні, що, у свою чергу, залежить від величини уявної густини матеріалу проби. Так, за отриманими даними деревина має більш низький показник спожитої енергії на дослід, ніж вугілля або антрацит, що начебто говорить про підвищену схильність до самонагрівання, однак це не відповідає дійсності. Тому є обґрунтованим введення показника питомої витрати електроенергії на проведення досліду, який враховує уявну густину матеріалу [63, 101] (табл. 3.17).

Таблиця 3.17. Результати випробувань та уявна густина матеріалів

Матеріал	Уявна густина, ρ , кг·м ⁻³	Температура початку тепловиділення, $T_{\text{ТВ}}$, К	Температура займання, $T_{\text{займ}}$, К	Енергоспоживання, Q , Вт·год	Питома витрата енергії, $Q_{\text{пит}}$, Вт·год·кг ⁻¹
Деревина	430	533	653	189	0,440
Вугілля К	1300	553	583	141	0,108
Вугілля Ж	1300	553	583	146	0,112
Вугілля СС	1300	573	613	164	0,126
Антрацит	1460	793	853	458	0,314
Антрацит окиснений	1460	788	848	467	0,320
Кокс лаб.	839	733	973	463	0,552
Напівкокс	600	603	713	258	0,430
Кокс пром.	1042	873	1093	740	0,710

Для випробуваних зразків отримано у порядку зростання такі дані, Вт·год·кг⁻¹: вугілля К – 0,108, Ж – 0,112, СС – 0,126, антрацит – 0,314, антрацит окиснений – 0,32, напівкокс – 0,43, осина – 0,44, кокс лаб. – 0,552, кокс металургійний – 0,71. Питома витрата енергії показує, що більш схильним до самонагрівання є вугілля марок Ж та К, а менш схильним – зразок промислового коксу. Тобто досліджені проби вугілля марок Ж та К своїм тепловиділенням у досліді більш інтенсивно компенсували споживання електроенергії для підтримування графіка нагріву. Це означає, що за умов зберігання саме ці речовини з досліджених будуть мати більшу схильність до самозаймання, незважаючи на те, що деревина виявила меншу температуру початку тепловиділення – але деревина виділяє меншу питому кількість тепла та менш інтенсивно.

З урахуванням дійсної густини матеріалів та газифікованої маси проби можна визначати робочу теплоту згоряння речовини, кДж·кг⁻¹ (табл. 3.18). Величина енергоспоживання у досліді включає теплові втрати, зумовлені тепловим потоком через корпус камери та відведені з відпрацьованим повітрям. Однак ці втрати є постійними та під час розрахунку теплового ефекту компенсуються (за однакових умов досліду). Більш істотно на результатах вимірювань позначаються різна теплоємність та щільність матеріалів проби. Для врахування впливу цих факторів на тепловий ефект процесів, що протікають у пробі під час нагрівання, попередньо просушена проба випробовується в інертній атмосфері. Отримана залежність порівнюється з результатами аналогічного досліду для еталонної проби та випробуваннями даного матеріалу в активній атмосфері.

Таблиця 3.18. Визначення робочої теплоти згоряння матеріалів за дослідом

Матеріал	Втрата маси, кг	Питома витрата енергії, Вт·год·кг ⁻¹	Виділення тепла, Вт·год	Теплота згоряння, кДж·кг ⁻¹	
				робоча	довідкова [63, 101, 193]
Деревина (осина)	0,02	0,440	82	14760	14000 – 19000*
Вугілля К	0,03	0,108	228	27360	35300
Вугілля Ж	0,025	0,112	178	25632	36000
Вугілля СС	0,025	0,126	147	21168	37000
Напівкокс	0,02	0,430	103	18540	34500
Кокс лаб.	0,065	0,552	310	17276	34500
Антрацит	0,022	0,314	179	29291	34500
Антр.окисн.	0,028	0,320	201	25842	33000
Кокс пром.	0,043	0,710	400	33488	34000

* - залежно від вологості.

Отримані значення теплотворної здатності в умовах дослідів (робоча теплота згоряння) є близькими до довідкових даних. Відхилення значень теплоти згоряння від довідкових даних пояснюються відмінністю температури початку газифікації матеріалу від температури початку активного окиснення летких продуктів його розкладання. Чим меншою є ця різниця, тим більша частина летких продуктів розкладання встигає доокислитися з виділенням повної теплоти згоряння. Так, лабораторний кокс починає взаємодіяти з киснем повітря при 733 К (табл. 3.17), у той час як активне доокиснення СО починається від температури самоспалахування $t_{cc} = 883$ К. Тому цей кокс має в досліді більшу різницю з довідковою теплоотою згоряння, а промисловий – найменшу (оскільки для нього означені температури майже співпадають).

Аналіз результатів дослідів проводиться шляхом графічного диференціювання. Перша графічна похідна (рис. 3.14) показує збільшення–зменшення енергоспоживання на нагрівання від температури протягом дослідів та дозволяє уточнити t_{ch} та $t_{займ}$ за відхиленням кривої від еталонної та припиненням енергоспоживання. Поступове зростання еталонної кривої свідчить про збільшення тепловтрат у досліді від реакційної камери та з газовою фазою зі зростанням температури.

Друга графічна похідна (рис. 3.15) – показує наявність у досліджуваному об'ємі екзо- та ендотермічних ефектів та відповідні їм температури. Розшифрування термограм у межах даного дослідження не проводилося, але можна звернути увагу на декілька моментів. Перший ендотермічний пік для промислового коксу та напівкоксу відповідає видаленню вологи, яка залишилася після мокрого гасіння. Наступні ендотермічні піки

визначаються процесами десорбції, відновлення CO_2 , а також структурних перегрупувань та відриву функціональних груп (для антрациту). Екзотермічні піки можуть відповідати процесам руйнування пероксидних комплексів хемосорбованого кисню.

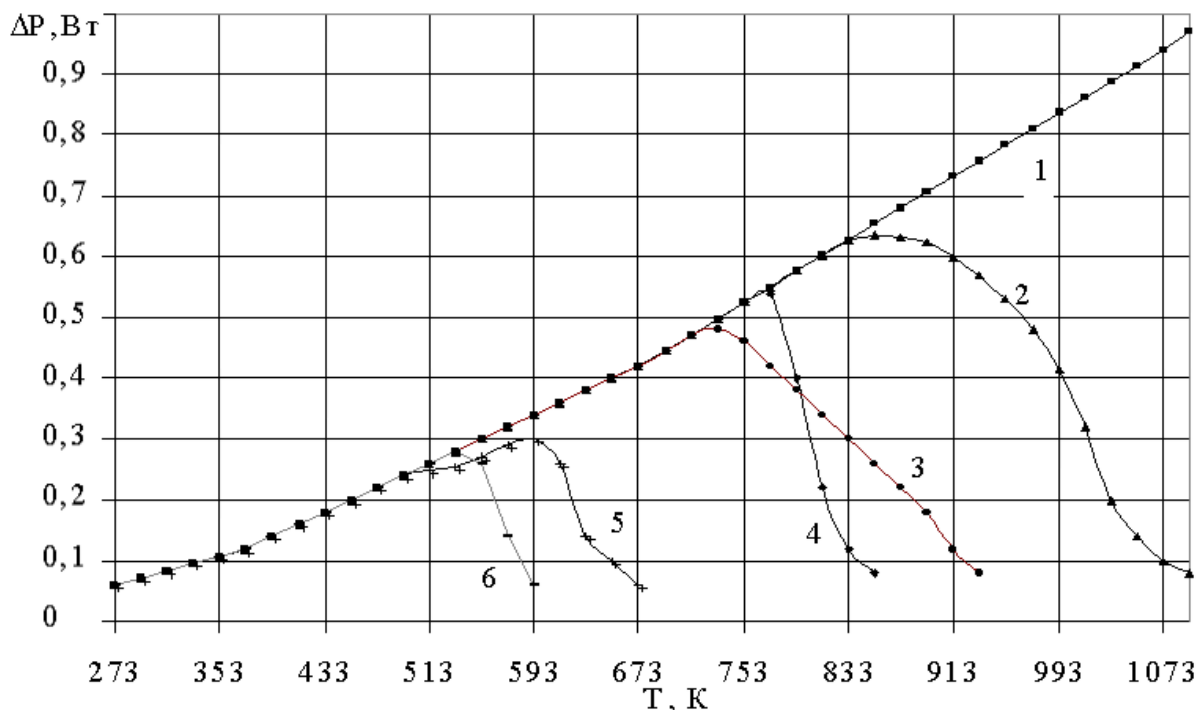


Рис. 3.14. Зміна споживаної енергії в досліді від температури: 1 – графіт; 2, 3 – промисловий та лабораторний кокси; 4 – антрацит; 5 – деревина; 6 – вугілля СС

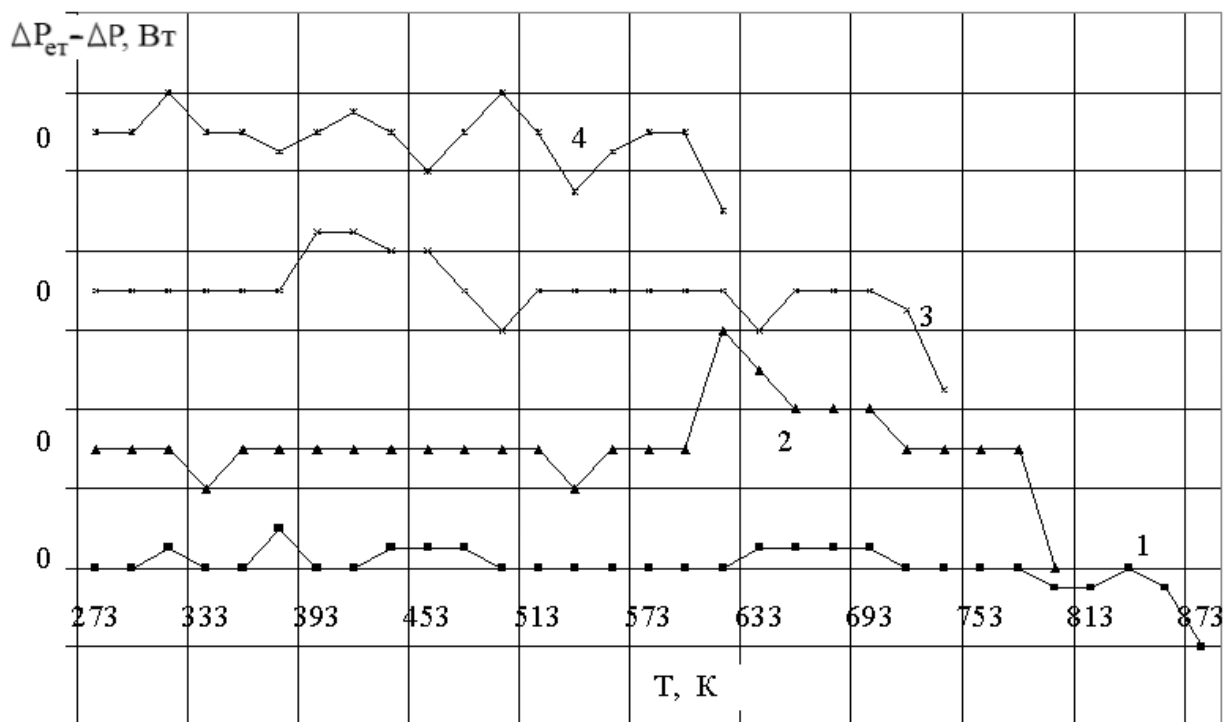


Рис. 3.15. Відмінність динаміки зростання споживаної енергії від еталонної залежності: 1 – промисловий кокс; 2 – антрацит; 3 – лабораторний кокс; 4 – напівкокс

Аналіз термограм дозволяє визначити показники схильності речовин до само-нагрівання, визначити їх реакційну та теплотворну здатність в умовах дослідів, табл. 3.19.

Таблиця 3.19. Показники випробувань вуглецевих матеріалів для формул (3.55) і (3.56)

Матеріал	$Q_d, \text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$	$T_{\text{тв}}, \text{К}$	$T_{\text{займ}}, \text{К}$	$\Delta T, \text{К}$
Деревина	15840	533	653	120
Вугілля СС	4540	573	613	40
Напівкокс	15480	603	713	110
Антрацит	11300	793	853	63
Кокс мет.	25560	873	1093	220

Проведений аналіз показав, що температура початку тепловиділення $t_{\text{тв}}$ у досліді корелює з температурою самонагрівання $t_{\text{сн}}$ речовини, а різниця температур займання та початку тепловиділення в досліді Δt – з часом індукції до самозаймання $\tau_{\text{інд}}$. Розрахунок фактичної температури самонагрівання $t_{\text{фс}}$ речовини (за якої повинно початися самонагрівання матеріалу за даних умов зберігання) проводиться за формулою:

$$t_{\text{фс}} = K_1 t_{\text{тв}} (1 + \lg(K_2 S_{\text{пит}})), \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (3.60)$$

де $S_{\text{пит}}$ – питома поверхня тепловіддачі осередку зберігання, м^{-1} ; K_1 – коефіцієнт пропорційності для температури самонагрівання у досліді $t_{\text{тв}}$; K_2 – коефіцієнт інтенсивності тепловтрат від проби.

Розрахунок часу індукції до самозаймання враховує питому уявну енергію Q_d , витрачену на проведення дослідів, температуру самонагрівання $t_{\text{фс}}$, розраховану для фактичних умов зберігання, та необхідний додатковий нагрів матеріалу для виникнення його займання:

$$\tau_{\text{інд}} = (10^{-2} Q_d K_3 / t_{\text{фс}})^{(\Delta t \cdot K_3 / t_{\text{фс}})^{2,35}}, \text{ год}, \quad (3.61)$$

де Q_d – питома уявна витрата енергії на забезпечення режиму нагріву в досліді на одиницю маси досліджуваної речовини, $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ (обернено пропорційна схильності до самозаймання); K_3 – коефіцієнт гальмування самонагрівання перед самозайманням, інтегральний наслідок багатьох факторів; Δt – різниця температур від початку тепловиділення до займання, показує швидкість наростання процесів тепловиділення, $^\circ\text{C}$.

Визначено константи такого розрахунку для деяких матеріалів шляхом апроксимації результатів розрахунку за стандартною методикою з ДСТУ 8829:2019 [63, 64] для можливості перенесення результатів вимірювання на повномасштабні умови зберігання: для активованого вугілля $K_1 = 0,3$, $K_2 = 0,5$, $K_3 = 4$, для деревини $K_1=0,23$, $K_2 = 1$, $K_3 = 2$. Проведено порівняння прогнозування умов теплового самозаймання за розробленою та за стандартною методиками.

За методикою ДСТУ 8829:2019 для тирси соснової у контейнері з розмірами: $d=0,08$ м, $\ell = 0,1$ м, питома поверхня становить $S_{\text{пит}} = 70 \text{ м}^{-1}$, фактична температура самонагрівання – $t_{\text{фс}} = 181,6$ °С, час індукції до самозаймання $\tau_{\text{інд}} = 2,42$ год, за запропонованою методикою $t_{\text{фс}} = 170,1$ °С, $\tau_{\text{інд}} = 4,0$ год. Для контейнера кубічної форми з ребром 1 м: $S_{\text{пит}} = 6 \text{ м}^{-1}$: $t_{\text{фс}} = 106$ °С, $\tau_{\text{інд}} = 658,6$ год; за запропонованою методикою $t_{\text{фс}} = 106,2$ °С, $\tau_{\text{інд}} = 671,2$ год.

За методикою ДСТУ 8829:2019 для активованого вугілля за зазначених умов дослідження у контейнері: $t_{\text{фс}} = 169,9$ °С, $\tau_{\text{інд}} = 0,88$ год; за запропонованою методикою: $t_{\text{фс}} = 183,2$ °С, $\tau_{\text{інд}} = 1,48$ год. Для контейнера кубічної форми з ребром 1 м: $t_{\text{фс}} = 83,5$ °С, $\tau_{\text{інд}} = 5,5$ год, за запропонованою методикою $106,4$ °С, $4,05$ год. Похибку можна пояснити неідентичністю зразків деревини та активованого вугілля, які були використані для визначення коефіцієнтів у дослідях Таубкіна та за запропонованою методикою.

3.2.3.4 Зв'язок схильності твердих матеріалів до самозаймання з вибухонебезпекою їх аерозолів

Відоме таке явище, як вибухоподібний викид метану з породи вугілля після вскриття пласту або за умов вологості [191]. Це можна пояснити одночасною адсорбцією кисню на усіх нових поверхнях водночас із наступною хемосорбцією – утворенням нестійких пероксидних комплексів. Щодо вологості, у розділі 2.2.7 було встановлено, що і малай і велика розчинність горючих речовин все одно пояснюються способом кластеризації з молекулами води. Водночас було показано, що кластеризація кисню з молекулами горючих речовин відбувається за аналогічними схемами. Тоді утворений водний кластер зменшує енергію активації для утворення пероксидного кластеру, що, можливо, відбувається за механізмом заміщення. Зазвичай такі явища розвиваються

тривалий час і послідовно та можуть призвести до самозаймання. Але під час вскриття пласту цей процес може відбутися кооперативно, тобто одномоментно, з утворенням цільної пероксидної плівки, що, ми вважаємо, є характерним і для фронту полум'я під час вибуху повітряної горючої суміші. Повітряна суміш частинок аерозолі, так само, як й вскритий пласт вугілля, має велику відносну поверхню взаємодії з киснем повітря, що робить її готовим елементом детонаційного фронту полум'я. Тоді можна прослідкувати взаємозв'язок параметрів самозаймання речовин, встановлених за розробленою методикою, з вибухонебезпекою їх аерозолів.

Виникнення і розвиток самонагрівання ТГМ відбуваються у результаті протікання екзотермічних процесів із накопиченням тепла у масі зернистого матеріалу: адсорбції та низькотемпературного окиснення аж до виникнення горіння. Прогнозування можливості самозаймання є важливим завданням, яке може бути вирішене двома шляхами: експериментальним – як отримання показника відносної небезпеки даного матеріалу; розрахунковим – створення розрахункової моделі розвитку самонагрівання.

Багато видів вугілля та його пил самонагріваються під час зберігання і мають високу пожежовибухонебезпечність [120]. Це ускладнює їх видобуток, переробку, транспортування, використання, оскільки вимагає впровадження додаткових заходів безпеки. Теплові прояви адсорбції та окиснення вугілля призводять до саморозігріву, що знижує споживчі властивості та створює небезпеку виникнення пожежі: 7 % обсягу видобутку бурого вугілля втрачається внаслідок його самозаймання, а атмосферу забруднюють продукти розкладання, повного та неповного згоряння. Під час підготовчих операцій та переробки вугілля часто утворюються ВНК пилу. Тому необхідно розробляти сучасні методики оцінки пожежонебезпечних властивостей твердих матеріалів у різних станах.

Поведінку матеріалів за температурних впливів досліджують за допомогою термічних методів аналізу. Майже всі вони мають власну похибку через руйнівний характер термічного, механічного та хімічного впливу в технології випробування.

Відомо застосування теплової теорії для опису розвитку самозаймання кам'яного вугілля та напівкоксів. Визначають температури самонагрівання, за яких тепловиділення реакції компенсує тепловтрати в умовах досліду для вугілля та

напівкоксів, що викликає їх самонагрівання [55, 189]. Встановлено також, що самозаймання та виникнення вибуху пилу бурого вугілля мають схожі механізми теплових процесів, тому можна оцінити за схильністю бурого вугілля до самонагрівання вибухонебезпечні властивості його пилу.

Пожежонебезпечні властивості вугілля навіть однієї стадії метаморфізму сильно відрізняються для різних шахт, тому необхідно визначати їх для кожної партії окремо. Здатність матеріалу вступати у хімічні реакції показує величина його реакційної здатності. Однак незалежно від проміжних процесів у матеріалі, небезпека самозаймання визначається загальною кількістю тепла, що виділяється з урахуванням неповноти протікання реакцій окиснення. Тому схильність матеріалів до самозаймання доцільно оцінювати не за ступенем конверсії кисню або зміною маси проби, а за кількістю тепла, що виділяється під час контакту кисню із пробой за низькотемпературного окиснення.

В якості активних агентів для визначення реакційної здатності частіше використовують гази CO_2 , H_2O та O_2 . Оцінка умов їх застосування для визначення реакційної здатності матеріалів показує, що використання кисню дозволяє проводити цю оцінку за менших температур, а тому в більш простих технологічних умовах зі збереженням адекватності визначення [194].

Перебіг різних видів самозаймання на певній стадії розвитку збігається до теплової моделі. Основою процесів теплового самозаймання є початок розкладання ТГМ та подальше окиснення продуктів розкладання. Процес доповнюється взаємною дифузією окисника, летких продуктів розкладання (ЛПР) та продуктів окиснення у зоні протікання гетерогенної реакції. Зі зростанням температури цей процес вироджується, а реакції взаємодії з киснем локалізуються у вузькій зоні газової фази, що прилягає до вуглецевої поверхні твердого залишку, який утворився за розкладання ТГМ органічного походження. Температура початку виділення летких компонентів та їх склад є індивідуальними для кожного матеріалу. Відповідно будуть індивідуальними й можливості окиснення ЛПР, що визначає вторинне накопичення тепла для більшості видів самозаймання (для теплового самозаймання – це первинний процес). Типові ЛПР бурого вугілля та їх характеристики наведено у табл. 3.20.

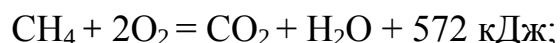
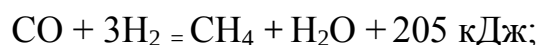
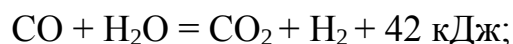
Таблиця 3.20. Температури виділення ЛПР бурого вугілля та самоспалахування ЛПР

ЛПР	Температура початку виділення ЛПР, К [195]	t _{cc} , К [66]
CO	353–573	883
CH ₄	373–673	918
H ₂	673–873	983

У загальному випадку під час піролізу спочатку виділяються негорючі гази CO₂ та H₂O, потім – горючі ЛПР: спочатку CO за T = 353–573 К, далі CH₄ за T=373–673 К, H₂ за T= 673–873 К. Початкові продукти низькотемпературного піролізу (CO₂, H₂CO) є результатом розкладання кисневмісних груп. Схильні до самозаймання малометаморфізовані види вугілля починають виділяти CO₂, H₂O, CO, COS починаючи з 373 К [195]. Екзотермічні реакції, які відбуваються у процесі піролізу та мають найбільший тепловий ефект (у порядку зниження екзоефекту), це наступні: виділення CO₂, алканів, H₂O. Виділення H₂ є ендотермічним, тому відбувається за підвищених температур.

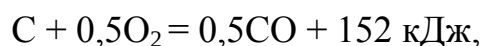
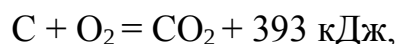
Під час вирішення практичних завдань усе різноманіття можливих реакцій для продуктів піролізу зводять до наступних:

окиснення летких продуктів піролізу органічної речовини:



окиснення твердих продуктів піролізу органічної речовини:

первинна екзотермічна реакція окиснення карбону:



вторинна реакція ендотермічного відновлення CO₂ (реакція газифікації):



вторинна реакція доокиснення монооксиду вуглецю: $\text{CO} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 282 \text{ кДж}$.

Прискорення окиснення ЛПР може статися за каталітичної дії мінеральної частини речовини: так, СО доокислюється на залізі мінеральної частини вугілля.

За результатами вимірювань на дослідній установці, рис. 3.11, визначають температуру початку тепловиділення (початку самонагрівання), температуру загоряння (температура початку самостійного зростання температури у пробі) в умовах досліду, питому витрату енергії на підтримання процесу нагрівання із заданою швидкістю [184] (розділ 3.2.3.3). Аналіз даних щодо питомої витрати енергії показує, що із проаналізованих речовин (вугілля різних марок, напівкокс, кокси різної якості, антрацит, деревина) найбільш схильні до самонагрівання зразки вугілля марок Ж і К, а найменш схильний – зразок промислового коксу.

На величину сумарного теплового ефекту взаємодії речовини з киснем впливає повнота протікання наведених реакцій. Оскільки енергетичний режим випробування зразка порівнюється з еталонною кривою, то за результатами досліду можна визначити тепловий ефект у пробі під час нагрівання. З урахуванням маси зразка, що прореагувала, можна встановити теплотворну здатність ТГМ, що випробовується, в умовах досліду (нижча робоча масова теплота згоряння).

Теплотворна здатність за умов досліду (табл. 3.18) має близькі значення до довідкових даних [66, 101, 196]: для промислового коксу $Q'_n = 33480 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$, за довідником – $Q'_n = 34000 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$. Розбіжності можна пояснити відмінністю температур початку газифікації ТГМ та активного окиснення ЛПР. Чим меншою є ця різниця, тим більша кількість ЛПР встигає доокислитися з виділенням повної теплоти згоряння. Так, для промислового коксу ця різниця становить 10 К, а для лабораторного – 150 К, табл. 3.20; тому для лабораторного коксу отримано більшу різницю між повною і робочою теплою згоряння: за дослідом $Q'_n = 17276$, за довідником [66, 101, 120] $Q'_n = 34500 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$, табл. 3.18. Наявність неповного окиснення є характерною і для процесів самонагрівання протягом часу індукції перед самозайманням. Тому результати визначення схильності матеріалів до самозаймання за описаним методом адекватно відбивають теплові процеси, які мають місце у реальних умовах. Водночас можна відмітити, що саме робоча теплота згоряння у досліді, а не повна (табл. 3.21), більше корелює з нижньою КМППІ аерозолі даних речовин; хоча саме повну теплоту згоряння за стандартною методикою

(формула Шоневальда) беруть для розрахунків нижньої масової КМПП аерозолів [63].

Таблиця 3.21. Порівняння результатів калориметричних випробувань з температурами тління та самоспалахування матеріалів та їх аерозолів [63]

Матеріал	$T_{\text{тв}}, \text{K}$	$T_{\text{займ}}, \text{K}$	$Q'_{\text{н}}, \text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$	$T_{\text{тл}}, \text{K}$	$T_{\text{сс аерозолу}}, \text{K}$	НКМПП аерозолу, г/м^3
Деревина	533	653	14760	533	643	60
Вугілля СС	573	613	21168	573	708	186
Напівкокс	603	713	18540	423*	723	300
Антрацит	793	853	29291	673	773	400
Кокс мет.	873	1093	33488	923	1073	450

* – для аерогелю дисперсністю 90 мкм.

Одним із показників розробленого методу є питома витрата енергії для забезпечення заданого режиму нагріву. Чим меншим є цей показник, тим інтенсивнішим було тепловиділення пробою, тим більше цей матеріал схильний до самозаймання, а його пил – до вибуху. Для випробуваних зразків отримано у порядку зростання питомі витрати енергії на дослід (табл. 3.18), $\text{Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$: вугілля К – 0,108, вугілля Ж – 0,112, вугілля СС – 0,126, антрацит – 0,314, антрацит окиснений – 0,32, напівкокс – 0,43, осина – 0,44, кокс лаб. – 0,552, кокс металургійний – 0,71. Але масова нижня КМПП аерозолу виявилася похідною як загального тепловиділення проби, так і робочої теплоти згоряння, які мають розбіжності внаслідок різних мас проби (завантаження за об'ємом).

Одночасно реєструвалася температура початку тепловиділення $t_{\text{тв}}$ внаслідок окиснення горючих ЛПР (властивості первинних – наведені у табл. 3.20), і температура займання проби твердого зернистого матеріалу в досліді. Табл. 3.21 показує, що $t_{\text{займ}}$ крупнозернистого вуглецевого матеріалу в досліді є близькою до $t_{\text{сс}}$ його аерозолу; а $t_{\text{тв}}$ у досліді є близькою до $t_{\text{тл}}$. Розбіжності пояснюються відмінністю випробуваних проб відносно наведених у довідковій літературі [63, 101], наприклад, за дисперсністю, тому для напівкоксу великої дисперсності $t_{\text{тл}}$ виявилася заниженою відносно $t_{\text{тв}}$ у досліді.

В ході проведеного експерименту встановлено, що критичні температури у досліді щодо появи та інтенсифікації окиснення крупнозернистих вуглецевих матеріалів є близькими до відомих $t_{\text{тл}}$ аналогічних матеріалів та $t_{\text{сс}}$ їх аерозолів; робочі теплоти згоряння корелюють із НКМПП аерозолів. Тому розроблений метод калориметричних досліджень дозволяє визначати як схильність ТГМ до самозаймання, так і пожежонебезпечність їх аерозолів. Це також опосередковано

свідчить про важливу роль пероксидних комплексів у розвитку процесів вибуху, які спостерігаються на початковій стадії самозаймання.

3.2.3.5 Аналіз та дослідження високоенергетичних конденсованих самозаймистих горючих систем

Процеси самозаймання можуть призводити до вибухів як внаслідок утворення вибухонебезпечних сумішей ЛПР із повітрям, так і у випадках хімічного самозаймання під час реакцій хімічноактивних речовин. Останнє явище становить інтерес для дослідження вибухових технологій.

Під час воєнного стану може виникати дефіцит вибухових речовин, що визначає потребу в пошуку інших систем (бажано – з поширених речовин), які можуть забезпечити інтенсивне виділення енергії та стислих газів. Існує багато нестійких або хімічно активних речовин. Так, більшість органічних пероксидів не придатні до перевезення та можуть вибухати спонтанно. Для багатьох речовин існують обмеження стосовно сумісного перевезення та додаткові вимоги до зберігання через можливі спонтанні загоряння або вибух. Такі речовини іноді використовують для паливних сумішей, у ракетній техніці, як заміну порошу або вибухових речовин. Деякі з них потребують реагентів, деякі – ні; ініціювання реакції може вимагати наявності джерела запалювання, а може відбуватись самовільно. Для таких систем застосовують поняття [197, 198]: 1) монопаливо або монергол; 2) біергол, діергол, пропергол або гіпергол.

Монопаливо (вибухові, ендотермічні сполуки) швидко розкладається на каталізаторі або за інших умов із утворенням стиснутого газу, що виконує роботу; багато з них є токсичними: нітрометан NM, етиленоксид, н-пропілнітрат, закис азоту, гідразин N_2H_4 (каталізатор Ir), динітрати диетиленгліколю, триметиленгліколю, пропіленгліколю (паливо Отто), 1,3-пропандіолу. Менш токсичними, але нестійкими у часі – нітрат гідроксил-амонію (HAN, $NH_3(NO_3)_2$, AF-M315E) та Aurol (пероксид водню $H_2O_{2\text{конц}}$, каталізатор Pt). Існує багато рідких вибухових речовин: ефіри нітратної кислоти (нітрогліцерин, нітрогліколь, динітрати диетиленгліколю, триетиленгліколю тощо); нітроалкани (NM, тринітрометан, тетранітрометан TNM, нітроетан тощо), але вони є чутливими, що ускладнює роботу з ними. З них NM та чистий TNM є менш чутливими. NM використовували для

модельовання ядерних вибухів у проєкті «Pregondola». Незначні домішки до TNM органічних речовин перетворюють його на дуже чутливу вибухову суміш.

У системі «діергол» паливо та окисник реагують із утворенням гарячого газу. Гіперголічні системи займаються самостійно, тому один із компонентів зберігають у скляній капсулі; інші системи потребують піротехнічного або електричного ініціювання. Паливом можуть бути спирти, вуглеводні, анілін, гідразин, диметилгідразин DMH, рідкий водень або аміак. В якості окисника використовують рідкий кисень, нітратну кислоту HNO_3 , H_2O_2 , чотириокис діазоту (N_2O_4 , NTO), рідкий фтор, трифториди хлору ClF_3 й азоту, TNM. Більшість гіперголічних систем – корозійноактивні, токсичні та канцерогенні.

Поширені діерголічні системи: вуглеводень (анілін, метанол +гідразин, гас, гідразингідрат $(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) + $\text{H}_2\text{O}_{2\text{конц}}$; несиметричний диметилгідразин UDMH + N_2H_4 NM + TNM; органічні речовини + TNM;_монометилгідразин MMH + оксид нітрогену пальне + закис азоту; панкластити містять NTO+пентаборан, діборан, N_2H_4 , MMH, нітробензен, бензен, толуол, бензин +сірковуглець CS_2 («Аніліт», «Турпен»); хельгофіти (вибухові речовини Шпренгеля) містять $\text{HNO}_{3\text{конц}}$ + динітробензен, динітрохлорбензен, аніліни, ксилідини, аміни; червона або біла димляча HNO_3 (RFNA, WFNA) + скипидар, анілін, UDMH, тетраметилетилендіамін, спирт фурфуріловий; ClF_3 + усі відомі палива (горить навіть бетон); рідкий кисень + гас. Багатокомпонентні системи: гас + HNO_3 + фосфор + CS_2 ; суміш TG-02 – триетиламін+ ксилідин 50/50 + HNO_3 (або N_2O_4); оксиліквіти – насичені киснем рідинно-тверді пористі системи (застосовують відразу); ізопропілнітрат + магній; склад C-Stoff – гідразингідрат + метанол + вода + $\text{H}_2\text{O}_{2\text{конц}}$, $(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ + нітрат амонію NH_4NO_3 50/50 %.

Гіперголічні системи здатні до самозаймання. Окисником можуть бути перманганат калію KMnO_4 , хромовий ангідрид, селітри, хлорати, перхлорати, сірчана кислота H_2SO_4 , HNO_3 , рідкий або стиснутий кисень, повітря, хлор, вода, H_2O_2 , TNM. Відомі системи: фосфор + H_2S ; триетилалюміній або триетилборан + рідкий кисень; лужні метали, їх гідриди, карбіди + вода; стиснутий кисень + масло; скипидар або діетиловий ефір на пористій основі (папір, вата) + хлор; чотирихлористий етан $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ (або за нагріву CBr_4 , CCl_4 ; сполуки токсичні) + калій; пероксид натрію Na_2O_2 + порошок алюмінію або тирса, вугілля, сірка + крапля води; Na_2O_2 + спирти або

діетиловий ефір, анілін, скипидар, оцтова кислота; селітри, хлорати, перхлорати + H_2SO_4 або HNO_3 ; $\text{UDMH} + \text{N}_2\text{O}_4$; хромовий ангідрид + спирти, альдегіди, прості або складні ефіри, метилдіоксан, оцтова, пеларгонова, нітрилакрилова кислоти, ацетон; гліцерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ чи етиленгліколь + KMnO_4 ; скипидар чи етиловий спирт + $\text{HNO}_{3\text{конц}}$.

Проведено дослідження деяких стехіометричних сумішей гіперголічних систем на можливість швидкого самовільного загоряння: натрій $\text{Na} + \text{вода}$, гліцерин + KMnO_4 , карбід кальцію $\text{CaC}_2 + \text{вода}$. На 1 г головної речовини потрібно: для $\text{Na} - 0,78$ г води, $\text{CaC}_2 - 0,5$ г води, гліцерину – 4,84 г KMnO_4 .

Na з водою реагує швидко, утворюється водень (0,5 л), він має малу теплоємність, тому швидко нагрівається та самоспалахує. На цю реакцію йде 0,25 л кисню (1,2л повітря); при цьому утворюється 1,44 л продуктів горіння ($\text{H}_2 + \text{N}_2$ повітря). За температури полум'я цей об'єм збільшується до 11,5 л. Температура конденсованої зони реакції досягла 1500°C . Частина води втрачається із зони реакції, тому для відкритих умов її необхідно брати у незначному надлишку.

Гліцерин із перманганатом калію реагує швидко із запалюванням, частково втрачається на випаровування, тому для відкритих умов його необхідно брати у незначному надлишку. Порошкоподібний стан KMnO_4 сприяє швидкій реакції та є тимчасовим середовищем накопичення тепла. При цьому утворюється 1,35 л суміші CO_2 та H_2O без урахування нагріву в зоні реакції.

CaC_2 у досліді не дав запалювання внаслідок недостатньої швидкості виділення та розсіювання ацетилену C_2H_2 , вода встигає втрачатися із зони реакції, тому для відкритих умов її необхідно брати у значному надлишку. Пара води флегматизує ацетилено-повітряну суміш. Можна розраховувати на запалювання або дрібнодисперсного CaC_2 , або у герметичному просторі, оскільки розрахунки підтверджують таку можливість [101].

3.2.3.6 Розробка заходів із попередження різних видів самозаймання

Застосування антипіренів для запобігання утворенню пероксидних комплексів на першій стадії окиснення вугілля. Вугілля та деякі інші матеріали під час зберігання окислюються, що погіршує їх якість і може призвести до самозаймання [120]. Заходами

безпеки є обмеження висоти штабелю, змащення поверхні купи відходами або глиною, прокладання шарів вугілля плівками та розташування на м'якому ґрунті для запобігання інтенсивному газообміну із зовнішнім повітрям, утрамбовування, інтенсивне вентильовання для перевищення тепловтрат над тепловиділенням у купі, обробка усього вугілля антипіренами. Норма обмеження висоти штабелю – 1 м, не завжди працює внаслідок різної схильності різних партій вугілля до самозаймання, а вільних площ на підприємстві для такого розташування вугілля не вистачає.

Перспективним є застосування інгібіторів окиснення – антипіренів [195]. Але вплив однакових реагентів на різні зразки вугілля може супроводжуватися як зниженням, так і зростанням їх активності. У цьому напрямку важливим є дослідження особливостей модифікації вугілля певними речовинами та закономірностей низькотемпературної взаємодії обробленого вугілля з киснем повітря. Це допоможе створити правила добору антипіренів для попередження самозаймання вугілля або обрати антипірен універсальної дії.

Для запобігання окисненню створюють захисні плівки за допомогою твердих, рідких та газоподібних речовин [76, 199]. Активний реагент, що подається на поверхню вугілля, повинен утворити неактивну плівку по відношенню до кисню повітря. Так, обробка вуглекислим газом протягом двох діб супроводжується його адсорбцією та зчепленням з активними функціональними групами поверхні вугілля, що перешкоджає хемосорбції кисню з утворенням нестійких пероксидних комплексів. Але повільні процеси окиснення все ж таки будуть протікати водночас із десорбцією CO_2 .

Обмазка глинами працює до їх висихання, розтріскування та обсипання. У цьому напрямку перспективним є застосування гелей [1]. Ізолюючу дію також справляє обробка латексними, клейовими або рідкими плівкоутворюючими композиціями, наприклад, антраценовою фракцією, що збільшує строк зберігання вугілля у 2 рази.

Досліджують попередження самозаймання вугілля і загоряння вогнезахистних матеріалів із застосуванням інгібуючих засобів, антипіренів, що гальмують процеси окиснення та перешкоджають запалюванню матеріалів [76, 199, 200, 201].

Оскільки окиснення вугілля є гетерогенним процесом, то й механізм інгібування необхідно задіяти такий, як і для гетерогенних каталітичних реакцій, – за рахунок

блокування активних центрів ланцюгових реакцій. Інгібітор реагує з активними групами на поверхні з утворенням малоактивних радикалів, які вже не здатні продовжувати ланцюговий процес. Під час взаємодії кисню з макромолекулярними структурами вугілля молекула кисню спочатку сорбується на певній ділянці поверхні мікропори, надалі відбувається хемосорбція – хімічна взаємодія з утворенням пероксидних комплексів. Для реалізації елементарного акту інгібування, молекула інгібітора має пройти аналогічний шлях до активного центру з хемосорбованим киснем. Це можливо лише для молекул, розмір яких є порівнянним з розміром молекули кисню.

Під час взаємодії антипірену з вугіллям відбувається хімічна реакція з оксиген-вмісними групами (пероксидними радикалами RO_2), що переводить молекулу вугілля у неактивний стан, припинення окиснення вугілля – оскільки антипірен має більшу здатність до окиснення, подовження шляху адсорбції молекули кисню внаслідок блокування хемосорбованою молекулою антипірену мікропори; зменшення активної площі поверхні вугілля внаслідок наявності на ній молекул антипірену. Головними з цих механізмів є запобігання утворенню пероксидних комплексів та їх руйнування.

За походженням антипірени бувають неорганічні та органічні. З неорганічних для обробки вугілля використовують водні розчини солей амонію (NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, NH_4Cl), хлоридів натрію NaCl , калію KCl та кальцію CaCl_2 , карбонатів та бікарбонатів (Na_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, гашене вапно $\text{Ca}(\text{OH})_2$, перманганат калію KMnO_4 , рідке скло Na_2SiO_3 тощо.

Так, 1–1,5 % розчин CaCl_2 інгібує низькотемпературне окиснення вугілля за рахунок реакцій: іонів Ca з пероксидними та карбоксильними групами з утворенням солей, води і HCl ; та наступних – HCl з поверхневими оксидами, мінеральними складовими вугілля, що усуває їх каталітичну дію на процес окиснення. Обробка 2 % розчином рідкого скла або водними суспензіями CaCO_3 теж припиняє самонагрівання; обробка розчином $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ збільшує час зберігання в 6–10 разів. Обробка відходами содового виробництва (7,5 % CaCl_2) вугілля марки К знижує поглинання кисню на 70 %, для вугілля ОС та Т – на 25 %. Тобто активність кожного інгібітора пов'язана з наявністю певних функціональних груп на поверхні матеріалу та не є універсальною.

Після хемосорбції кисню вугілля окислюється за виродженим радикально-

ланцюговим механізмом: розриваються більш слабкі зв'язки макромолекул з утворенням активних радикалів, які ініціюють подальші ланцюгові реакції. У вугіллі менш міцними є зв'язки C-S та C-O, які руйнуються з утворенням сульфо- та пероксидного радикалів. Тому для запобігання самозайманню вугілля перспективні речовини, які активно взаємодіють із сульфідними та дисульфідними групами. Гальмуюча дія інгібітора на окиснення визначається швидкістю його реакцій з пероксидними комплексами. З органічних сполук до таких реакцій здатні нітрогенвмісні: N,N-бетанафтол-фенілдіамін, піридин, нафтіламін, ароматичні аміни, анілін, фталева кислота, фурфурол, нафтенова кислота, метиланілін та фенолпохідні інгібітори: фенол, пірогалол, резорцин, гідрохінон, алкілфеноли, які легко віддають атом гідрогену з утворенням малоактивного радикалу. Такі речовини застосовують у лужних розчинах. Однак активність цих інгібіторів є недостатньою для ефективного припинення розвитку самозаймання.

Ефективність дії антипіренів залежить від їх витрати, фізико-хімічних властивостей вугілля, умов застосування. Для менш метаморфізованого (частіше і більш схильного до самозаймання) вугілля витрата антипірену має бути більшою, оскільки необхідно зв'язати більшу кількість поверхневих активних центрів. Тому той самий антипірен надає різне зменшення схильності до самозаймання різних видів вугілля, які мають особливості будови макромолекул та фізико-хімічних властивостей. Тому добір антипірену є індивідуальним процесом: так, 10%-й розчин CaCl_2 є більш ефективним для попередження самозаймання вугілля середніх стадій метаморфізму, яке має малі питому поверхню й пористість та збільшений вміст ефірних груп, CaCl_2 взаємодіє з продуктами гідролітичної деструкції цих груп і механічно блокує мікропори.

Обробка антипіренами зменшує тепловиділення процесів низькотемпературного окиснення, тому ефективність їх застосування можна визначати за зміною сумарного теплового ефекту реакцій, що протікають, у вигляді відносного параметра: $n = Q/Q_i$, де Q та Q_i – сумарна теплота окиснення вихідного вугілля та обробленого інгібітором. Значення Q та Q_i можна встановити за розробленою методикою калориметрії ТГМ (робоча теплота згоряння у досліді, розділ 3.2.3.2).

Більшість антипіренів застосовують у вигляді водних розчинів. Але неокиснене вугілля погано змочується водою, що знижує рівномірність обробки мікропористої

поверхні. Необхідно застосування добавок для покращення змочування. Комплексну дію на штабель вугілля забезпечують вогнегасні піни. Деякі піноутворювачі на поверхні вугілля можуть виконувати роль антипіренів та забезпечують ефективне змочування поверхні внаслідок зменшення поверхневого натягу. З добавок до піноутворювачів інгібуючі властивості можуть мати, наприклад, триетаноламін, поліетиленполіамін, діетилентриамін, карбамід, що реалізується у складах «Сніжок-1», «ПУ-6ЦТ» тощо [202]. Піни для розвинутих осередків самонагрівання також надають ізолюючо-охладжуючу дію. Але встановлення режимів їх застосування для боротьби з розвитком самозаймання потребує додаткового вивчення впливу на цей процес типових ПАР.

Дослідження впливу ПАР на процес окиснення вугілля проведено шляхом зіставлення лабораторних даних щодо констант швидкості взаємодії з киснем вугілля, яке було та не було оброблене антипіреном. Повітря з балона через редуктор та термостатований змішувач подавалося у реакційну камеру зі зразком вугілля –трубку діаметром 19 мм з довжиною робочої частини 150 мм. На виході з неї ділянка 25 мм заповнена подрібненим склом фракції 0–0,2 мм у якості фільтра. Вугілля попередньо було подрібнене у кульовому млині в інертному середовищі азоту.

Досліджено вугілля марок Ж та Д, просочене розчинами ПАР у якості антипіренів (А1, А2, А3, А4). Просушений зразок вугілля витримувався у реакційній камері, яка продувалася повітрям із витратою 5 см³/хв. Вимірюванню шляхом хроматографії підлягали концентрації кисню й азоту. Дослід завершувався через 120–150 хв. за моментом стабілізації концентрації кисню на виході. За усередненими значеннями 5 вимірювань розраховано константи швидкості хімічної реакції кисню з вугіллям та енергій активації з урахуванням маси проби ($E_a = -R(1/T_1 - 1/T_2)^{-1} \ln(k_1/k_2)$), табл. 3.22. Дослід повторено для температур 25, 50, 75, 100 °С.

Таблиця 3.22. Енергії активації реакції вугілля з киснем повітря за обробки антипіренами (25 °С)

Вугілля	Енергія активації $E_{\text{акт}}$, кДж/моль (кратність зменшення)				
	без обробки	А1	А2	А3	А4
Ж	23,439	35,06 (2,9)	31,47 (2,3)	28,17 (1,83)	27,21 (1,59)
Д	9,98	14,97 (1,5)	12,97 (1,3)	11,98 (1,2)	11,58 (1,16)

Зростання $E_{\text{акт}}$ після обробки антипіренами свідчить про гальмування реакції

вугілля з киснем повітря. Цей ефект проявився більш інтенсивно для обробки вугілля марки Ж та для температури 25 °С. Якщо обробка антипіреном А1 за $t=25$ °С збільшила $E_{\text{акт}}$ у 2,9 рази, то за $t = 50$ °С – у 2 рази, за $t=100$ °С – на 20 %. Активність випробуваних антипіренів по відношенню до вугілля марок Ж та К виявилася пропорційною. Причому антипірен А1 виявився більш активним.

Константа швидкості реакції з киснем необробленого зразка вугілля марки Ж за температури 25 °С склала $1,3755 \cdot 10^{-7}$ м³/кг·с, а оброблених зменшилася у 3,17; 2,5; 2,2 і 2,1 разу для антипіренів А1–А4. За $t=50$ °С константа швидкості реакції склала $1,99 \cdot 10^{-7}$ м³/кг·с, а для оброблених зразків зменшилася в 1,8; 1,6; 1,58 і 1,44; для 100°С відповідні зменшення становлять 1,3–1,18 рази. На розробленому приладі також визначено, що тепловиділення окисненого вугілля (6–10 мм) по відношенню до неокисненого за реакції з киснем повітря зменшилося у 1,13 рази (табл. 3.18).

Обробка холодного вугілля (стан до самонагрівання) розчинами піноутворювачів із властивостями антипіренів виявилася більш ефективною, ніж теплового: за збільшених температур дані антипірени менш інтенсивно закріплюються на активних центрах поверхні мікропор. Тому за умови подавання цих розчинів на осередки самонагрівання і самозаймання основною їх дією буде охолодження та ізоляція. Подавання ж чистої води буде надавати, головним чином, охолодження, але вода буде прискорювати подальші процеси самонагрівання. Тому проливання водою штабелю вугілля має проводитись з наявністю ПАР та інгібітора у розчині, що й забезпечує досліджена система.

Розробка способу попередження мікробіологічного самозаймання радіаційним опроміненням. Не меншу проблему, ніж небезпека самозаймання вугілля, становить самозаймання матеріалів рослинного походження внаслідок життєдіяльності мікроорганізмів (гниття) з виділенням тепла у цьому середовищі, самонагріванням купи, ініціювання наступних процесів самонагрівання з виникненням самозаймання. Дана проблема призводить до самовільного виникнення пожеж за умов зберігання збіжжя, борошна, сіна, комбікорму, торфу, а також відходів харчових продуктів.

Обробка інгібіторами для речовин харчового спрямування, як правило, є неприйнятною. Подовження зберігання досягають зниженням температур або вологості, сушінням гарячим повітрям, знезараженням обробкою фунгіцидами. Це потребує значних

витрат ресурсів, а для хімічної обробки – впровадження часу очікування до 45 днів перед подальшим харчовим використанням, але ефективність обробки становить близько 50 %. Як альтернативу цим методам впроваджено технології опромінення продуктів у конвеєрних системах іонізуючим випромінюванням, що підвищує ефективність дезінфекції до 100 % та зменшує час очікування до 1 доби (β або γ -джерела) [203].

Проникне іонізуюче випромінювання широко використовують у різних галузях промисловості, оскільки воно має технологічно корисні властивості: проникає у матеріали на певну глибину, по-різному впливає на різні біологічні об'єкти, ізотопи помітні серед звичайних атомів, впливає на хімічні реакції та фотографічні матеріали, іонізує молекули та атоми, можливість фокусування опромінення, енергетичні ефекти ядерних реакцій тощо. Але здатність впливати на біологічні об'єкти призводить до виникнення критичної небезпеки, тому необхідні заходи з екранування та контролю за поширенням радіоактивних речовин.

У сільському господарстві проводять радіаційну дезінфекцію і дезінсекцію продукції для запобігання псуванню речовин, підвищують показники насіння або проводять селекцію. Радіаційна обробка на 40 % знижує втрати продуктів харчування під час зберігання. За висновком ООН: «контамінація шкідниками харчових продуктів – виклик для всього людства». Крім того, життєдіяльність мікроорганізмів у матеріалах рослинного походження відбувається з виділенням тепла, що спричиняє самонагрівання аж до виникнення пожеж з імовірністю вибухів газоподібних продуктів розкладання [55]. Тепловиділення колоній комах, дихання клітин збіжжя може допомогти цьому процесу.

Напрямом вирішення даної проблеми є обробка іонізуючим випромінюванням. Є доцільність впровадження такої технології для матеріалів рослинного походження на місцях зберігання. Але такий технологічний процес потребує заходів безпеки, товстостінних будівельних конструкцій для екранування камери опромінення від зовнішнього простору та робочого простору персоналу. Тому необхідно встановити технологічну можливість іонізуючої дезінфекції скупчень матеріалів рослинного походження та захисту навколишнього простору шаром оброблюваного матеріалу та проаналізувати дані щодо доз пригнічення життєдіяльності мікроорганізмів γ -випромінюванням та глибини його половинного проникнення у різні матеріали з

встановленням відповідних аналітичних залежностей, розробкою режимів опромінення дисперсних матеріалів рослинного походження за стаціонарних умов зберігання.

В Україні радіаційні технології подовження зберігання не впроваджено, тому підтримують жорсткі умови зберігання за знижених температур або вологості. Так, сушку збіжжя до рівня 14 % проводять гарячими газами без вмісту води з витратою до 7000 м³ на 1 м³ матеріалу. Знезараження досягають обробкою фунгіцидами та інсектицидами, що потребує наступного часу очікування до 45 діб – паузи перед подальшим харчовим використанням, але ефективність обробки становить близько 50 %. Після цих заходів виникає повторна контамінація рослинного матеріалу шкідниками, що потребує повторного циклу обробки. Але необхідний момент не завжди помічають, що призводить до псування або самозаймання збіжжя, борошна, торфу, сміття у місцях розташування.

Матеріали рослинного походження, як і вугілля, можна обробляти антипіренами, але вільний добір реагентів можна проводити лише для матеріалів, які не беруть участі у ланцюгах харчування людини або тварин.

Для радіаційної обробки використовують β -промені та радіонукліди ^{60}Co , ^{137}Cs . Така обробка під час пересипання або у конвеєрних системах забезпечує ефективність дезінфекції й дезінсекції до 100 % зі зменшенням часу очікування для можливості використання до 1 доби. Дози 1,0 кГр викликають швидку загибель комах, але для пригнічення життєдіяльності мікроорганізмів цього недостатньо. Міжнародна комісія «FAO/WHO 1980» після 35 років тестування встановила, що використання радіаційної обробки у безпечних режимах з дозами до 10 кГр є найбільш нешкідливим способом консервації. Для подовження строків зберігання (радурізація) достатньо доз 3–4 кГр, дози близько 10 кГр спричиняють загибель більшості видів мікроорганізмів [203]; повне знищення більш стійких мікроорганізмів (радаптерізація) потребує доз до 50 кГр, що можна застосовувати для звалищ відходів або торфу. Але дози, більші за 10 кГр, ініціюють утворення продуктів окиснення, зміну кольору та смакових якостей, тому їх не рекомендують до застосування.

Радіаційну обробку здійснюють за Міждержавним стандартом ISO 14470-2011 (R2018) [204], який регулює процеси опромінення з використанням радіонуклідів ^{60}Co , ^{137}Cs , генераторів електронних пучків, рентгенівських джерел. Харчові продукти при

цьому не стають радіоактивними, оскільки відповідні випромінювання не мають достатньої енергії для взаємодії з ядром атома (таку дію має нейтронне опромінення). Тому такі продукти є безпечними для вживання та не змінюють своїх органолептичних якостей. Після такої обробки інші методи впливу (хімічні, термічні), що змінюють склад і властивості продукту, не потрібні. Оброблену продукцію позначають логотипом «Radura-logo». Певні зміни у матеріалах рослинного походження пов'язані з тим, що у воді, яка міститься у речовині, руйнуються крупні надмолекулярні структури, що інтенсифікує внутрішню дифузію. Недоліком технології в цілому є її небезпечність, що потребує влаштування товстих радіаційноізолюючих будівельних конструкцій.

Недолік конвеєрних систем – обмежена пропускна здатність [205, 206] та потребу в захисному бетонному шарі близько 1,5 м. Становить інтерес здійснення радіаційної обробки за умов зберігання. Проблемою при цьому є обмежена глибина проникнення іонізуючого випромінювання та ослаблення його впливу на внутрішні шари матеріалу, що погіршує рівномірність обробки. Для матеріалів біологічного походження – глибина проникнення становить для γ -квантів близько 1 м, а для потоку електронів – декілька міліметрів. Визначають «глибину половинного ослаблення»; для безперервного захисту від γ -випромінювання необхідна наявність ізолюючого шару певного матеріалу товщиною не менше, ніж десять періодів половинного ослаблення (у 1000 разів).

Значних строків зберігання потребує збіжжя. Для цього використовують сталеві силоси висотою та діаметром до 30 м із забезпеченням інтенсивного вентилявання, знижених температур та хімічної обробки. Сталеві силоси, на відміну від бетонних, неприємні утворенням конденсату, але потребують значно меншого фундаменту. Враховуючи складну технологію подовження зберігання збіжжя у силосах, у даній роботі передбачено для радіаційної обробки розташовувати певну кількість джерел γ -випромінювання по периметру силоса на ліфтових системах для можливості обробки за висотою кожним джерелом, що захищено патентом [60].

Для встановлення технологічних параметрів такої обробки оцінено глибину половинного проникнення γ -випромінювання у збіжжі за його густиною. Цей параметр залежить від енергії γ -квантів. Так, ^{60}Co випромінює γ -кванти енергій – 1,17 та 1,33 MeV, ^{137}Cs – 0,66 MeV. У м'яких біологічних тканинах за збільшення енергії від 1 до 20 MeV

глибина половинного ослаблення збільшується від 14 до 56 см (що співпадає з даними для води). За даними для деяких речовин щодо шару половинного ослаблення γ -променів із енергіями 1 MeV та 5 MeV побудовано залежності від густини матеріалу, рис. 3.16, які апроксимовано формулами: для 1 MeV – $h_{0,5}=14,239\rho^{-0,984}$, см, для 5 MeV – $h_{0,5}=22,898\rho^{-1,001}$, см, які надають $R^2 = 0,98$.

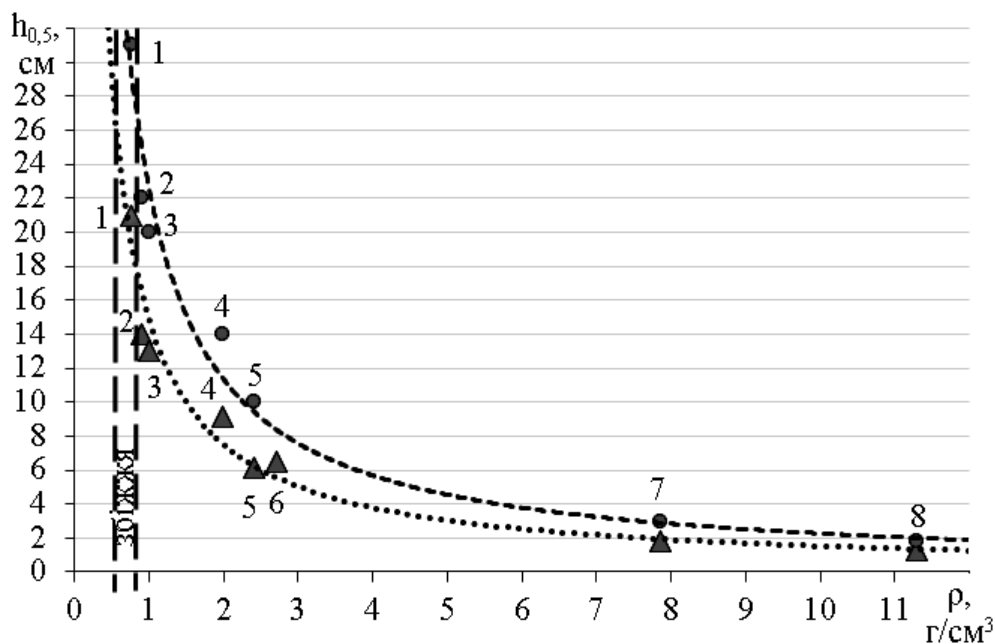


Рис. 3.16. Зміна глибини половинного проникнення в залежності від густини матеріалу та енергії γ -квантів: $\blacktriangle \cdots$ – 1 MeV, $\bullet \cdots$ – 5 MeV; 1 – деревина, 2 – поліетилен, 3 – вода, 4 – ґрунт, 5 – бетон, 6 – алюміній, 7 – сталь, 8 – свинець

Можна узагальнити отримані залежності у вигляді: $h_{0,5}=k14,239\rho^{-0,984}$, см, де k – коефіцієнт для γ -квантів різних енергій, для 1 MeV – $k=1$, для 5 MeV $k=1,55$. Не враховано, що, крім густини матеріалу, на даний параметр впливає розмір атомів, що входять до складу речовини.

Для збіжжя з насипною щільністю 0,84 г/см³ (збіжжя різного насіння має 0,6–0,84 г/см³) шар половинного ослаблення γ -випромінювання становить близько 20 см, тоді 10 періодів ослаблення забезпечить шар товщиною близько 2 м. Тобто ємність зі збіжжям, яка опромінюється ззовні, та, водночас, використовується як поглинаючий шар, не може бути діаметром менше 2 м. Кількість та розташування опромінювачів має забезпечити дози 3–9 кГр. Зменшити кількість опромінювачів можна шляхом розташування внутрішніх ліфтових систем із круговим опроміненням від кожного

джерела. Для забезпечення такого режиму опромінення відстань між джерелами має бути не більше 1,2 м, але до зовнішньої стінки – 2 м для забезпечення екранування самим збіжжям. Можна впровадити обробку збіжжя і під час його засипання у силос з направленням потоку опромінення на насипну поверхню, яка підіймається за рівнем.

Для радіаційної обробки рослинних матеріалів нехарчового призначення (відходи або торф) для попередження мікробіологічного самозаймання необхідно сканувати скупчення пучком іонізуючого випромінюванням, спрямованим вертикально у землю, з досягненням дози опромінення на поверхні 50 кГр та із глибиною ефективної обробки близько 1 м. Обробка на більшу глибину передбачає використання штанг або інших засобів для протикання насипу і створення повітряного коридору для пучка опромінення.

Більш економічним та ефективним рішенням для обробки зернистого рослинного матеріалу і пригнічення життєдіяльності мікроорганізмів є розробка автономної системи з іонізуючим опромінювачем, яка б пересувалася усередині збіжжя, або стаціонарної системи, яка б за потреби могла вводитися у потрібну область купи збіжжя (наприклад, на шнековій основі). Але опромінювачі усередині купи для забезпечення радіаційної безпеки зовнішнього середовища самим шаром збіжжя не повинні розташовуватися або наближатися до зовнішніх стін або поверхні насипу ближче за 2 м. Така система має працювати у комплексі із системою зовнішніх ліфтових опромінювачів.

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 3

1. Розроблено методику для розрахункового прогнозування температури спалаху рідин різних гомологічних класів на підставі значень теплот випаровування, температур кипіння та нижньої КМПП, яка передбачає можливість попереднього розрахунку теплот випаровування та наступного розрахунку температур спалаху. Для опосередкованого врахування надмолекулярної будови у розрахунки введено відповідні коефіцієнти. Розрахунок забезпечує прогнозування температур спалаху вуглеводневих рідин із $R = 0,996$.

2. Розроблено методику для розрахункового прогнозування характерних температур сумішей рідин (ТМПП, температури спалаху тощо) на підставі адаптації законів Рауля та Дальтона стосовно тисків насиченої пари. Сформульовано, що для неазеотропних сумішей існує пропорційність: на яку частку тиск насиченої пари суміші є більшим за тиск насиченої пари низькокиплячого компонента, на таку частку характерна температура суміші буде більшою за характерну температуру низькокиплячого компонента. Відповідна формула дозволяє прогнозувати значення характерних температур неазеотропних багатокомпонентних сумішей рідин із відносною похибкою не більше, ніж 3,5 %, а також дозволяє прогнозувати й температуру самоспалахування деяких сумішей.

3. Розроблено методику для розрахункового прогнозування характерних температур сумішей горючих рідин із негорючими (ТМПП, температури спалаху) на підставі мольної частки горючого компонента та серії нормувальних коефіцієнтів для різних характерних температур. Відповідна формула дозволяє прогнозувати значення характерних температур таких сумішей рідин із похибкою не більше, ніж 2 %. Розроблено критерій оцінки вмісту негорючого компонента в горючій рідині, за якого суміш стає негорючою. Розроблено методику оцінки температурної точки самофлегматизації такого розчину, за якої концентрація пари негорючого компонента набуває флегматизуючого значення для горючого компонента: існує така температура суміші горючої рідини з негорючою і такий вміст негорючого компонента в розчині, за яких концентрація пари негорючого компонента дорівнює флегматизуючій і горіння

розчину стає неможливим. Крім встановлення пожежної небезпеки розчину, дані методики визначають умови гасіння горючих рідин негорючим компонентом розчину. Доведено можливість прогнозування азеотропних властивостей розчинів на підставі врахування надмолекулярної будови на прикладі водного розчину етанолу.

4. Розроблено 4 підходи до вирішення питання можливості флегматизації газового простору за умови подавання технічних кисневмісних сумішей негорючих газів, які є більш дешевими. Відповідні розрахункові формули забезпечують близький результат прогнозування на прикладі флегматизації горючої системи «морфолін + етанол» технічним азотом, що містить 4 % кисню, а саме – 56,02–56,4 % технічного азоту проти 45,4 % – чистого азоту.

5. Досліджено вимушене запалювання іскровим розрядом за різної температури середовища. На підставі значення найменшого вибухонебезпечного зазору розроблено формулу для прогнозування мінімальної енергії запалювання горючих повітряних сумішей від температури. Встановлено, що ступінь достатності енергії для запалювання є пропорційною ступеню достатності температури, та розроблено відповідну формулу, яка прогнозує зміну мінімальної енергії запалювання від стандартного значення за зміни температури з $R = 0,999$. Досліджено взаємозв'язок концентраційних меж поширення полум'я з енергією джерела запалювання та температурою середовища. Розроблено математичну залежність для прогнозування енергії насичення джерела запалювання на підставі значення мінімальної енергії запалювання. Розроблено узагальнені математичні залежності, які прогнозують зміну КМПП та області вибухонебезпечних концентрацій за зміни температури та за ненасиченості джерела запалювання. Розроблені формули працюють із $R = 0,98$.

6. Розроблено нову комплексну методику визначення середньої довжини оксигенвмісних алканпохідних для розрахунку температури самоспалахування з опосередкованим врахуванням наявності сукупності мезомерного та індуктивного ефектів перерозподілу електронної щільності за довжиною молекули. Більш ґрунтовний підхід для розрахунку середньої довжини молекул дозволяє підвищити коефіцієнт кореляції розрахунку t_{cc} і за стандартною методикою. Розроблено нову універсальну формулу для прогнозування температури самоспалахування, яка працює

для масиву зі 150 оксигенвмісних вуглеводнів 10 гомологічних рядів із середнім коефіцієнтом кореляції $R = 0,98$. Для алканів дана методика працює гірше ($R = 0,93$), тому передбачено проведення моделювання відповідних надмолекулярних структур.

7. Розроблено та запатентовано прилад з диференційно-термічного аналізу твердих матеріалів в одночарунковій системі для змішаної зернистої проби еталонного та досліджуваного матеріалів із фіксацією динаміки теплових ефектів та відповідних температур. Електроконтактний нагрів проби дозволяє швидко компенсувати ендотермічні ефекти та проводити експрес-аналіз. Доведено необхідність дослідження зернистого матеріалу за об'ємом, а не за масою проби. Розроблено та запатентовано спосіб визначення схильності твердих матеріалів до теплового самозаймання з використанням розробленого приладу. Розроблено методику розрахункового прогнозування схильності матеріалів до теплового самозаймання за фактичних умов зберігання на підставі показників досліду, яка забезпечує точність, близьку до стандартної методики. Встановлено наявність зв'язку схильності твердих матеріалів (різні кокси, вугілля, деревина) до самозаймання з вибухонебезпекою їх аерозолів, що свідчить про визначальну роль процесів пероксидної кластеризації у процесах горіння (на підставі теорії схильності вугілля до самозаймання). Встановлено, що показники досліду корелюють або співпадають: температура самонагрівання у досліді – з температурою тління, температура займання – з температурою самоспалахування аерозолі, теплотворна здатність – з теплотою згоряння та нижньою КМПП аерозолі. Дослідження вугілля, просоченого розчинами поверхнево-активних речовин у якості антипіренів, на розробленому приладі показало зменшення тепловиділення, тому таке просочення можливо ситуативно використовувати у разі самозаймання. Розроблено та запатентовано спосіб запобігання мікробіологічному самозайманню речовин рослинного походження на місцях зберігання іонізуючим опроміненням.

РОЗДІЛ 4. ОБҐРУНТУВАННЯ МЕТОДОЛОГІЇ ІДЕНТИФІКАЦІЇ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЇ БУДОВИ РЕЧОВИН ОРГАНІЧНОГО ПОХОДЖЕННЯ ДЛЯ УМОВ ІНІЦІУВАННЯ ГОРІННЯ

4.1 Обґрунтування наявності процесів пероксидної кластеризації у полум'ї

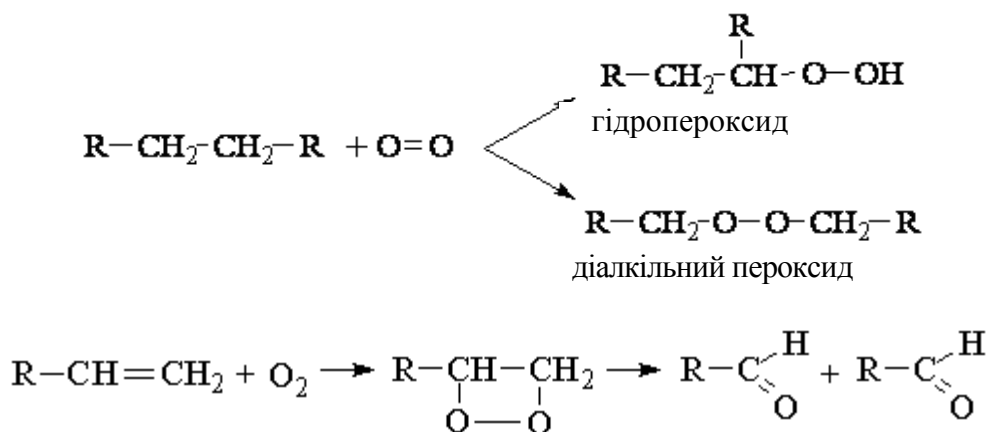
4.1.1 Сучасні уявлення щодо ролі пероксидних сполук у процесах горіння речовин органічного походження

Найбільш успішними теоріями для опису процесів горіння є теплова, яка враховує енергетичний та матеріальний баланси між початковим та кінцевим станом системи, а також теорії процесів окиснення – пероксидна та ланцюгова [55, 82, 168]. У розрахунках параметрів пожежної небезпеки переважають апроксимаційні підходи. Але спрощеним розрахункам бракує точності, в багатьох випадках вони не здатні дати адекватний результат. Тому намагаються поєднати теоретичні підходи із практичними розрахунками.

Виникнення горіння – це швидкий перехід від стаціонарної екзотермічної реакції до вибухоподібної й миттєвої шляхом самоприскорення [55]. Можливість та механізми такого переходу визначаються особливостями горючої речовини, складом горючої системи та умовами під час виникнення горіння. Головним процесом у зоні горіння є хімічна реакція між горючою речовиною та окисником. Стехіометричне рівняння більшості реакцій горіння характеризує лише підсумкове співвідношення між числом і видом молекул вихідних речовин та кінцевих продуктів згоряння. Сама реакція проходить складним шляхом як сукупність ряду простих реакцій, частіше бімолекулярних. Механізм окиснення описує багато теорій, але основними є пероксидна – О.М. Баха–К.Енглера та теорія ланцюгових реакцій М.М. Семенова.

Пероксидна теорія пояснює процес окиснення через утворення проміжного продукту – пероксиду, який має більшу окисну здатність, ніж молекулярний кисень, і стає автокаталізуючим агентом подальших ланцюгових реакцій. Для участі у реакції кисень має отримати достатній запас енергії для розриву ковалентного зв'язку між атомами кисню: $O=O+E \rightarrow -O- + -O- + 488,3$, $O=O+ E \rightarrow -O-O-+322,8$ кДж·моль⁻¹. За температур у підготовчій зоні полум'я або за низькотемпературного окиснення – енергії для утворення атомарного кисню недостатньо, тому виникнення енергетично активної

пероксидної групи (–O–O–) більш ймовірно, що і визначає швидкість окисних процесів. Окиснення протікає через утворення симетричних циклічних пероксидів. Після розриву одного з валентних зв'язків відбувається приєднання молекули кисню до молекули вуглеводню з утворенням органічного пероксиду або альдегіду за схемами [55, 82]:



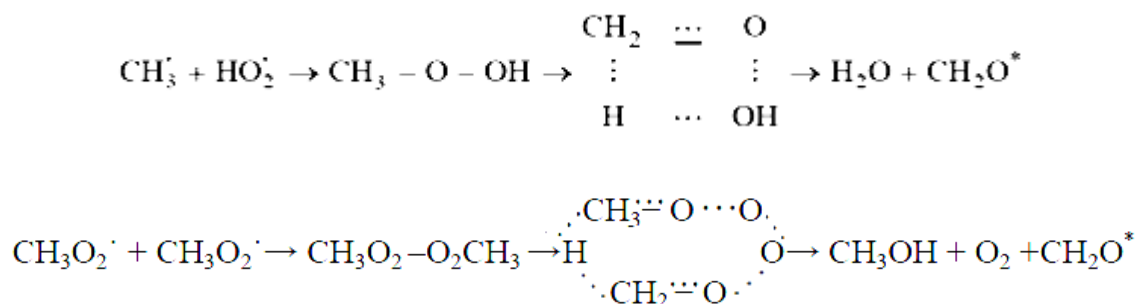
Пероксиди розглядають як похідні пероксиду водню, де один або обидва атоми гідрогену заміщені. Під час окиснення вуглеводнів утворюються гідро-, циклічні та полімерні пероксиди, окиси, альдегіди, інші продукти. Енергія розриву зв'язку O–O пероксидів – 150–160 кДж·моль^{–1}, тому вони є нестійкими навіть за звичайних умов. За відповідного запасу енергії у системі ці зв'язки розриваються, молекула розпадається на атоми, оксидні, гідроксильні, вуглеводневі радикали, здатні до подальших реакцій.

Утворенню первинних молекулярних продуктів окиснення передують виникнення пероксидних радикалів, які легко розкладаються та можуть виконувати роль окисника за схемою $\text{AO}_2 + \text{A} = 2\text{AO}$, так і речовини, які за звичайних умов молекулярним киснем не окислюються, за схемою $\text{AO}_2 + \text{B} = \text{AO} + \text{BO}$. Такий процес індукованого окиснення може протікати дуже інтенсивно з утворенням радикалів: $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H} \rightarrow \text{R}-\text{O}^\bullet + \text{OH}^\bullet$; $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H} + \text{R}-\text{H} \rightarrow \text{R}-\text{O}^\bullet + \text{H}_2\text{O} + \text{R}^\bullet$; $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H} + \text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H} \rightarrow \text{R}-\text{O}^\bullet + \text{H}_2\text{O} + \text{R}-\text{O}-\text{O}^\bullet$.

Вільні радикали є дуже активними молекулярними уламками, тому ініціюють ланцюг продовження процесу окиснення до утворення кінцевих продуктів реакції горіння. Радикали реагують із вуглеводнями, відриваючи від них атоми гідрогену з утворенням нових радикалів: $\text{R}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}-\text{O}-\text{O}^\bullet$; $\text{R}-\text{O}^\bullet + \text{R}-\text{H} \rightarrow \text{R}-\text{OH} + \text{R}^\bullet$; $\text{R}-\text{O}-\text{O}^\bullet + \text{R}-\text{H} \rightarrow \text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H} + \text{R}^\bullet$.

У механізмах світіння холодного полум'я вуглеводнів розглядають утворення

гідро- та алкілпероксидів [95, 96]. Спектр світіння такого полум'я є ідентичним до спектру збудженого формальдегіду та спостерігається за умов самоспалахування багатих сумішей органічних сполук [96], а жовте світіння, властиве неповному згорянню багатих сумішей, не виникає. Утворення пероксидів розглядають як реакцію двох радикалів, саме такий механізм надає достатню енергію для світіння [97]:



А у разі «гарячого» полум'я для менш збагачених сумішей пероксидна будова сприяє утворенню молекул води та вивільненню чистого карбону, світіння якого у розжареному стані й надає полум'ю жовтого забарвлення.

Згадані роботи більшу увагу приділяють поясненню хімізму перетворення горючої речовини у продукти горіння та не розглядають впливу властивостей проміжного макромолекулярного стану речовини на параметри виникнення горіння. Крім того, пероксидна теорія не повно пояснює окиснення елементоорганічних та неорганічних сполук, самоприскорення реакції під час самоспалахування, наявність періоду індукції перед виникненням горіння, вплив каталізаторів та інгібіторів. Ці явища пояснює теорія ланцюгових реакцій окиснення М.М. Семенова та С.Н. Хіншельвуда, яка використовує й елементи пероксидної теорії. За цією теорією автокаталітичні вільнорадикальні процеси є не просто ланцюговими, а розгалуженоланцюговими, саме це пояснює можливість стрибкоподібного самоприскорення реакції горіння вуглеводнів. Такі реакції є дуже чутливими до домішок, які можуть або прискорювати утворення активних центрів полум'я (АЦП), або дезактивувати їх. За такою схемою реагує водень з киснем, а ланцюговий процес має характерні етапи: зародження, розгалуження, продовження, обрив ланцюга з утворенням або загибеллю АЦП: H^* , HO_2^* , HO^* . Серед них HO_2^* є малоактивним, який може викликати загибель АЦП. При цьому утворюються

продукти неповного окиснення вуглеводневих радикалів: пероксиди ROOR, гідропероксиди ROOH, альдегіди CH_2O . Гідропероксиди шляхом виродженого розгалуження утворюють нові АЦП. Тоді холодне полум'я пояснюють як накопичення пероксидів та альдегідів. Виникає два температурних діапазони можливості запалювання – за механізмами різних видів полум'я.

Тобто за ланцюговою теорією говорять про виникнення у зоні реакції вільних радикалів, які стають АЦП [95]. На нижній та верхній КМПП швидкість утворення АЦП дорівнює швидкості їх загибелі. Утворення органічних пероксидів спостерігається на першому етапі радикальних реакцій [55, 82]. Якщо штучно ввести органічні або інші пероксиди у суміш, то вони стануть ініціаторами вільно-радикальних реакцій. Утворення пероксидних сполук передбачають і на стадії продовження ланцюга. Розкладання гідропероксидів може спостерігатись на стадії розгалуження ланцюга, де у ході радикальних реакцій утворюється більша кількість АЦП, ніж було на початку стадії. Першим етапом розгалуженої реакції за ланцюговою теорією є утворення пероксидних проміжних сполук як зародження ланцюга [55, 82]. Але самостійних пероксидних граничних умов виникнення горіння у літературі не досліджено.

Оскільки утворення пероксидів часто згадують на стадіях початку окиснення [55, 82], для холодного полум'я [96] або детонації [97, 98], то виходячи з теоретичних положень, можна передбачити існування критичних пероксидних умов виникнення горіння. Для утворення гідропероксиду важко запропонувати інший механізм, ніж шляхом радикальної реакції, а для алкілпероксиду можна запропонувати й первинне утворення надмолекулярної структури у вигляді кластеру до початку реакцій, коли вже відбувається заміщення атомів гідрогену та утворення радикалів. Можна розробити розрахункові моделі, за якими з молекулою ГР кластеризується одна або більше молекул кисню. Тоді виникне дискретний ряд значень стехіометричного коефіцієнта β для розташування даної кількості пероксидних груп та відповідні до нього концентрації ГР. Це є новим підходом до опису меж горіння.

Існує значне різноманіття підходів до прогнозування параметрів пожежної небезпеки, що є лише способом опису деякого іншого параметра, який зараз не використовують у методиках прогнозування фізико-хімічних властивостей речовини.

Існуючий обсяг наукових досліджень не розглядає такого фактору, як існування пероксидних надмолекулярних структур у полум'ї, що формує нові підстави для врахування фазових переходів за умов стиснення, що можна враховувати у розрахункових моделях прогнозування виникнення горіння.

Таким чином, для доповнення існуючого комплексу теорій, що пояснюють механізми виникнення горіння, постає наукове завдання з моделювання можливих надмолекулярних перехідних структур у полум'ї та їх впливу на процеси виникнення горіння. Але для врахування такого розуміння процесів горіння залишається й комбінований шлях, за яким теоретичні положення для практичних розрахунків можуть бути враховані апроксимаційним шляхом.

4.1.2 Врахування пероксидних сполук у теорії самоспалахування

Найбільші складнощі у прогнозуванні параметрів пожежної небезпечності спостерігаються для речовин, які за стандартних умов залишаються у твердому стані. Це пов'язано з тим, що для таких речовин значний внесок у їх властивості вносить ММВ, а більшість розрахункових методик спирається на енергетичні та структурні особливості окремої молекули. Водночас, навіть для рідин та газів можна говорити про існування умов, за яких вони знаходяться у твердому стані, коли також виникає значний вплив ММВ на властивості. Цей внесок певним чином зберігається і для рідкого та газоподібного станів, але на цей час не існує методик його оцінки та способів розрахункового врахування у параметрах пожежної безпеки речовини.

Для повітряної горючої суміші існує така температура, за якої відбувається її самовільний спалах, оскільки ця температура є критичною і стає можливим ініціювання хімічної реакції з виділенням та накопиченням тепла. Тому наявність повітряних сумішей пари горючих рідин, газів та пилу створює небезпеку запалювання, самоспалахування та вибуху, а температура самоспалахування (t_{cc}) є одним з найбільш важливих показників пожежовибухонебезпеки сумішей горючих речовин із повітрям. Однак для її розрахунку та врахування різних гомологічних класів не існує простої комплексної методики, оскільки вона має нелінійність у гомологічних рядах внаслідок накладання декількох факторів впливу. Це свідчить про відсутність чіткого фізико-

хімічного розуміння відповідних процесів та базису для здійснення практичних розрахунків. Тим не менш, контакт горючих повітряних сумішей з нагрітими поверхнями є поширеною причиною виникнення пожеж. Тому вдосконалення методики розрахунку t_{cc} з урахуванням механізмів виникнення горіння є актуальною задачею.

У технологічних процесах та побуті використовують багато горючих органічних речовин, які містять функціональні групи та можуть бути ізомерної або циклічної будови. Такі речовини мають властивості, відмінні від сполук нормальної будови, або з іншою схемою розташування функціональних груп внаслідок ефектів перерозподілу електронної щільності в молекулі різної сили та спрямованості, що змінює її реакційну здатність та обумовлює зміну температур, за яких відбувається «вибухоподібне» самоприскорення реакцій окиснення. Таке явище впливає і на значення t_{cc} .

Тобто важливо знати причини різної поведінки речовин за певних умов, тому актуальною є необхідність використання відповідних розрахункових методик, що створить можливість прогнозувати їх пожежну небезпеку. У більшості випадків методики розрахунку відповідних показників, у тому числі й для t_{cc} , використовують формули, які не мають фізичного або хімічного сенсу, а є суто апроксимаційними. Існують розрахункові методики, які ґрунтуються на теоріях окиснення та описують горіння, на інших властивостях речовини, але вони виявляються неточними та складними для практичного використання, оскільки не враховують усіх параметрів та їх внесок внаслідок неповного опису фізико-хімічних основ процесу в комплексі.

Складність прогнозування небезпеки контакту речовин та їх сумішей з нагрітими поверхнями полягає у необхідності врахування особливостей молекулярної будови речовини, гомологічних класів хімічних сполук, типів зв'язків між атомами. Але навіть такий підхід дає значні похибки розрахунку, особливо для повітряних сумішей вуглеводнів різних гомологічних класів. Це викликає необхідність пошуку нових шляхів врахування впливу будови речовини на її властивості, зокрема термічних.

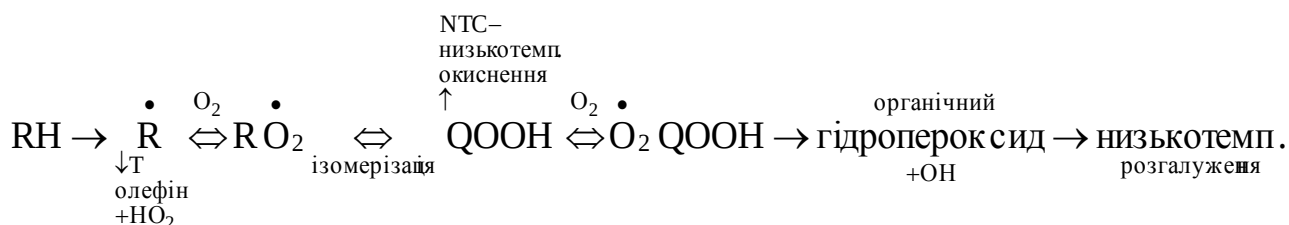
Існує теоретичний підхід до таких розрахунків як математичний опис теплового вибуху та меж ланцюгового самоспалахування [55, 82]. Теплова теорія розглядає процес горіння як баланс між виділенням тепла у зоні реакції та його тепловтратами у навколишній простір, ланцюгова теорія – як баланс процесів виникнення та загибелі

АЦП. Теорія теплового вибуху враховує дослідний факт, що самоспалахування виникає у точці, від якої горіння поширюється на всю суміш, та є неоднорідність температурного поля у системі. Але ця неоднорідність із максимумом у центрі буде існувати навіть у нагрітій системі, де не протікає екзотермічна реакція. У розширеній версії цієї теорії розв'язують задачу нестационарності процесу, що пов'язано з витрачанням реагентів за період індукції під час повільних процесів окиснення. Але вказані теорії не повно описують причину ініціювання горіння в умовний «нульовий» момент. З огляду на це, а також внаслідок складності задіяного математичного апарату, у практичних розрахунках використовують фрагментарні властивості речовини, на підставі яких створюють апроксимаційні залежності.

На сьогодні розроблено значну кількість методик, які дозволяють прогнозувати значення t_{cc} для речовин різних гомологічних класів. Такий стан вже сам по собі свідчить про їх неповноту або низьку точність [55, 82].

Сучасні наукові розробки, які досліджують механізм температурного самоприскорення реакцій окиснення, обирають хімізм процесу початку реакції під дією нагрівання як основу розрахунків $t_{сер}$ та t_{cc} . Для прогнозування t_{cc} спиртів запропоновано, що першим елементарним актом самоприскорення реакції у спиртоповітряній суміші є не реакція окиснення, а дегідратація спирту [12], тоді самоспалахуванню підлягає вже молекула парафінового вуглеводню, похідною якого є вихідна молекула спирту.

Спектральний аналіз полум'я підтверджує утворення пероксидних сполук на проміжних етапах процесу горіння [55]. Але більш інтенсивний пік буде не у сполуки, що утворюється у більшій кількості, а у сполуки, яка існує більш тривалий період. Так, пероксиди фіксують як на початкових стадіях горіння, у тому числі й за умов самоспалахування [70, 82, 130], так і під час поширення полум'я з формуванням 3 областей з різними механізмами ініціювання горіння. Ці варіанти описують наступною схемою: спочатку утворюється радикал вуглеводню; далі – пероксидний алкілрадикал або олефін- та гідропероксидний радикал; далі – гідропероксид вуглеводню, який або бере участь у процесах низькотемпературного окиснення з NTC-ефектом, або у ланцюгових реакціях з низькотемпературним розгалуженням:



Модель низькотемпературного окиснення у разі розвитку самоспалахування описують системою радикальних перетворень з утворенням проміжних пероксидних сполук [112]. У межах моделі гідропероксида надалі перетворюються у циклічні етери або активні центри полум'я. Але така модель не пояснює роль довжини молекули у формуванні значення t_{cc} .

Перший елементарний акт багатьох реакцій заміщення відбувається за місцем зміни електронної щільності у молекулі, що описують поняттями «електрофільний» та «нуклеофільний» центр. Перерозподіл електронної щільності у вуглеводнях відбувається за рахунок індукційного та мезомерного ефектів. У даній роботі (розділ 3.2.2) доповнено стандартну методику та розроблено нові залежності для прогнозування t_{cc} , у тому числі для сумішей горючих речовин [12, 55]. Розроблена методика опосередковано враховує мезомерний та індукційний ефекти перерозподілу електронної щільності за довжиною молекули та внаслідок наявності певних функціональних груп. Ці ефекти визначають особливість кластеризації молекул різної довжини та будови. Ключовим рішенням для підвищення точності та спрощення розрахункового прогнозування t_{cc} оксигенвмісних органічних сполук стала розробка узагальнених методик розрахунку еквівалентної довжини молекули $\ell_{екв}$ та t_{cc} [6, 113], але без дослідження можливої наявності надмолекулярних структур.

На практиці мають справу не з індивідуальними рідинами, а з їх сумішами. Причому це стосується як речовин природного походження, так і штучних сумішей для певних технологічних цілей. Для сумішей рідини встановлено наявність від'ємного або позитивного відхилення t_{cc} відносно t_{cc} компонентів [12]. Таке явище властиве багатьом характерним температурам сумішей рідин, наприклад, для $t_{кип}$ азеотропних сумішей. Можна припустити, що молекули таких сумішей за рахунок ММВ утворюють стабільний кластер нестандартно більшого або меншого розміру відносно кластерів індивідуальних рідин. Тому за певних умов такий кластер має деякі властивості нової речовини.

Відхилення t_{cc} від законів адитивності внесків компонентів передбачає можливість утворення й у полум'ї кластерів за принципом конденсованого стану речовини.

Аналіз наукових досліджень не виявив шляхів прямого врахування різної природи розчинів, які можуть бути як азеотропами. Непрямий шлях враховує функцію поверхневого натягу – силу ММВ [109]. Але принцип розрахунку цього параметра в роботі не наведено. Можна припустити, що на характерні температури сумішей рідин впливає хімічна природа розчину – наявність та сила ММВ, тому необхідно проводити пошук напрямів врахування такого впливу на фізико-хімічні параметри речовини. За принципом утворення кластерів розроблена методика прогнозування розчинності, відповідно до якої у розділі 2.2.1 змодельована точка азеотропності водо-спиртового розчину, результат моделювання співпав із дослідним значенням.

Також за дослідями встановлено для газового середовища під час займання різних досліджуваних матеріалів наявність фрактальних структур розглянутих приростів показників стану газового середовища в камері та її хаотичну динаміку при появі місць займання випробуваних матеріалів. У цьому випадку фрактальна структура не є одноманітною, що свідчить про «перехідний хаос» у досліджуваному стані газового середовища [117]. Такий стан може бути наслідком протікання процесу загоряння через утворення надмолекулярних структур.

Для розуміння особливостей надмолекулярної будови у даній роботі досліджено кореляції у гомологічних рядах між $t_{кип}$, $t_{пл}$ та t_{cc} [14] (розділ 2.1.1), що становить $R=0,82-0,9$. На підставі аналізу $t_{пл}$ в гомологічному ряду алканів виявлено осциляційність значень та деякі інші аномалії, що пояснено чергуванням принципу кластеризації «парних» і «непарних» молекул. Залежність для t_{cc} теж має відхилення від простої логічної послідовності. Викладене вище дає підстави поширити досліджені механізми кластеризації твердих речовин і на процеси у полум'ї.

Оскільки найменший кластер є основою властивостей речовини [14], можна розглянути його роль у процесах окиснення. За ланцюговою теорією процес окиснення вуглеводнів у полум'ї відбувається через стадію утворення гідропероксидів [55], які швидко розкладаються по зв'язку $O-O$: $ROOH \rightarrow RO^\bullet + OH^\bullet$ з можливим утворенням альдегідів як проміжних сполук. Для метану можлива лише лінійна схема з більш

імовірним утворенням не гідро- ROOH, а алкілпероксиду R_1OOR_2 , для пропану можливо ще й приєднання паралельної до молекули пероксидної групи. Можна розглядати модель утворення алкілпероксиду з димеру алкану.

На цей час пероксидна теорія не пояснює окиснення неорганічних та елементо-органічних сполук, самоприскорення хімічної реакції за самоспалахування, існування періоду індукції, вплив каталізаторів й інгібіторів. Усі ці явища добре пояснює ланцюгова теорія окиснення вуглеводнів, яка згадує і етап утворення пероксидів [55]. Вільно-радикальні реакції легше ініціюються, якщо суміш містить сполуки зі слабкими зв'язками: $N=N$, $N-C$, $O-O$, $N-O$. Водночас, можна говорити про те, що енергія цих зв'язків наближається до енергії ММВ, що може сприяти утворенню кластерів із наступним розкладанням молекул-мономерів за місцем слабких зв'язків. Енергія дисоціації пероксидного зв'язку $-O-O-$ становить у середньому $200 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Таким чином, прогнозування розвитку процесів горіння, у тому числі й самоспалахування, лежить у площині встановлення першого елементарного акту комплексо- або кластероутворення за участю кисню повітря з визначенням геометричних особливостей таких структур. Найбільш імовірним є утворення пероксидних надмолекулярних структур; їх моделювання дозволить поглибити знання про процеси, які супроводжують ініціювання горіння, та уточнити методику розрахунку відповідних параметрів пожежної небезпеки.

4.1.3 Обґрунтування протікання вибухових перетворень у горючих системах за механізмами пероксидної кластеризації

Вибухонебезпечність речовин можна розглядати у трьох напрямках: небезпека детонації, самоспалахування і наявність концентраційних меж можливості запалювання. Відповідні параметри лежать в основі запобігання виникненню горіння, його детекції та використання процесів горіння з певною технологічною метою. Вибухові процеси спостерігаються для газових рідких та твердих систем у вигляді згоряння горючих сумішей або розкладання вибухових речовин (ВР). Вони можуть використовуватися з певною технологічною метою або бути небажаним наслідком порушення техніки безпеки або аварійної ситуації. Прогнозування відповідної небезпеки та наслідків

вибуху потребує знання механізмів ініціювання перетворень на молекулярному рівні. Тому важливим питанням залишається уточнення методик опису відповідних процесів.

Стрибоподібне ініціювання розкладання ВР з виділенням енергії можна порівняти із самоспалахуванням, яке описують ланцюговою теорією. З точки зору теплової теорії – за критичної температури у кожній частині суміші починається тепловиділення реакції, тому температура зростає одночасно в усій системі. Це можна описати як протікання кооперативного процесу утворення надмолекулярної будови, наприклад, шляхом пероксидної кластеризації. Існує аналогія цього процесу з розчинністю у воді, тоді за критичної температури горючу повітряну суміш можна вважати газовим розчином. Пероксидні структури є нестійкими та розкладаються шляхом ланцюгових реакцій. Схожі процеси можна запропонувати і для ВР, що відкриє новий шлях для відповідного моделювання. Під час займання у газовому просторі фіксують ранні ознаки розвитку вибухових процесів як певних флуктуацій вимірюваних параметрів, що пояснюють фрактальними механізмами [117, 133, 134]. Ці дані також можна пояснити утворенням кластерних пероксидних структур на первинній стадії ініціювання вибуху. Тобто важливим питанням для розв'язання є механізм утворення первинної нестійкої надмолекулярної будови ВР або повітряної суміші.

Критичним параметром самоприскорення реакції окиснення у повітряному середовищі є температура самоспалахування (t_{cc}), яка за певного збільшеного тиску знижується до температури навколишнього середовища. Вибух ВР має схожий перебіг: дія тертя, удар, досягнення критичної температури змінює співвідношення відстаней між молекулами та атомами (локально або системно), що може ініціювати кооперативний процес налаштування поля надмолекулярної будови з наступним розкладанням. Тоді, як і за методики розрахунку t_{cc} , модулюючим параметром стає еквівалентна довжина найменшої структурної одиниці речовини [55]. Тому розробка теорії щодо механізму вибуху ВР за принципом самоспалахування лежить у площині моделювання найменшої структурної одиниці надмолекулярної будови. Близьке завдання було вирішене під час моделювання стану речовини за $t_{пл}$: довжину кластеру було визначено за найменшою кількістю атомів «С» у карбоновому ланцюга усіх молекул, що входять у кластер, з урахуванням точки кластеризації.

На користь механізмів кластеризації свідчить різниця у t_{cc} ксилолів: для о-ксилолу (функціональні групи у сусідніх положеннях) – 460°C, а для м- та п-ксилолу – 530 °C [66, 82, 207]. Тоді за розрахунку середньої довжини молекули м- та п-ксилолу бензенове кільце враховують як окремий структурний елемент карбонового ланцюга з особливими властивостями, а для о-ксилолу враховують ті два карбони бензенового кільця, які потрапили у безперервний ланцюг, а іншу частину – не враховують. Тому о-ксилол набуває більшої середньої довжини молекули. Але, з точки зору кластеризації, можна запропонувати, що вона відбувається за місцем функціональних груп.

Наявність пероксидних сполук під час розвитку процесів горіння встановлена [70]. Але головне питання вибухонебезпечності – перший елементарний акт зміни нестійкої термодинамічної рівноваги у системі та відповідні зміни у стані молекул. Цей процес можна описати як утворення пероксидних кластерів (комплексів). Тобто коли хімічної реакції ще не відбулося, виникають певні угруповання молекул, що супроводжується виділенням тепла (як при адсорбції або конденсації). Цього тепла вистачає для зрушення термодинамічної рівноваги та початку хімічної взаємодії у кооперативному (вибуховому) режимі, що ініціює миттєве переналаштування внутрішньої структури певного об'єму суміші. Так, серед проблемних питань наразі без пояснень відзначають можливість ініціювання більшої швидкості детонації низькотемпературним окисненням. Також, винайдено, що у детонаційній хвилі є поперечні ударні хвилі та зони недопалу в вигляді коміркової структури навіть для сумішей з малим стехіометричним коефіцієнтом β , у детонаційній хвилі фіксують утворення наноалмазних структур або сажі. Можна прийняти, що початком більшості реакцій є утворення пероксидного кластеру базової речовини з реагентом, а надалі більш слабкий зв'язок руйнується й атом вихідної речовини остаточно заміщується.

У даній роботі для твердого та рідкого станів відмічено формування властивостей речовини пропорційно кластерній, а не молекулярній будові, що впливає на значення $t_{пл}$ та враховується «еквівалентною довжиною» кластеру [23], розділ 2.2. Тому виникає можливість опору в розрахунках на $t_{пл}$, як на параметр, що корелює з надмолекулярною будовою речовини. Зв'язок $t_{пл}$ з вибуховими властивостями можна побачити у тому факті, що найпростіші гідро- та алкілперокси не мають $t_{пл}$ (замерзання), оскільки у

момент початку кристалізації вони вибухають [135]. Це можна пояснити організацією за цих умов регулярної надмолекулярної будови з одночасним виділенням енергії.

Процеси утворення та руйнування кластерів супроводжують фазові переходи речовини: для отримання наступного ступеня свободи повинні утворитися кластери меншого розміру. Ці переходи відбуваються за характерних температур для плавлення $t_{пл}$, кипіння $t_{кип}$, а також за температури переходу кристалічної будови (transition temperature) t_{tr} [67]. Для *n*-алканів t_{tr} збігається з $t_{пл}$ для «парних» молекул, але є трохи більшою – для «непарних», що свідчить про зміну принципу періодичності димеризації, запропоновану раніше [23] (розділ 1.4), на однакову будову; для бензолу t_{tr} є меншою за $t_{пл}$.

Процеси виникнення горіння рідини описують через $t_{сп}$ та $t_{сс}$: $t_{сп}$ визначає можливість випаровування у найменшій вибухонебезпечній концентрації, а $t_{сс}$ – ініціювання окиснення з наступним самоприскоренням реакції. Якщо першим етапом окиснення є кластеризація, то виникає кластер із молярною масою кратною до вихідного мономолекулярного стану. У наносекундних інтервалах горючу суміш можна вважати ще холодною, тому великі кластери можуть конденсуватися (відповідно до їх збільшеної молярної маси); відповідно може виникнути певний зв'язок між $t_{пл}$ або $t_{кип}$ з $t_{сс}$. Тоді, якщо найменший кластер є основою властивостей речовини, можна розглянути його роль у процесах окиснення. За ланцюговою теорією процес окиснення вуглеводнів у полум'ї відбувається через стадію утворення гідро-, алкіл- та полімерпероксидів [55, 82], які швидко розкладаються по зв'язку O–O. Але утворення гідропероксиду на першому етапі ініціювання вибухових процесів є мало ймовірним – скоріше на подальших стадіях розкладання первинних структур ланцюгового процесу окиснення.

Саме кластерно-пероксидний механізм ініціювання вибухових процесів виглядає більш перспективним для подальшої розробки, а не радикальний. Передбачаємо, що за умов ініціювання самоспалахування горючої речовини або вибуху вибухової речовини відбувається кластеризація з утворенням найменшої нестабільної структури. Подальші процеси окиснення можуть потребувати витрат кисню, що буде також відбуватись шляхом пероксидної кластеризації. Тоді кінцевий результат повного згоряння речовини буде відповідати якимось узагальненим надмолекулярним структурам пероксидного типу, які будуть різнитися за умов різної концентрації горючої речовини в окисному

середовищі. Тому можна очікувати, що склад цих структур буде визначати перебіг ініціювання горіння або вибуху. З'ясування наявності та особливостей кластерної будови у такий момент для горючій суміші або вибухової речовини допоможе прогнозувати відповідні параметри вибухової небезпеки.

Дослідження детонації таких вибухонебезпечних речовин, як метан та нітрометан, розглядають їх стан у хвилі стиснення як рідку чи тверду речовину [136, 137]. Ініціювання вибуху полегшується за наявності у тривимірному кристалі нітрометану вакансій, нанопор, дефектів. Приймають, що у фронті ударної хвилі існує достатнє стиснення для досягнення дисоціації молекул на атоми у межах парних ММВ із ініціюванням подальших реакцій до утворення продуктів горіння. При цьому звертають увагу, що для ініціювання детонації недостатньо одних температурних ефектів. Авторами розроблено критерії гомогенної та гетерогенної детонації. Для рідких вибухових речовин виявляється прийнятною модель гомогенної детонації [137, 138]. Можливість кластеризації молекул у даній моделі опосередковано прийнята шляхом врахування наявності нанопор у вибуховій рідині, що створює центри гетерогенної детонації та у 4 рази полегшує її виникнення; процес дисоціації у нанопорі формує плазмохімічну «гарячу точку». Саме наявність таких нанопор автори [137] вважають основою підвищеної схильності деяких конденсованих систем до детонації. Кластер алкану з нітрогрупами можна уявити собі як макромолекулу ізомерної будови, для аналогічних алканів теж виявлено зв'язок кластерної будови з $t_{пл}$ [16, 23]. Але на природу виникнення у рідині нанопор автори роботи [137] не вказують, розрахунки проводяться для молекулярного, а не кластерного стану речовини. Хоча врахування у моделі нанопори опосередковано передбачає наявність циклічного кластеру. Також викликає сумнів утворення рідини шляхом прямої конденсації у фронті полум'я для таких речовин, як метан. Крім того, авторами не розглянуто роль кисню в досліджених процесах.

Фіксують надмолекулярні зв'язки вибухових речовин шляхом рентгеноструктурного аналізу та спектроскопії [139]: для метилнітрату встановлено зв'язки між атомами О та N різних молекул, передбачено існування тримеру довжиною 9 ланок, середньою з яких є атом N середньої молекули. Але дане дослідження не пропонує методики врахування кластерної будови речовини для прогнозування вибухонебезпеки.

Таким чином, властивості речовини у твердому стані у вигляді наявності ММВ співвідносяться із процесами полум'яного горіння тієї ж самої речовини у газоподібному стані. Аналіз співвідношення характерних температур н-алканів та н-спиртів [66, 155] ($t_{пл}$, $t_{кип}$, t_{cc} та $t_{сп}$) показує, що до t_{cc} найбільш близький характер має зміна $t_{пл}$, але із дзеркальним виглядом залежності, рис. 2.2 та 2.3. Щоб проаналізувати взаємозв'язок цих температур та можливість його використання для взаємних кореляцій проведено графічне порівняння у відносних координатах, рис. 4.1. Розглянуто відносні зміни вказаних характерних температур $t_{хар}$ у розробленому приведеному співвідношенні: $K_t = (t_{хар} + 200) / (t_{хар(max)} + 200)$; та для самоспалахування в оберненому вигляді: $(1 - K_t) = (t_{cc} - 200) / (t_{cc(min)} - 200)$. Тобто за «1» закріплено найбільшу $t_{хар}$ н-алкану в обраному діапазоні $n_C = 1-20$.

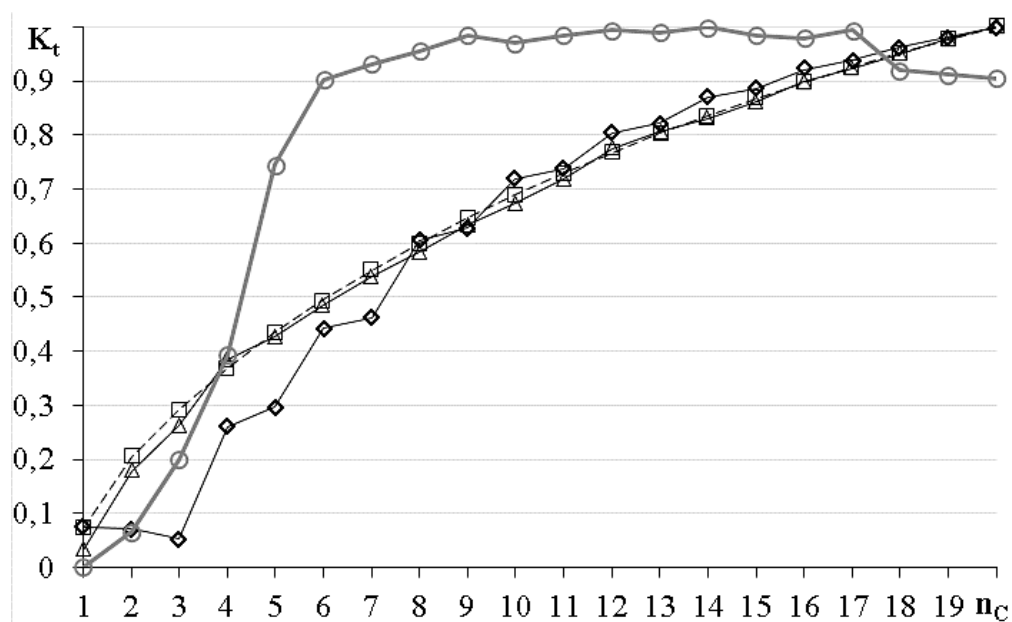


Рис. 4.1. Зміна характерних температур н-алканів у відносних координатах за критерієм K_t : $\diamond$ – $t_{пл}$, $\square$ – $t_{кип}$, Δ – $t_{сп}$; а також $(1 - K_t)$: $\circ$ – t_{cc}

Виявилося, що $t_{кип}$ та $t_{сп}$ мають майже однаковий профіль залежності за параметром n_C , що виправдовує використання значень $t_{кип}$ в апроксимаційних розрахунках $t_{сп}$ [63]. Причому кореляція існує попри той факт, що значення $t_{сп}$ залежить як від умов випаровування, так і від умов ініціювання горіння. Якщо врахувати, що $K_{t\ сп} \approx K_{t\ кип}$, та значення для $t_{сп}$ та $t_{кип}$ для ейкозану (має найбільші $t_{сп}$ та $t_{кип}$ серед обраних н-алканів), то рішення відносно $t_{сп}$ для н-алканів із $n_C = 1-20$ буде: $t_{сп} = 0,6726t_{кип} - 65,49$, °C; ця формула

має коефіцієнти, відмінні від стандартних для добірки з усіх алканів [63]. Для $t_{сп}$ у незначній мірі зберігається коливальність, властива $t_{пл}$. Для $t_{пл}$ помітні суттєві аномалії у вигляді коливальності, пов'язані з чергуванням кластерної будови речовини у твердому стані для «парних» та «непарних» молекул [67, 155]. Близький характер залежності з $t_{кип}$ починається з октану, але зі збереженням коливальності. Для $t_{сс}$ лише на початку залежності від n_C її характер приблизно збігається з іншими характерними температурами, але помітною є коливальність, що може свідчити про наявність надмолекулярної будови зі зміною принципу кластеризації для різних представників ряду н-алканів.

За візуальним аналізом залежностей на рис. 4.1 є деяка подібність профілю зміни $t_{сс}(n_C)$ та $t_{пл}(n_C)$. Апроксимація залежності для $t_{сс}$ на підставі значень $t_{кип}$ та $t_{пл}$ дозволила отримати коефіцієнти кореляції в межах $R = 0,82-0,9$ [14]. Відмінностями графіків $t_{пл}$ та $t_{сс}$ є аномально завищені значення для $t_{пл}$ метану й етану, а також стабілізація $t_{сс}$ з тенденцією до аномального зростання після $n_C = 11$. Цей момент збігається з початком перевищення $t_{кип}$ над $t_{сс}$. Це означає, що у паровій фазі під час низькотемпературного випаровування, крім мономерів, може бути й певна частка димерів, що визначається законами Рауля та Дальтона для випаровування сумішей взаєморозчинних рідин. Алкан-димер, який має замість C_{18} вже C_{36} , скоріше перетвориться на більш коротку глобулу. Тобто графік $t_{сс}(n_C)$ має три ділянки, що передбачає наявність не менш, ніж трьох відмінних типів молекулярно-надмолекулярних структур (з урахуванням можливих конформних конфігурацій молекул), що характеризують початок пероксидної кластеризації.

Оскільки $t_{кип}$ має плавний графік зміни, то для більш точного з'ясування різниці $t_{пл}$ та $t_{сп}$ з цим параметром побудовано залежність для їх зміни відносно $t_{кип}$ у діапазоні $n_C = 1-20$, рис. 4.2. Для обох температур помітна коливальність залежності та наявність як позитивних, так і негативних відхилень від профілю $t_{кип}$. Попри малі відхилення для $t_{сп}$, можна говорити про наявність принципової різниці графіків, яку можна пояснити переходом димерів додатково до мономерів у парову фазу. Крім того, для $t_{сп}$ є необхідність забезпечення умови самоспалахування та нижньої КМПП, що впливає на значення характерної температури та пов'язує з механізмами ініціювання полум'яного горіння. Оскільки перші представники ряду н-алканів мають більшу нижню КМПП, то це вимагає завищених значень температур відносно профілю $t_{кип}$.

На рис. 4.2 зберігається принципова подібність залежностей для $t_{пл}$ та t_{cc} , що може свідчити про принципову подібність надмолекулярних структур н-алканів у твердому стані та за умов виникнення горіння, що можна використати як принцип для моделювання. За попереднім аналізом передбачаємо, що очікуваними надмолекулярними структурами під час ініціювання горіння є пероксидні кластери. Тоді на 1 молекулу н-алкану буде припадати ще 1 атом кисню кисню повітря, тому каркасна довжина збільшується на «1». За такого аналізу перші піки ΔK_t для $t_{пл}$ та t_{cc} співпадають – для довжини «3», після чого починається різкий спад залежності. Надалі можна відмітити певну стабілізацію значень ΔK_t для $t_{пл}$, починаючи з довжини «10», що збігається з моментом стабілізації t_{cc} за абсолютним значенням (рис. 4.1). Також можна відмітити певну подібність залежностей для t_{cc} та $t_{сп}$ до $n_C = 4$ – саме для тих речовин, для яких внесок більшого значення нижньої КМПП є більш суттєвим.

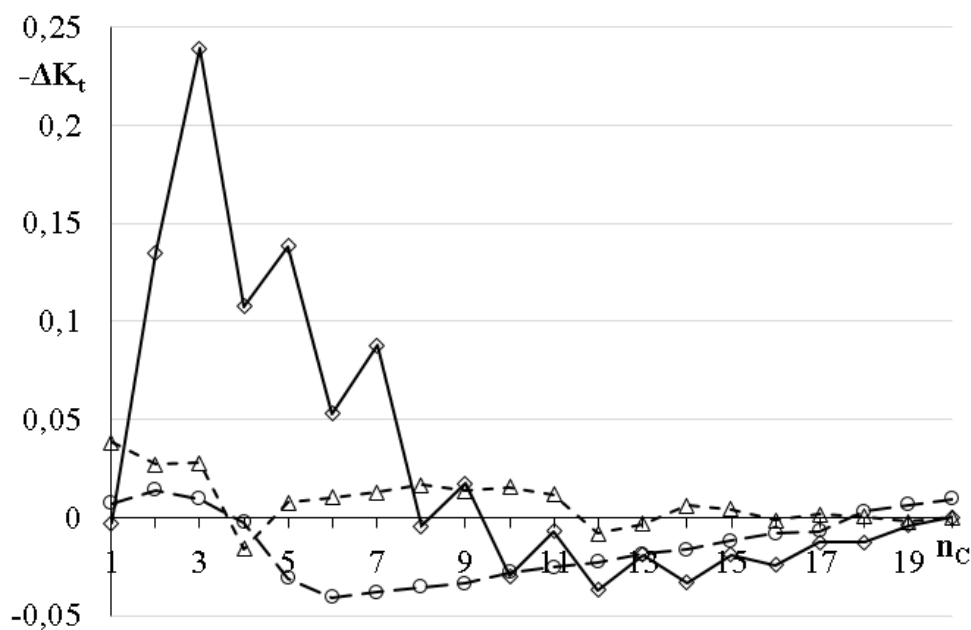


Рис. 4.2. Відхилення $t_{пл}$, $t_{сп}$ та t_{cc} у відносних координатах від $t_{кпп}$ для н-алканів у вигляді зміни критерію ΔK_t : $\diamond$ – $t_{пл}$; Δ – $t_{сп}$; $\circ$ – $t_{cc}/10$

Пероксидне ініціювання процесів самоспалахування повинно відбуватися легше для більш довгих молекул (потребує менше кисню на одну молекулу), але при цьому виділяється менше тепла на одиницю маси молекули. Тому t_{cc} для них є меншою, а час індукції – більшим. Водночас, для процесу згоряння більш важких молекул потрібно більше кисню, тому можна передбачити наявність різних стехіометричних коефіцієнтів

утворення різних структур пероксидної кластеризації, як для первинного етапу, так і для меж можливості горіння та детонації. Існує також пероксидна теорія детонації, за якою передбачають спочатку утворення радикалу парафінового вуглеводню, а потім – послідовне приєднання пероксидних груп. Крім того, схильність до детонації пов’язують із октановим числом «ON». Для палив визначають дослідницьке, моторне та усереднене ON [125]: RON, MON та AKI (Anti-Knock Index).

Таким чином, виникнення вибухових процесів у речовині або горючих повітряних сумішах може бути пояснено утворенням надмолекулярних структур, їх перегруповуванням, а також процесами конденсації за високих тисків. Розв’язання потребує наукова проблема врахування надмолекулярної будови речовини у методиках прогнозування її вибухонебезпеки.

Кардинального вирішення даної проблеми можна досягти лише шляхом проведення досліджень щодо встановлення взаємозв’язку між характерними параметрами властивостей речовини, певною моделлю надмолекулярної будови та здатністю речовини до вибухових перетворень. Тому виникає необхідність у встановленні причин та механізмів взаємозв’язку між $t_{пл}$ речовини та параметрами їх пожежовибухонебезпеки у твердому та газоподібному станах.

4.2 Формулювання принципів врахування утворення пероксидних кластерів під час ініціювання горіння речовин органічного походження

Існує декілька теорій, кожна з яких зі свого боку пояснює розвиток процесів горіння [55, 82]. Теплова теорія на підставі порівняння тепловиділення певних процесів та тепловтрат від цієї області говорить про можливість накопичення тепла, що може привести до виникнення процесу, який супроводжується підвищенням температури та підтримує сам себе. Процес розглядається як автокаталітичний за рахунок зростання температури системи. За великим рахунком цю теорію не цікавить звідки у зоні горіння виникає збільшена кількість тепла та який хімізм цього процесу. Пероксидна теорія окиснення розглядає хімізм реакцій окиснення, у тому числі й горіння, як стадійну хімічну реакцію, яка протікає через утворення пероксидних сполук. Під час горіння вуглеводнів у полум’ї фіксують виникнення гідропероксидів

та алкілпероксидів. Але лінійний процес послідовних хімічних перетворень не пояснює можливість лавиноподібного прискорення реакції горіння. Це пояснює ланцюгова теорія, яка передбачає у процесах окиснення та горіння утворення вільних радикалів, які стають активними центрами полум'я та сприяють розгалуженню, а тому відповідному прискоренню реакції. За розгалужено-ланцюговим механізмом горять вуглеводні. Деякі стадії цього процесу передбачають і утворення пероксидних сполук. Але радикали необхідно визнати вже продуктами якоїсь реакції, коли існує енергія, яка перевищує енергію активації, наприклад, за термодеструкції молекули. Останнє припущення у якості узагальненого механізму погано пояснює ініціювання холодного полум'я, наявність у вибуховій хвилі поперечних хвиль та утворення у ній наноалмазних структур. Тобто виникає питання про найперший елементарний акт ініціювання подальших хімічних процесів у полум'ї.

Деякі моделі пояснюють цей етап утворенням нанопористої квазірідини у фронті полум'я, аргументують можливість виникнення відповідних тисків із емісією молекул зі стінок нанопор та ударною іонізацією [137]. Така модель передбачає утворення у фронті полум'я бімолекулярної плівки горючої речовини. Подібний механізм намагаються застосувати і для пояснення спонтанних вибухових викидів метану з породи вугілля у шахті, коли кількість вивільненого метану набагато перевищує об'єм пор вугілля, де він міг міститися [191]; автори передбачають механізм детонації поверхні вугілля, але при цьому не розглядають можливого пероксидного механізму такого процесу. У той же час відомо, що процеси самозаймання вугілля протікають через стадію утворення нестійких пероксидних комплексів як надмолекулярних структур. Тоді є сенс розглянути такі структури не як стадію окиснення, коли вихідна сполука вже зруйнована, а як надмолекулярне утворення, властивості якого й будуть визначати протікання подальших ланцюгових процесів.

Виникнення горіння пояснюють кількома теоріями, які відбивають різні боки процесів запалювання горючої суміші та поширення полум'я. Розрізняють теплову, пероксидну та ланцюгову теорії окиснення та виникнення горіння [55, 82]. Кожна з них має свою понятійно-інструментальну базу для пояснення та прогнозування граничних та оптимальних явищ горіння. Для опису та розробки заходів із запобігання виникненню

горіння важливими є усі складові, які враховують дані теорії, та найважливішим є перший елементарний акт, який буде визначати наступні процеси. На даний момент загальноприйнята концепція процесу горіння стверджує, що для вуглеводнів першим таким етапом є утворення пероксидних сполук [55, 82]. Факт участі пероксидних сполук у механізмі запалювання вуглеводнів використано у способі запобігання детонації моторних палив у двигунах шляхом введення присадок-антидетонаторів, які зв'язують пероксидні сполуки у момент їх утворення [83]. Тим не менш, не зрозумілою залишається причина розірвання одного валентного зв'язку (що потребує $322,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [55, 82]) у молекулі кисню за нормальних або стандартних умов, а також подальші процеси приєднання утвореної пероксидної групи до молекули вуглеводню.

Для ненасичених сполук передбачають місцем приєднання пероксидної групи – кратний зв'язок, для насичених – кінцевий атом карбону в молекулі. Якщо приєднання пероксидної групи та кластеризація насиченого вуглеводню відбувається не за місцем останнього карбону, то можна говорити про те, що накладання мезомерного та індукційного ефектів приводить до утворення системи миттєвих спряжених ненасичених зв'язків у молекулі. Така спряжена система для молекул із парною кількістю атомів карбону торкається обох кінцевих груп, а для молекул із непарною кількістю атомів карбону – лише однієї кінцевої групи, рис. 4.3.

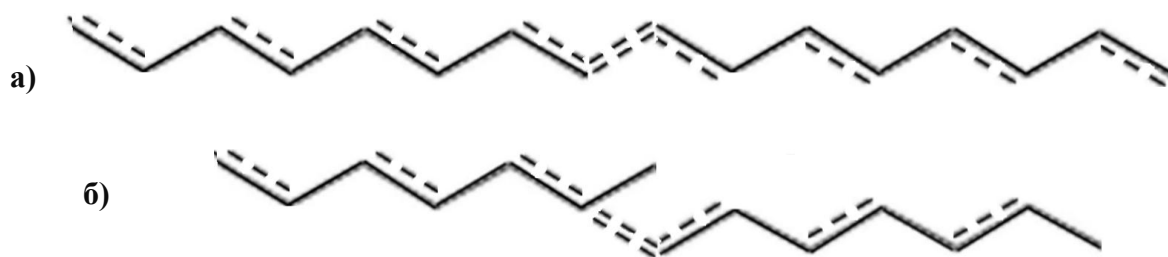


Рис. 4.3. Налаштування миттєвого квазімезомерного ефекту та утворення димеру з квазіненасиченим зв'язком між молекулами для парних та непарних молекул на прикладі н-октану (а) та н-гептану (б)

Тоді молекула насиченого вуглеводню з непарною кількістю атомів карбону має спряжену систему квазіподвійних зв'язків на «1» атом коротшу, ніж кількість атомів карбону в молекулі. Відповідне явище помічено на підставі проведеного аналізу $t_{пл}$ н-алканів: починаючи з н-пентану очікувані димери непарних молекул

поводять себе, як на «1» коротші, ніж це передбачає подвійна кількість атомів карбону однієї молекули (розділ 2.2.4). Такий ефект у даній роботі розцінено, як кластеризацію за місцем карбону «2» однієї з молекул у димері.

Таким чином, наявність подібності залежностей для $t_{пл}$ та t_{cc} , що було показано у розділі 4.1.3, дозволяє спиратися на модель надмолекулярної будови, розроблену для прогнозування $t_{пл}$ н-алканів та деяких інших вуглеводнів у розділі 2.2.4, яка передбачає наявність димерів або кластерів із більшим координаційним числом, а також – з чергуванням принципу кластеризації для молекул із різною довжиною. Причому можна передбачити два механізми пероксидної кластеризації: 1) за умов підвищених тисків у фронті полум'я кластеризується вуглеводень за принципом твердої речовини, а потім за місцем локалізації ММВ відбувається пероксидна кластеризація; 2) молекула горючої речовини кластеризується з молекулою кисню у вигляді пероксидної групи з подальшим перегрупуванням цієї групи за місцем ММВ. Якщо реалізується принцип «1», то місце локалізації ММВ повинно імітувати ненасичений зв'язок; тоді за кластеризації метану в гексамер кисень може приєднуватися або у кількості 6 груп, або у разі виникнення спряженого квазімезомерного ефекту – у кількості 3 груп.

Утворення пероксидних комплексів на першій стадії ініціювання процесів окиснення та горіння визначає необхідність їх врахування для розрахунку параметрів пожежної небезпеки речовин та матеріалів, але на даний момент такі кореляції не досліджено. Тому дане питання потребує більш детального вивчення: перспективним напрямом досліджень є моделювання можливих надмолекулярних пероксидних структур та виявлення кореляцій їх характеристик із параметрами пожежної небезпеки вуглеводнів. За первинну модель утворення кластерів для розгляду можна обрати розроблену для характеристики $t_{пл}$ у розділі 2.2.4.

4.3 Аномалії температури самоспалахування сумішей горючих рідин як індикатор кластерної будови полум'я

Важливим напрямом прогнозування параметрів пожежної небезпеки є визначення t_{cc} речовин. Відповідні розрахункові моделі для індивідуальних речовин на даний момент можна вважати недосконалими, тому в розділі 3.4.2 проведено серію досліджень

з розробки нової більш ефективної методики для розрахунку t_{cc} оксигенвмісних вуглеводнів (для н-алканів така методика також працює, але з меншим коефіцієнтом кореляції). Але більшість речовин, які потребують встановлення характеристик процесу самоспалахування, мають багатокомпонентний склад. Зазвичай для прогнозування їх t_{cc} обирають найпростіший шлях – за адитивністю внесків, але це працює далеко не завжди.

Позитивні та негативні відхилення характерних температур сумішей рідин від відповідних параметрів складових пояснюють утворенням азеотропних композицій, які ще називають нероздільнокиплячими. Тобто речовина отримує певні фізичні властивості, які напряду не пов'язані з аналогічними складовими індивідуальних сполук, що входять до складу суміші. На нашу думку, це визначається утворенням кластерів із різних хімічних з'єднань, тобто рідина не є сумішшю кластерів різних сполук. Причому не усі сполуки азеотропу обов'язково мають входити до складу нового кластеру. Наявність відхилень для t_{cc} сумішей свідчить про наявність процесів кластеризації й у полум'ї. Тоді за умови досягнення t_{cc} – у повітряній суміші формується газо-кисневий розчин і подальші процеси необхідно описувати його макромолекулярною будовою.

У даній роботі зроблено припущення, що характерні температури технічних сумішей рідин визначаються хімічною природою розчину: наявністю та силою ММВ тому необхідно провести пошук напрямів моделювання та врахування впливу міжмолекулярних зв'язків на фізико-хімічні параметри речовини.

Аналіз літературних даних не виявив принципів прямого врахування різної природи рідких сумішей, які можуть бути як азеотропними, так і неазеотропними. Опосередковано ММВ за розрахунків t_{cc} враховує функція поверхневого натягу «Г» [109], але принцип визначення цього параметра не описано.

Стандартна методика (у подальшому методика 1) розрахункового визначення t_{cc} сумішей горючих рідин передбачає попередній розрахунок середньої довжини $\ell_{сер}$ умовної молекули розчинника з урахуванням мольних часток вмісту кожного компонента. Тому спочатку необхідно визначити $\ell_{сер}$ кожного компонента. Для цього користуються різними методиками, оскільки загального підходу для вирішення даного питання на цей час не існує. Так, довжину алканів та спиртів нормальної будови визначають за довжиною карбонового ланцюга (для спиртів додають довжину групи –ОН «1») [101]. В

ланцюгах, які містять ароматичне кільце, внесок фенілу враховують як «-1» (крім сполук з орта- розташуванням функціональних груп).

Для спиртів ізомерної будови та гліколей стандартна методика розрахунку $\ell_{\text{сер}}$, яку застосовують для алканів, діє з низькою кореляцією, тому в даній роботі впроваджено більш складний розрахунок [171] (розділ 3.2.2.4): визначають середню довжину молекули між найдовшим каркасним ланцюгом молекули та її середню довжину зі зменшенням отриманої еквівалентної довжини на 0,25 для кожної ізомерної групи в положеннях «1» та «2». Для складних етерів різних гомологічних рядів враховують різну довжину «естерної» групи $\begin{array}{c} \text{—O—C—} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ та після цього приймають еквівалентну довжину молекули $\ell_{\text{екв}}$, так само, як і для кетонів – у два рази коротшу, ніж визначена $\ell_{\text{сер}}$ молекули [6, 113].

Після розрахунку $\ell_{\text{екв}}$ умовної молекули розчинника з урахуванням внесків компонентів суміші відповідно до їх мольних часток, подальший розрахунок $t_{\text{ср}}$ проводять за формулами (1.1). Перерахунок масових концентрацій компонентів у мольні частки проводять за формулою [101]:

$$r_{\mu_i} = \frac{\frac{c_i}{\mu_i}}{\sum_{i=1}^k \frac{c_i}{\mu_i}}, \quad (4.1)$$

де r_i та c_i – мольна частка, масова концентрація (%) та молярна маса ($\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$) i -го компонента у складі горючої суміші, %; k – число компонентів горючої суміші.

У поточному дослідженні передбачено розробити та обґрунтувати методики розрахунку та принципи застосування поправочних коефіцієнтів для коригування результатів, отриманих за стандартною методикою. Такий напрям роботи визначається тим, що характерні температури азеотропних технічних сумішей можуть бути як менше, ніж у компонентів, так і більше, причому розрахунковому прогнозуванню таке відхилення від закону Рауля не підлягає, а визначається за експериментом або маркерною залежністю [101]. В якості маркерної залежності використовують, наприклад, такий принцип: якщо $t_{\text{кип}}$ азеотропної суміші є меншою,

ніж у компонентів, то й $t_{\text{сп}}$ суміші буде меншою.

За методикою 1 був проведений розрахунок $t_{\text{сс}}$ деяких відомих розчинників, склад яких наведено у табл. 4.1. На першому етапі за сучасними методиками [6, 101, 107, 171] був проведений розрахунок $\ell_{\text{екв}}$ для молекул компонентів розчинників, обраних для дослідження.

Таблиця 4.1. Склад і властивості досліджених розчинників та їх компонентів

Розчинник	Вміст компонента у розчиннику, масові % [66]								Параметри [66, 101]		
	етилацетат $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	етанол $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	бутанол $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	ізобутанол $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	ксилол C_8H_{10}	толуол C_7H_9	ацетон $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	бутилацетат $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$t_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{сс}}, ^\circ\text{C}$	$\ell_{\text{екв}}$ суміші розр.
645	-	10	-	10	-	50	6	24	13	425	1,95
647	21,2	-	7,7	-	-	41,3	-	29,8	5	425	2,0
648	-	-	20	10	-	20	-	50	13	390	3,66
АМРЗ	-	23	22	-	-	30	-	25	5	414	3,04
Р-4	-	-	-	-	-	62	26	12	-7	550	0,97
РС1	-	-	-	-	10	60	-	30	9	490	1,41
РДВ	9	10	10	-	-	50	3	18	2	420	1,83
Параметри розчинника	$t_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$ [66]	-3	13	35	28	29	7	-18	29	Параметри рідин, прийняті до розрахунків	
	$t_{\text{сс}}, ^\circ\text{C}$ [66]	446	400	349	390	490	535	535	330		
	розрахунок $\ell_{\text{сер}}$ [6]	2,5	3	5	3,59	1,33	0	1,5	5		

За стандартною методикою довжину ланцюга етанолу та бутанолу визначають за кількістю атомів карбону в молекулі з урахуванням групи «ОН» [101], 3 та 5 відповідно. Бутилацетат та етилацетат відносяться до естерів ряду ацетатів; за розробленою методикою [113] «естерна» група $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ для «бутилу» має довжину «4», а для «ацетату» – «2», тому, з урахуванням кількості атомів карбону в молекулі, $\ell_{\text{екв}}$ прийнято як половину від $\ell_{\text{сер}}$, тому для бутилацетату – «5», етилацетату – «2,5», ацетону – «1,5» [6, 113]. Для ізобутилового спирту найдовший ланцюг молекули – «4», середня довжина «3,67», а середнє значення між ними зменшується на 0,25, оскільки молекула містить метильну групу в положенні «2» [171]; тому $\ell_{\text{екв}}$ молекули становить 3,585. Ароматичний цикл молекул ксилолу та толуолу в довжині ланцюга приймають як «-1», тому $\ell_{\text{сер}}$ толуолу – «0», ксилолу (для мета- і пара- конфігурації) – «1,33» [101]).

Розрахунок $\ell_{\text{екв}}$ умовної молекули розчинника проводився за методикою 1 як

середнє значення $\ell_{\text{сер}}$ окремих молекул у складі суміші за результатами перерахунку масових часток у мольні за формулою (4.1). Результати розрахунку наведено у табл. 4.1. Розрахунки t_{cc} , проведені за стандартною методикою (методика 1), дозволили отримати залежність (рис. 4.4), яка має погану збіжність із довідковими даними [66], коефіцієнт кореляції становить $R = 0,78$. Враховуючи такий стан методики визначення t_{cc} сумішей, у даній роботі запропоновано проводити прогнозування за принципом перерахунку відомих значень t_{cc} компонентів розчинників із урахуванням їх мольних часток у суміші без розрахунку $\ell_{\text{екв}}$ (методика 2):

$$t_{\text{ccсум}} = \sum r_{\text{цi}} t_{\text{cc}} \quad (4.2)$$

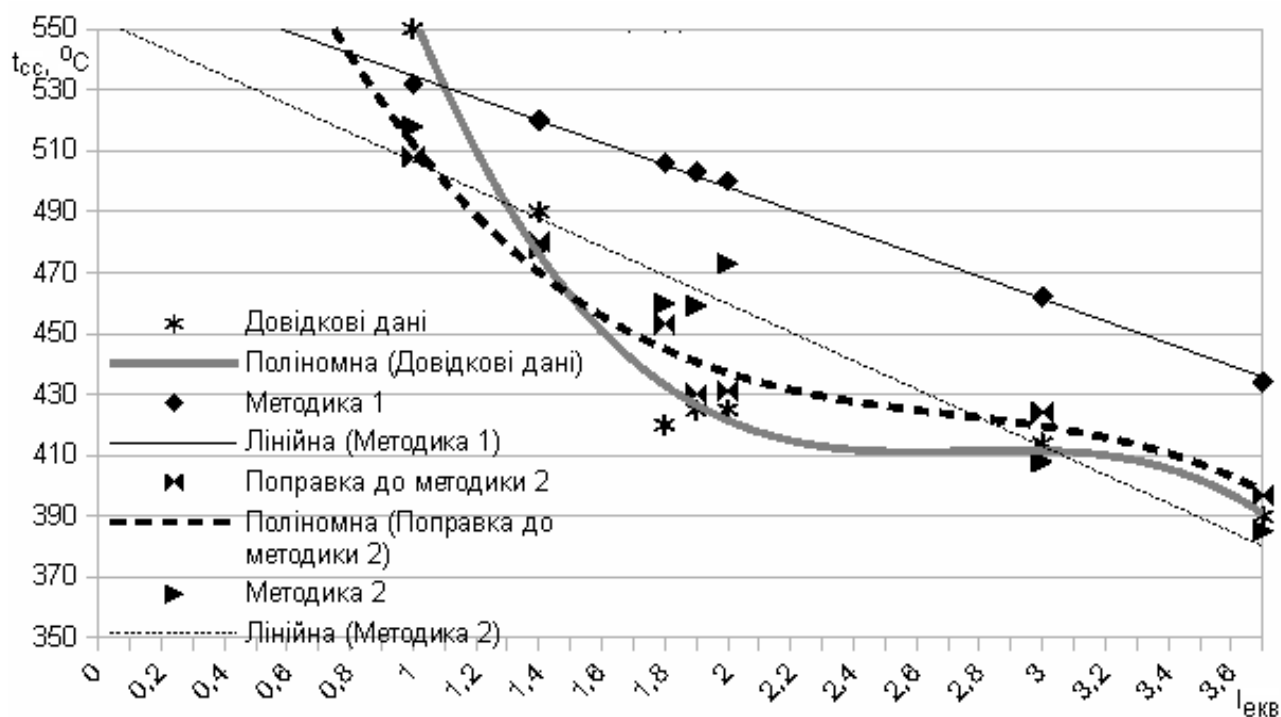


Рис. 4.4. Порівняння методик розрахунку t_{cc} розчинників із довідковими даними

Такий підхід дозволив підвищити коефіцієнт кореляції до $R = 0,83$ та знизити середню похибку розрахунку з 50 °C до 25 °C (рис. 4.4). Похибка розрахунку за запропонованими методиками визначається похибкою формул (1.1), яка погано працює для речовин деяких гомологічних рядів та довгих молекул. При цьому коефіцієнт кореляції розрахунку між методиками «1» та «2» склав $R = 0,97$. Це свідчить про неадекватність використання напрямку принципу розрахунку t_{cc} розчинників за мольними частками складових. Спроба користуватись у розрахунку

масовими частками не призвела до суттєвої зміни коефіцієнтів кореляції.

Для корекції результатів наведеного розрахунку пропонується ввести в методику розрахунку t_{cc} розчинників – коефіцієнт азеотропності суміші рідин k_a . Висунуто припущення, що характерні температури азеотропної суміші рідин мають загальний характер зміни від складу (як прояв характерної ММВ). Це підтверджує порівняння температур самоспалахування та спалаху для бінарної системи бутанол–ксилол (рис. 4.5). На рисунку наведено графічні залежності для $t_{сп}$ суміші, яка розрахована за методикою [101] (рис. 4.5, а), та t_{cc} суміші за експериментальними даними [90] (рис. 4.5, б), які показують, що зміна характерних температур від мольних часток має близький (але оберненопропорційний) характер. Тому в якості маркерної залежності для корекції розрахованих значень t_{cc} технічних сумішей рідин обрано залежність для $t_{сп}$. В основу корекції покладено принцип, за яким показник азеотропності k_a враховує відхилення розрахункової $t_{сп}$ від дослідного значення.

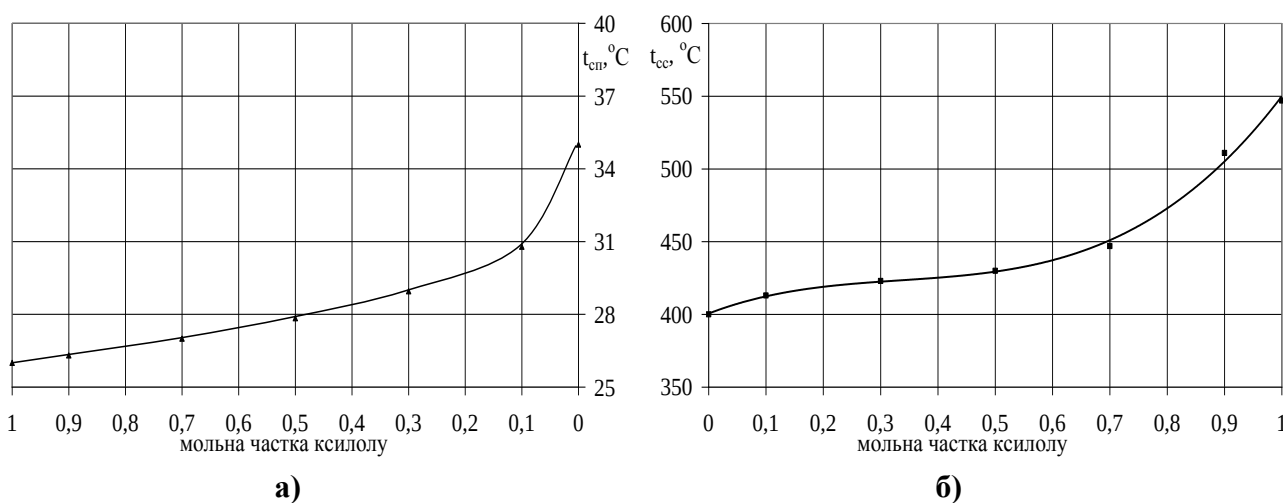


Рис. 4.5. Порівняння зміни залежностей характерних температур бінарної системи бутанол–ксилол від мольних часток компонентів у суміші

Тому запропоновано коригувати розрахункове значення t_{cc} азеотропних технічних сумішей за формулою [7]:

$$t_{cc_{сум_a}} = t_{cc_{сум}} k_a = t_{cc_{сум}} \sqrt[3]{\frac{t_{сп_p} - t_{сп_{min}}}{t_{сп_{експ}} - t_{сп_{min}}}}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (4.3)$$

де $t_{cc\text{сума}} - t_{cc}$ суміші з урахуванням коефіцієнта азеотропності, $^{\circ}\text{C}$; $t_{cc\text{сум}} - t_{cc}$ суміші за стандартною методикою «1» або «2», $^{\circ}\text{C}$; k_a – показник азеотропності; $t_{\text{спексп}} - t_{\text{сп}}$ розчину за дослідом, $^{\circ}\text{C}$ [66]; $t_{\text{спр}} - t_{\text{сп}}$ суміші рідин, розрахована за розробленою у розділі 3.1.2 за методикою [113], $^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{спmin}} - t_{\text{сп}}$ бутану в рідкому стані, яка є гарантовано меншою, ніж у відомих рідин (найменшу $t_{\text{сп}}$ має 1,3-пентадієн: $t_{\text{сп}} = -69^{\circ}\text{C}$ [66]), тоді $t_{\text{спmin}} = -69^{\circ}\text{C}$.

Можна було формулу (4.3) сформулювати не у термінах $t_{\text{сп}}$, а у термінах $t_{\text{кип}}$, оскільки ці характерні температури досліджено точніше та їх простіше визначати. Але $t_{\text{сп}}$ має у формуванні свого значення, крім складової випаровування, ще і складову горіння, тому за сенсом є ближчою до t_{cc} . Крім того, $t_{\text{сп}}$ є меншою, ніж $t_{\text{кип}}$, тому під час формування її значення більший вплив має наявність міжмолекулярних зв'язків.

Принцип, який реалізовано у формулі (4.3), передбачає, що за умови збігу дослідної та розрахункової $t_{\text{сп}}$, то коефіцієнт азеотропності дорівнює «1», а суміш є неазеотропною, тоді розрахункова t_{cc} під час перерахунку не зміниться. Значення експериментальної $t_{\text{сп}}$ у формулі працює у вигляді оберненопропорційної залежності.

Розрахунок t_{cc} розчинників за методикою «2» та з урахуванням поправки за формулою (4.3) дозволив підвищити коефіцієнт кореляції з дослідними даними до $R = 0,95$ та знизити відносну похибку до 16°C . Перерахунок результатів за методикою «1» дав гірший результат, що можна пояснити додатковим накладанням похибки на стадіях розрахунку $\ell_{\text{сер}}$ умовної молекули розчинника. Порівняння результатів розрахунків за стандартною методикою (методика 1) та за запропонованим модифікованим варіантом (методика 2) показали хибність підходу з прямим урахуванням вмісту компонентів у досліджених розчинниках. Аналогічну поправку, але вже на підставі відомих значень $t_{\text{кип}}$, можна ввести і для розрахунку $t_{\text{сп}}$ сумішей.

Аналіз причин неадекватного прогнозування t_{cc} технічних сумішей рідин дозволив виявити логічні відхилення значень t_{cc} від очікуваних. Так, для розчинника Р-4 $t_{cc} = 550^{\circ}\text{C}$ перевищує на 15°C t_{cc} його компонентів – ацетону та толуолу, які мають $t_{cc} = 535^{\circ}\text{C}$. Таку розбіжність можна пояснити з точки зору можливості утворення розчинником азеотропної суміші, яка характеризується збільшенням або зменшенням значень температур, що визначають процес випаровування. Можна припустити, що аналогічні структури утворюються через кисневу перемичку (пероксидну групу) на першій стадії

ініціювання горіння. Азеотропи мають також назву «нероздільнокиплячих сумішей». Тобто незалежно від $t_{\text{кип}}$ складових, вміст компонентів у рідкій та паровій фазах залишається незмінним. Таке становище набуває розуміння з погляду кластерної теорії речовини. Властивості багатьох класів речовин на даний момент пояснюють утворенням певних кластерних мікроструктур – асоціатів молекул.

Тобто за рахунок водневих зв'язків або інших типів ММВ деякі компоненти розчину об'єднуються в асоціати. Можна припустити, що якщо асоціат-кластер не має міжмолекулярних зв'язків із іншими аналогічними утвореннями («закритий» кластер), то характерні температури суміші рідин ($t_{\text{сп}}$, $T_{\text{МПП}}$, температура початку кипіння) зменшуються. Якщо один кластер має зв'язки з іншими, то характерні температури рідини збільшуються («відкритий» кластер). Теорія впливу ММВ на властивості речовин застосовується, наприклад, для пояснення початку та кінетики розкладання конденсованих вибухових речовин; так, за найпростішою вибуховою речовиною є нітрометан [137], міжмолекулярні зв'язки зафіксовано для метилнітрату [139].

Найпростіша модель кластеризації – групування навколо молекули (молекул) з найменшою мольною часткою. Мінімальний коефіцієнт кластеризації (кількість молекул у «закритому кластері»), відповідно до стехіометричного співвідношення за мольними частками компонентів у розчині для розчинників, який можна очікувати, наступний: «645» – 35, «648» – 37, «647» – 23, «АМР3» – 37, «Р4» – 23, «РС1» – 47, «РДВ» – 46. Відхилення від цілих часток при застосуванні даного коефіцієнта пропорційності можуть свідчити про відмінність складу розчинника від складу кластеру.

Тобто можна припустити, що або кластери переходять у парову фазу цілком, як окрема макромолекула, або вони схожим чином групуються вже через пероксидні «містки». Тому для визначення $t_{\text{сс}}$ азеотропних сумішей слід говорити про еквівалентну довжину кластеру, яка залежить, головним чином, від будови кластеру, а не середньої довжини молекули за мольними частками.

Серед перших членів кожного гомологічного ряду – речовини з меншим значенням $t_{\text{кип}}$ мають більшу $t_{\text{сс}}$. З цього випливає, що у разі зменшення характерної температури суміші, $t_{\text{сс}}$ повинна збільшуватись і навпаки. Оскільки кластерна будова технічних сумішей рідин є невідомою, необхідний пошук маркерної залежності, яка

би свідчила і про зміну t_{cc} . Виходячи з проведеного аналізу, формула (4.3) опосередковано враховує кластерну будову наведених розчинників.

Тим не менш, слід зазначити, що даний розрахунок дав точний прогноз для 5 із 7 досліджених розчинників із абсолютною похибкою 10 °C або менше, для інших – розчинника АМРЗ та розбавлювача РДВ абсолютна похибка склала 42 та 39 °C відповідно. Без урахування у аналізі розбавлювача РДВ розрахунок t_{cc} дає $R = 0,99$. Виключення даного розбавлювача має певний сенс, оскільки РДВ має найбільшу кількість компонентів серед розглянутих розчинників, а t_{cc} суміші визначалась шляхом послідовних розрахунків $t_{сп}$ бінарних сумішей компонентів, що мають менші значення $t_{сп}$ (методика з розділу 3.3, формула (3.10)). Кожна ітерація має свою похибку, що збільшує загальну похибку розрахунку. Крім того, похибка може визначатися й відмінностями надмолекулярних структур рідкого та газоповітряного стану суміші.

Таким чином, формула (4.3) є прийнятною для прогнозування t_{cc} азеотропних розчинів. Дану формулу можна запропонувати і для неазеотропних розчинів у разі швидкого повного випаровування (приймаємо, що деякі неазеотропні суміші мають у своєму складі азеотропну складову, тобто частина молекул розчину утворює кластер фіксованої будови, хоча інша частина розчину в таких кластерних структурах участі не приймає). Але, у разі неповного випаровування, склад парової фази буде відрізнятися від складу рідини; такий стан може призвести до того, що існуючі методи експериментального визначення t_{cc} будуть давати завищене значення. Це пояснюється тим, що на першому етапі відбувається більш інтенсивне випаровування легкокиплячих компонентів із більшим значенням t_{cc} . Але з часом у суміші збільшується вміст важкокиплячих складових із меншою t_{cc} . Виходячи з проведеного аналізу, t_{cc} пароповітряної хмари над рідиною на відкритому просторі з часом може значно зменшитись. Межею зменшення t_{cc} неазеотропних розчинів є найменша t_{cc} його компонентів. Тоді таке значення буде характеризувати найменшу температуру гарячої поверхні, яка за стандартних умов буде ініціювати різке збільшення швидкості екзотермічної реакції (залишкових компонентів неазеотропного розчину за умови тривалого випаровування) з появою полум'яного горіння.

Для підвищення кореляції даних розрахунків необхідно удосконалити методику

визначення середньої довжини молекули з урахуванням кластерної будови продукту випаровування, що позбавить необхідності проводити перерахунок за формулою (4.2).

4.4 Вплив агрегаційних процесів у фронті полум'я на осциляційність параметрів пожежовибухонебезпечності речовин органічного походження

4.4.1 Можливість конденсації речовин органічного походження у фронті полум'я

Необхідно оцінити можливість конденсації горючої системи у фронті полум'я або під час запалювання внаслідок пероксидної кластеризації та зростання тисків, встановити відповідні параметри можливої зміни фазового стану речовини. Важливо відмітити, що кластероутворення на першому етапі ще не передбачає заміщення будь-якого атома в молекулі; а також те, що збільшення $t_{пл}$ зі збільшенням розмірів кластеру відомо на прикладі нанокластерів металів [208].

Під час досліджень детектування ранніх стадій виникнення пожежі відмічено наявність флуктуацій температури [133], що може бути наслідком додавання до процесів горіння тепловиділення конденсації. Дослідники пояснюють факт цих флуктуацій розвитком хаотичних фрактальних структур у газовому середовищі полум'я [117], що узгоджується з моделлю кластеризації з конденсацією. У фронтах детонаційних хвиль відмічають утворення наноалмазних структур з аморфним карбоном на поверхні [137] та поперечні ударні хвилі. За моделлю детонації вуглеводнів також передбачають їх розкладання до метану або метильних радикалів. У механізмі поширення детонаційної хвилі відмічають пульсаційні етапи гальмування та прискорення. Усі ці явища можна пояснити саме процесами конденсації. Поперечні ударні хвилі можуть бути наслідком краплеподібності місць конденсації у площині ударної хвилі. Утворення наноалмазних структур може свідчити про перехід метану або його пероксидних кластерів у квазітвердий стан, у якому, за нашим моделюванням [23], метан має гексамерну структуру.

Процеси конденсації полегшуються для високомолекулярних сполук та за високих тисків. Підвищення тисків у фронті полум'я наявне, але водночас збільшується й температура системи, що заважає конденсації. Тоді можна очікувати перевищення

швидкості зростання тиску над швидкістю зростання температури. Існує також модель нанопористої квазірідини у фронті полум'я, яка передбачає наявність зони з достатнім стисненням навіть для досягнення умови дисоціації молекул на атоми у межах парних ММВ [137]. При цьому показано, що для ініціювання детонації недостатньо одних температурних ефектів, але за наявності у тривимірному кристалі нітродетану вакансій, нанопор або інших дефектів ініціювання вибуху полегшується. Причому залежно від тиску різняться механізми детонації: гомогенний або гетерогенний.

Процеси конденсації пов'язані з утворенням кластерів хоча б димерної будови [23], розділ 2.2.4, а для більш високомолекулярних кластерів ці процеси будуть протікати легше. Тоді на першій стадії окиснення під час ініціювання горіння може мати місце утворення пероксидних кластерів, які по відношенню до вихідної молекули горючої речовини є хоча б димерами, тоді їх конденсація буде супроводжуватися наступною димеризацією, що буде по відношенню до вихідної молекули утворенням тетрамеру. Крім того, ці надмолекулярні структури містять у своєму складі ще й певну кількість пероксидних груп. Подовження та значне збільшення молярної маси кластеру приведе до певного зростання $t_{пл}$ та $t_{кип}$.

Можна розглянути спрощену модель самоспалахування, як такого процесу виникнення горіння, який розвивається одночасно у всій прогрітій системі без поширення фронту полум'я та відповідного зростання тиску в підготовчій зоні полум'я, що поширюється. Тоді t_{cc} можна вважати температурою пероксидної об'ємної кластеризації з одночасною конденсацією. Тобто t_{cc} співпадає або з $t_{кип}$, або з $t_{пл}$ пероксидного кластеру, що утворюється за даних температури та тиску в системі. З цього приводу відомо, що деякі органічні пероксиди, такі як диметилпероксид, вибухоподібно розкладаються під час кристалізації, а інші – за температури кипіння [135, 198].

У твердому стані утворення певних найменших кластерів визначає властивості кристалічних або аморфних структур та речовини в цілому (розділ 2.2), частково цей вплив поширюється й на рідкий стан. За таким механізмом можна розглядати явище розчинності у воді – на підставі утворення комплексів води та вуглеводню. Аналогічними до цих комплексів можуть бути і кластери у сумішах горючої речовини з киснем. Тоді ініціювання горіння можна розглядати як утворення газоподібного кластеризованого

розчину горючої речовини у середовищі окисника з наступною конденсацією. Тоді як і для критичних значень розчинності виникають критичні умови ініціювання горіння.

Якщо на «нульовий» момент ініціювання горіння утворюється, наприклад, димер, то ця сполука має значно більші $t_{пл}$ та $t_{кип}$. Утворення надмолекулярних структур часто відбувається як кооперативний процес, тобто – миттєве переналаштування структури у всьому об'ємі. Такі процеси можуть ініціюватися безпосередньо перед фронтом полум'я, тобто у холодній або майже холодній суміші. До того ж, під час поширення фронту полум'я перед ним утворюється зона стиснення без суттєвого зростання температури хоча б у наночарі. Це стиснення утворюється не лише швидкістю фронту полум'я, а й емісією з нього у холодну суміш швидких молекул. Тоді нові важкі пероксидні надмолекулярні структури можуть конденсуватися у рідку плівку або навіть у квазітверду речовину, а подальші процеси перебігу ланцюгових етапів горіння на підставі розкладання пероксидних кластерів будуть відбуватися за радикальними механізмами. З цього випливає, що для оцінювання та опису умов ініціювання горіння необхідно оцінити найменші розміри та властивості надмолекулярних структур.

Для оцінювання довжини надмолекулярних структур вуглеводнів у твердому стані у даній роботі раніше впроваджено показник «легкість плавлення» [25], який працює у балансі з $t_{пл}$, відповідно до рівняння (1.11). Цей баланс реалізується за рахунок моделювання такого кластеру, довжина якого та молярна маса будуть корелювати з $t_{пл}$ відповідно до універсальної залежності для вуглеводнів (3).

Можна запропонувати 4 можливих режими запалювання і поширення полум'я з урахуванням конденсаційних процесів: 1) самоспалахування від гарячої стінки без поширення полум'я є об'ємна пероксидна кластеризація за критичної температури з утворенням нанопористої об'ємної сітки (процес розвивається швидше в центрі системи внаслідок менших тепловтрат; але можна змодельовати процес, у якому стінки штучно гріються з тією самою швидкістю, що й центральна область); 2) самоспалахування від стиснення горючої суміші (конденсуватися може сама горюча речовина); 3) повільний фронт полум'я (дефлаграційне горіння) – за критичної температури у тонкому шарі фронту полум'я, якого за товщиною достатньо для утворення цільної квазірідкої плівки внаслідок пероксидної кластеризації з конденсацією; 4) швидкий фронт полум'я

(детонаційне горіння) – за критичного тиску відбувається конденсація горючої речовини або її пероксидних кластерів в аерозоль. Пероксидні структури здебільшого є нестійкими та за критичних умов розкладаються у вибуховому режимі.

4.4.2 Можливість кластеризації н-алканів під час процесів у полум'ї

Коливальності зміни $t_{пл}$, $t_{сп}$ і $t_{сс}$ у ряду н-алканів мають принципову схожість, але чітка періодичність для парних та непарних молекул за кількістю атомів карбону є лише $t_{пл}$, для $t_{сп}$ та $t_{сс}$ ця закономірність декілька разів збивається, причому не синхронно, рис. 4.2 і 4.6. Тому спиратися на одну з цих температур для чіткого моделювання іншої некоректно, хоча $t_{кип}$ використовують для прогнозування $t_{сп}$. Але $t_{кип}$ н-алканів не має суттєвих коливальностей, на відміну від $t_{сп}$. Ці розбіжності можна описати наявністю різних принципів організації надмолекулярних утворень для різних процесів: фазові переходи, ініціювання самоспалахування від гарячої стінки, накопичення над поверхнею рідини пари у достатній концентрації для ініціювання горіння. Важливо відмітити, що формування значення $t_{сп}$ має більш складний механізм: це така температура рідини, за якої утворюється пара у концентрації нижньої КМПП, за якої можливе ініціювання надмолекулярних структур та достатнє тепловиділення реакції окиснення для прогріву наступного шару повітряної суміші до ініціювання горіння.

Можна згадати, що за іонним механізмом галогенування алкенів на першій стадії реакції утворюється сумісний π -комплекс [135, 209]. Подібні реакції відбуваються за механізмами електрофільного або нуклеофільного заміщення. Такі можливості є типовими для ненасичених вуглеводнів, але можна передбачити такий механізм і для насичених вуглеводнів, оскільки метильні кінцеві групи створюють індукційний ефект, який викликає перерозподіл електронної щільності за довжиною молекули. Виникає можливість кластеризації таких молекул у надмолекулярні структури або кінцевими групами, або посередині молекули. Тому довжина кластеру може відрізнятися від суми довжин його мономерів. Відмітимо, що серед практичних виходів застосування еквівалентної довжини кластерів можна відзначити можливість стандартизації витрати подавання вогнегасних засобів на гасіння рідин (замість $t_{сп}$) [24].

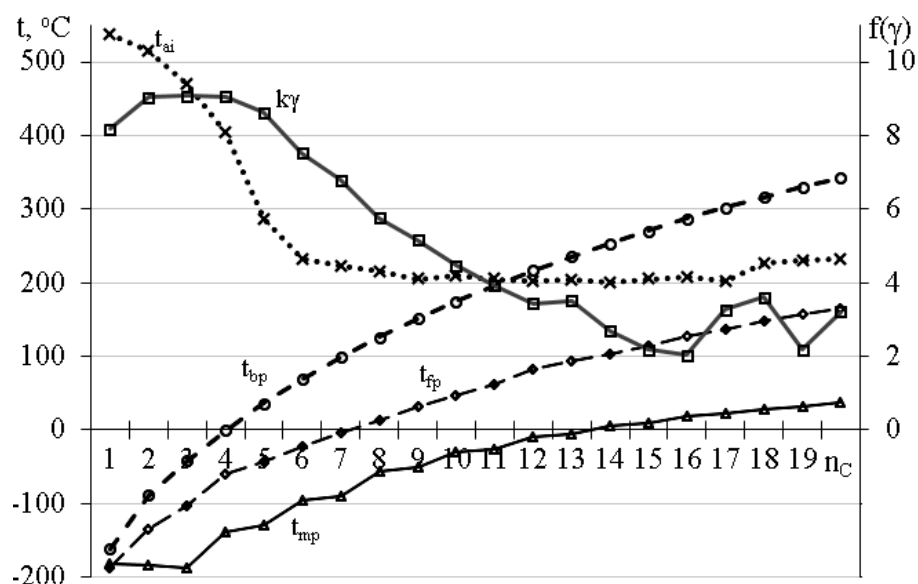


Рис. 4.6. Характерні температури та приведена розчинність у воді н-алканів

Очікуваний характер залежності для зміни будь-якого параметра фізико-хімічних властивостей у гомологічному ряду вуглеводнів є лінійним або наближеним до експоненційного, оскільки довжина молекули та молярна маса у ряду збільшуються на сталу величину, але відповідна частка для більш довгих молекул буде зменшуватись. Будь-які відхилення від плавності таких залежностей можна пояснити наявністю кластерів як найменшої структурної одиниці речовини, які для різних представників гомологічного ряду мають різну будову. Тоді необхідно дослідити зміну характерних температур н-алканів та їх розчинності у воді, рис. 4.6.

Найбільш близький характер до очікуваного (лінійного або експоненційного) має $t_{\text{кип}}$, усі інші параметри мають осциляційні та ступінчасті відхилення. Це можна пояснити лише кластероутворенням за різним механізмом для молекул різної довжини. Так, для н-алканів у твердому стані для $t_{\text{пл}}$ у даній роботі раніше запропоновано гексамерну будову для метану, тримерну для етану, димерну з чергуванням місця кластеризації для «парних» та «непарних» н-алканів [23], що досліджено у розділі 2.2.4. Для опосередкованого встановлення причин цих осциляційностей можна проаналізувати інтенсивності зміни характерних температур у гомологічному ряду. Оскільки для $t_{\text{кип}}$ осциляційності немає, можна провести порівняння залежностей для $t_{\text{пл}}$, $t_{\text{сп}}$, $t_{\text{сс}}$. На рис. 4.7 наведено інтенсивність зміни характерних температур у гомологічному ряду н-алканів: $t_{\text{пл}}$, $t_{\text{сп}}$ та $t_{\text{сс}}$.

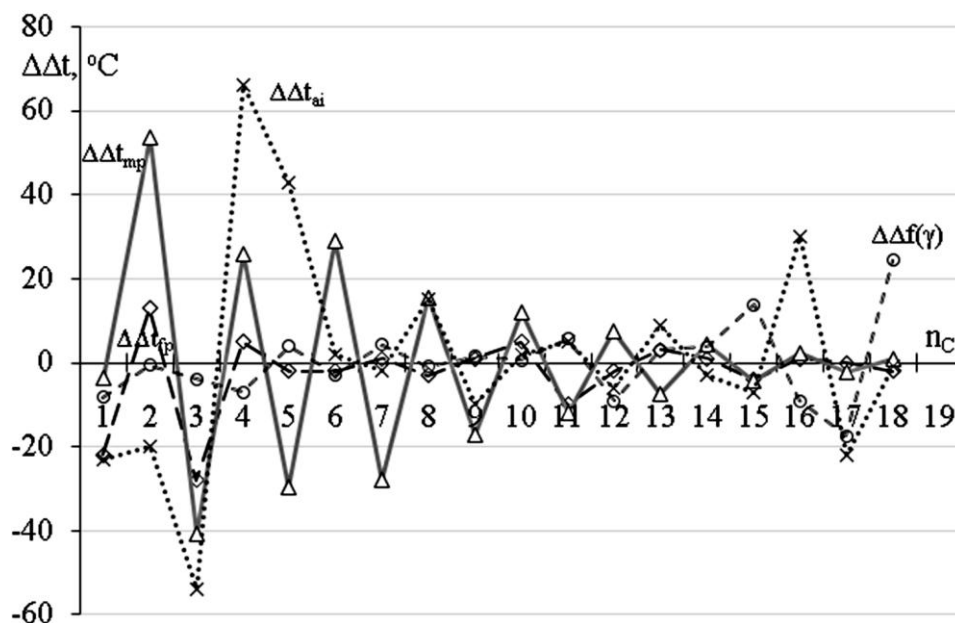


Рис. 4.7. Інтенсивність зміни характерних температур та розчинності у воді н-алканів

Помітна принципова схожість коливальності цих залежностей зі зменшенням амплітуди для більш довгих молекул. Але для $t_{пл}$ – це чітке чергування властивостей парних та непарних молекул за кількістю атомів карбону, а для $t_{сп}$ і $t_{сс}$, а також для функції розчинності у воді $f(\gamma)$, така періодичність декілька разів змінюється на протилежну. Збільшення амплітуди коливань інтенсивності зміни $t_{сс}$ для довгих молекул можна описати їх глобулізацією, що зменшує еквівалентну довжину кластеру. Також означені відмінності є наслідком різних агрегатних станів для усіх трьох розглянутих параметрів. За $t_{пл}$ речовина має кристалічну або аморфну будову, властиву твердому стану, що й визначає чіткість осциляційності; $t_{сп}$ частіше характеризує речовину в рідкому стані, але для метану, бензену, циклогексану, метанаміну та деяких інших вуглеводнів ефект утворення вибухонебезпечних концентрацій пари виникає до процесу плавлення. Більшість із цих речовин має циклічну гексабудову. Тому для метану логічно запропонувати наявність кластерів-гексамерів, що пояснює завищену $t_{пл}$ та занижену $t_{сс}$, оскільки ці властивості визначаються не довжиною молекули $n_C = 1$, як для метану, а довжиною кластеру $n_{Секв} = 6$, як для гексамеру метану. Аналогічна ситуація має місце й для етану з тією різницею, що його властивості корелюють із будовою тримеру з $n_{Секв} = 6$. Тоді різниця властивостей між метаном та етаном визначається вже різницею у молярній масі кластеру. Наступні н-алкани мають властивості, які корелюють із будовою димерів з

урахуванням можливості різного місця димеризації за довжиною молекули (розділ 2.2), а також глобулізації (для димеру такий ефект більш імовірний, оскільки він є довшим за молекулу). Цій схемі частково не підкоряється утворення кластерів за розчинення н-алканів у воді (розчинність різниться на 12 порядків [66]), тому, починаючи з н-октану, під час моделювання розчинності довелося розглядати тримери та більш довгі кластери лінійних асоціатів «вода-алкан» (наприклад, для асоціату «метан-вода» довжина гексамеру склала «12», розділ 2.2.7; мета моделювання – знайти відповідність будови кластеру до ефекту асоціювання усієї води у розчині вуглеводнем за певної концентрації). Під час визначення еквівалентної довжини пероксидних кластерів за умов виникнення самоспалахування враховано можливість наявності кластерів як лінійної, так і циклічної будови, а також кластерів із різним координаційним числом [25].

З урахуванням викладеного, можна сформулювати твердження: вуглеводні, які утворюють кластери однакової довжини з однаковою молярною масою, будуть мати однакове значення певного параметра, наприклад, $t_{пл}$ або $t_{сс}$.

4.4.3 Осциляційність параметрів пожежовибухонебезпечності н-алканів

Створення моделі надмолекулярної будови речовини та визначення довжини кластеру як моделюючого параметра для інших властивостей проводиться з опором на коливальність фактичної залежності певного параметра властивостей речовини. Для рідин зараз для моделювання їх властивостей використовують грубозернисту модель молекул, за якою структуру молекули замінюють певною кількістю кульок, які компанують у матриці, але це надає моделюванню певні обмеження та дискретність, не описує короткі молекули та кластерну будову [73].

Індикацію наявності кластерної будови конденсованого стану речовини для багатьох випадків можна провести за осциляційністю або ступінчастістю зміни значень певних параметрів властивостей речовини у гомологічному ряду, яка виникає внаслідок різної схеми кластеризації «парних» та «непарних» молекул за кількістю каркасних атомів (частіше карбону), а також глобулізації довгих молекул або інших конформних перетворень. Хоча для деяких класів та параметрів речовин немає осциляційності, що свідчить про однаковість принципів надмолекулярної будови або відсутність її впливу на

даний параметр. Модуюючим параметром кластерної будови раніше було прийнято найбільшу довжину найменшого кластеру [23], що дозволило прогнозувати нелінійність зміни у гомологічних рядах вуглеводнів значення певних фізико-хімічних параметрів. При цьому бокові ланцюги кластеру не впливають на таку довжину кластеру та властивості речовини. Такий принцип застосовано і для прогнозування t_{cc} [25]. Але для прогнозування значень КМПП він не працює, оскільки незалежно від зменшення довжини кластеру, кисневий баланс процесу горіння визначається вмістом атомів певного типу в речовині (тим не менш, існує осциляційність і для КМПП, рис. 4.8).

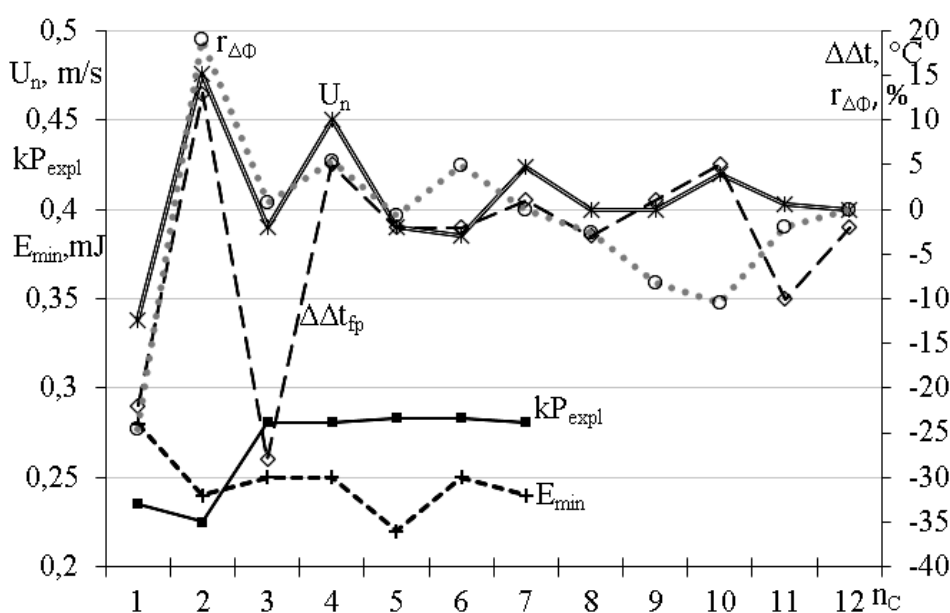


Рис. 4.8. Коливальна зміна параметрів пожежної небезпеки n-алканів

У момент ініціювання горіння «0» гарячий фронт полум'я ще не змішався з холодною готовою сумішшю, але його швидкі молекули (продукти горіння) вже створюють тиск. Можна умовно прийняти, що між зоною горіння та холодною горючою сумішшю є газонепроникна плівка. Якщо розглянути модель, що перед фронтом полум'я відбувається конденсація пероксидних кластерів, то ця плівка є матеріальним об'єктом, який необхідно враховувати та розраховувати його властивості.

Як було зазначено, конденсованому стану речовини властива кластерна будова. Тоді певні параметри процесу горіння мають це відбивати у вигляді осциляційності або ступінчастості залежностей у гомологічних рядах вуглеводнів, як це було відмічено під час аналізу рис. 4.7. І якщо осциляційність $t_{сп}$ пов'язана, в першу чергу, з процесом

випаровування з рідкого стану, то осциляційність інших показників пожежної небезпеки буде свідчити щонайменше про утворення кластерів горючої речовини у полум'ї. На рис. 4.8 показано зміну деяких параметрів пожежної небезпеки н-алканів (максимальний тиск вибуху $P_{\max}$, мінімальна енергія запалювання $E_{\min}$, частка ширини області КМПП $r_{\Delta\Phi}$, нормальна швидкість поширення полум'я U_n), а також прискорення зміни $t_{\text{сп}}$ як $\Delta\Delta t_{\text{сп}}$ для порівняння (як параметра рідкого стану, для якого зафіксовано існування кластерів [68]). Для можливості візуального порівняння зміни декількох параметрів у межах однієї шкали дані щодо $P_{\max}$ у кПа масштабовані як $kP_{\max}$, де $k = 0,00033$.

Звертає на себе увагу те, що багато показників процесу горіння н-алканів мають коливальність біля сталого значення. Серед параметрів пожежної небезпеки близький, але не ідентичний, характер зміни у гомологічному ряду помічено для U_n , $r_{\Delta\Phi}$, $\Delta\Delta t_{\text{сп}}$. Ці параметри мають певну кореляцію коливальностей, оскільки пов'язані з поширенням полум'я з найменшою швидкістю та прогрівом холодної суміші від фронту полум'я шляхом теплопровідності. Асинхронність коливань можна пояснити тим, що дані параметри описують різні умови горіння: U_n визначають для стехіометричної суміші, верхня КМПП відповідає критичній суміші з надлишком горючої речовини, а за $t_{\text{сп}}$ виникає пара у кількості нижньої КМПП із критичним надлишком повітря. Різниця у складі суміші надає різницю у напрямку утворення надмолекулярних структур під час поширення горіння. Так, для метану та етану довідкова верхня КМПП становить 14,1–17 та 12,4–15,0 %, відповідно; але є дані, що верхня КМПП у кисні для метану є меншою, ніж для етану. Тоді для опису прийнято верхню КМПП для метану – 14,1 %, для етану – 15,0 %, що надало кореляцію з іншими параметрами. Схожа на $r_{\Delta\Phi}$ залежність існує для верхньої КМПП у вигляді інтенсивності її зміни як $\Delta\Delta\Phi = \Delta\Phi_{n+1} - \Delta\Phi_n$.

$E_{\min}$ і $P_{\max}$ не мають вираженої осциляційності. Очікувалось, що $P_{\max}$ має корелювати з U_n , оскільки він є наслідком дії прискореного полум'я, але дані рис. 4.8 такої кореляції не показують. U_n на частині дослідженого діапазону корелює з $\Delta\Delta t_{\text{сп}}$, що може свідчити про кластеризацію у полум'ї й за малих швидкостей. На графіках, крім коливальностей, помітні ще й синхронні ступінчасті зміни, що може свідчити про зміну принципу чергування будови надмолекулярних структур. Це тому, що $E_{\min}$ визначає не поширення горіння, а енергію гарячого крапкового джерела, достатню для прогріву до температури

горіння такого мінімального газового об'єму, тепла окиснення в якому достатньо для прогріву наступного шару до запалювання. На цей процес впливає багато чинників і вплив надмолекулярної будови проявляється серед них слабо. Також зауважимо, що адіабатична температура горіння та t_{cc} метану занижена відносно тенденції для гомологів, що й визначає завищене значення E_{min} . P_{max} формується, головним чином, внаслідок розігріву продуктів горіння до температури вибуху. Відповідно оскільки в метану ця температура занижена, то й тиск вибуху виявляється заниженим. Тому, як у випадку E_{min} , так і для P_{max} роль надмолекулярної будови не є визначальною. До того ж, на відміну від попередніх показників, де надмолекулярна будова формується за найменших температур полум'я, E_{min} та P_{max} пов'язані з максимальними температурами полум'я.

За стандартною методикою прогнозу E_{min} проводять за значеннями U_n [55], але дані рис. 4.8 свідчать про відсутність кореляції. Є певна відповідність E_{min} до P_{max} , але без чіткої кореляції. Це можна пояснити тим, що усі чотири параметри характеризують процеси, які розвиваються за різних умов, а тому можливе утворення різних надмолекулярних конфігурацій на першому етапі окиснення. Так, P_{max} утворюється за значних тисків у фронті полум'я та за великої швидкості його поширення; E_{min} визначають за дії електричного розряду, який утворює мінімальний незгасаючий елемент полум'я, який має температуру горіння; U_n характеризує мінімальну швидкість поширення полум'я по газоповітряній суміші лише за рахунок теплопровідності; t_{cc} характеризує мінімальну температуру самоприскорення реакції горіння у всій суміші значного об'єму водночас.

На цей час прийнято, що параметри речовини можна описувати за середньою довжиною очікуваних кластерів. Схожу методику застосовують для прогнозування t_{cc} : визначають середню довжину окремої молекули [55, 101]. Зміна t_{cc} н-алканів, рис. 1.2, виглядає як плавна залежність, але теж має деякі осциляції та три ділянки з різними тенденціями зміни t_{cc} . Так, перші три гомологи мають майже однакову t_{cc} , не пропорційну до зміни довжини молекули; наступні н-алкани мають значно зменшену t_{cc} , а далі – значення t_{cc} стабілізуються на рівні близько 200 °C. Цю залежність зі значними похибками описують двома рівняннями (1.1). Означену нелінійність можна пояснити існуванням для метану та етану кластерів із більшим координаційним числом, ніж для інших алканів (як і для $t_{пл}$), та конформними змінами будови довгих алканів, тим більше у складі димерів.

Для метану у твердому стані у розділі 2.2.4 була прийнята будова гексамеру [15], про що опосередковано свідчить його завищена $t_{пл}$ як для даної маси молекули. Крім того, метан, як і молекули з циклічною гексаструктурою (бензол та циклогексан), має $t_{сп}$ меншу за $t_{пл}$. У рідкому стані $t_{кип}$ метану корелює з будовою димеру, який не утворює коміркових структур, тому детонації не викликає. Пропан є більш схильним до детонації, бо його детонаційні межі звужені відносно КМПП на 18 %, а для метану – на 67 %. Крім того, гексамер метану має збільшену довжину, а відомо, що алкілпероксида мають більшу стійкість за більшої довжини. Але за більших тисків для кластеру метану виникає можливість досягнення в ударній хвилі квазітвердого стану, тому за таких умов у нього спостерігається вже більша схильність до детонації, ніж у пропану. Тобто за різних умов у фронті полум'я, можливо утворення як рідкого стану для проміжних надмолекулярних структур, так і твердого; наприклад, для метану – димерних або гексамерних.

Таким чином, прогнозування параметрів пожежної небезпечності пов'язано з описом надмолекулярної будови пероксидних комплексів, які утворюються на першому етапі виникнення горіння та можуть відрізнятися для різних умов у полум'ї (температури, тиску, концентрації горючої речовини). Пероксидні комплекси окиснення н-алканів мають утворюватися за принципово тим самим механізмом, що й найменші надмолекулярні структури для твердого стану (димери або більші кластери). Тому параметри пожежної небезпеки, як і $t_{пл}$, мають осциляційність або ступінчастість значень.

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 4

1. Припускаємо, що за ініціювання полум'яного горіння спочатку утворюються пероксидні надмолекулярні структури, конфігурація яких визначає перебіг подальших ланцюгових процесів (горіння вуглеводнів має проміжні пероксидні нестійкі сполуки, а під час ініціювання самозаймання – пероксидні комплекси). Тому перспективним напрямом досліджень є пошук шляхів до їх моделювання.

2. Стандартна методика розрахунку температури самоспалахування не ґрунтується на жодній з теорій виникнення горіння, а є апроксимаційним розрахунком. Тому в багатьох випадках вона не забезпечує достатньої точності розрахункового прогнозування. Застосоване у розділі 3.2.2 опосередковане врахування індукційного та миттєвого мезомерного ефектів перерозподілу електронної щільності у молекулі покращило результати прогнозування, що свідчить про можливість пероксидної кластеризації за механізмами електрофільного або нуклеофільного заміщення. Виявлено незначну кореляцію між температурами плавлення та самоспалахування, у тому числі коливальність залежності та аномальні значення для перших членів гомологічного ряду відносно загальної тенденції. Оскільки аномалії у зміні температур плавлення в гомологічних рядах органічних речовин пояснено кластеризацією речовини, таке ж пояснення може бути застосовано і для газового середовища під час ініціювання горіння.

3. Для вибуху вибухової речовини запропоновано модель розвитку близьку до самоспалахування: ініціювання кооперативного процесу налаштування поля кластерної будови з наступним розкладанням. Тоді модулюючим параметром є еквівалентна довжина найменшої структурної одиниці речовини (кластеру). Такий принцип було успішно випробувано для прогнозування температур плавлення та розчинності вуглеводнів у розділі 2.2. Досліджено відмінності характерних температур н-алканів (плавлення, кипіння, спалаху та самоспалахування). Зміна температури спалаху в гомологічному ряду виявилася подібною до температур кипіння, незважаючи на те, що температура спалаху визначається як умовами випаровування, так і ініціювання горіння. Зміна температури самоспалахування в гомологічному ряду виявилася подібною до температур плавлення, що може свідчити про принципову подібність надмолекулярних

структур у твердому стані та під час ініціювання горіння, що можна використати як принцип для моделювання.

4. Наявність подібності залежностей у гомологічних рядах вуглеводнів для температур плавлення та температур самоспалахування дозволяє спиратися на модель надмолекулярної будови, розроблену для прогнозування $t_{пл}$, яка передбачає наявність димерів або кластерів із більшим координаційним числом, а також – з чергуванням принципу кластеризації для молекул із різною довжиною. Означені процеси керуються накладанням індукційного, мезомерного або миттєвого квазімезомерного ефектів із утворенням місць за довжиною ланцюга молекули, що ініціюють процеси електрофільного або нуклеофільного заміщення. Можна передбачити два механізми пероксидної кластеризації: 1) за умов підвищених тисків у фронті полум'я кластеризується вуглеводень за принципом твердої речовини, а потім за місцем локалізації міжмолекулярної взаємодії відбувається пероксидна кластеризація; 2) молекула горючої речовини кластеризується з молекулою кисню у вигляді пероксидної групи з подальшим перегрупуванням цієї групи за місцем міжмолекулярної взаємодії.

5. Особливості надмолекулярної будови сумішей рідин проявляються у їх азеотропних властивостях – у позитивних або негативних відхиленнях значень характерних температур від закону адитивності властивостей. Таке явище помічено і для температур самоспалахування, що свідчить про азеотропність газо-повітряного розчину в момент ініціювання горіння, а відповідно і про наявність міжмолекулярної взаємодії, як і для рідкого стану даної суміші. Впроваджено та запропоновано до використання показник азеотропності за відмінністю розрахованої для даної суміші та фактичної температури спалаху. Досягнуто підвищення коефіцієнта кореляції такого розрахунку з 0,78 до 0,95 (або 0,99 без урахування 6-компонентної суміші, більш складної для прогнозування). Для деяких сумішей за мольними частками вмісту компонентів визначено можливе координаційне число очікуваного кластеру $K = 23-47$.

6. Момент ініціювання горіння розглянуто як утворення кластеризованого розчину горючої речовини у кисні у вигляді пероксидних комплексних сполук, які мають більшу молярну масу та здатність до конденсації. Конденсація також супроводжується кластеризацією, тоді по відношенню до молекулярного стану речовини такий кластер є

тетрамером із двома пероксидними групами, що додатково збільшує молярну масу та відповідні температури плавлення та кипіння, які можуть бути реалізовані у підготовчій зоні полум'я. Якщо пероксидна кластеризація ініціює самоспалахування, тоді температуру самоспалахування можна вважати температурою конденсації, яка може співпадати з температурою плавлення або кипіння пероксидного кластеру.

7. Показано, що осциляційність прискорення зміни температур плавлення, спалаху та самоспалахування у гомологічному ряду н-алканів мають близький характер. У даній роботі таку осциляційність для температур плавлення описано системою кластерної будови, розділ 2.2.4. Тому для опису температури самоспалахування можна скористатися такою системою, але, як і для опису розчинності у воді, з коригуванням. На наявність осциляційності досліджено й інші параметри пожежної небезпеки, такі як максимальний тиск вибуху, мінімальна енергія запалювання, нормальна швидкість поширення полум'я, ширина області концентраційних меж поширення полум'я, прискорення зміни температури спалаху. Перші два параметри виявили слабку осциляційність, інші – значну та подібну. Тобто стандартна методика прогнозування мінімальної енергії запалювання на підставі значень нормальної швидкості полум'я не може дати адекватних результатів. Ці розбіжності пояснюються різними механізмами та процесами, які приводять до формування значень розглянутих параметрів. Осциляційні відхилення параметрів пожежної небезпеки метану можна пояснити гексамерною будовою його кластеру, що було прийнято під час моделювання температур плавлення.

8. Запропоновано чотири можливих режими запалювання та поширення полум'я за рахунок конденсаційних процесів, які можуть бути реалізовані під час різних проявів горіння: 1) самоспалахування усієї прогрітої суміші водночас шляхом об'ємної пероксидної кластеризації за критичної температури з утворенням нанопористої об'ємної квазірідкої сітки; 2) самоспалахування за умов стиснення горючої суміші, коли кластеризуватися та конденсуватися може сама горюча речовина; 3) за критичної температури у тонкому шарі повільного фронту полум'я відбувається кластеризація з конденсацією у цільну квазірідку плівку; 4) за критичного тиску в швидкому фронті полум'я відбувається конденсація продуктів кластеризації або самої горючої речовини.

РОЗДІЛ 5. РОЗРОБКА МЕТОДУ ПРОГНОЗУВАННЯ ПОЖЕЖОВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНОСТІ ВУГЛЕВОДНІВ ТА ЇХ ПОХІДНИХ ШЛЯХОМ МОДЕЛЮВАННЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНИХ ПЕРОКСИДНИХ СТРУКТУР ПРОЦЕСІВ ВИБУХУ

5.1 Прогнозування умов самоспалахування на підставі моделювання пероксидної кластеризації вуглеводнів та їх похідних

5.1.1 Методика моделювання стану горючої повітряної суміші вуглеводнів за температури самоспалахування

Методика даного теоретичного дослідження передбачає послідовний аналіз ефектів, які можуть впливати на формування характерних температур речовини. Для цього розглянуто можливості врахування процесів реорганізації молекулярної будови речовини у надмолекулярну на прикладі гомологічного ряду *n*-алканів, як базис алкан-похідних сполук. Такий аналіз проведено шляхом аналітичного співвіднесення характерних температур вуглеводнів для виявлення наявності або відсутності періодичності надмолекулярної будови речовини у різних агрегатних станах та під час виникнення горіння. Для опису осциляційності або ступінчастості залежностей розглянуто можливість прогнозування особливостей зміни характерних температур у гомологічному ряду за значенням еквівалентної довжини найменшої надмолекулярної структури у вигляді димеру або кластерів із більшим координаційним числом. Дана методика стала розвитком стандартної для визначення t_{cc} , яка встановлює значення середньої довжини одиничної молекули $\ell_{сер}$ [55], але застосована у даній роботі для визначення довжин очікуваних кластерів та опису $t_{пл}$ та розчинності у воді, розділ 2.2.

Для уточнення можливих причин періодичності значень еквівалентних довжин кластерів розрахунки $n_{секв}$ та t_{cc} проведено з урахуванням внутрішньомолекулярних електронних ефектів, таких як виникнення валентних кутів взаємодії, індукційного, миттєвого мезомерного та «пентанового» ефектів тощо. Їх наявність та накладання визначає місце кластеризації молекул за довжиною карбонового ланцюга. Застосування такої методики мало за мету перевірити гіпотезу про визначальну роль в ініціюванні процесу горіння проміжних надмолекулярних утворень як пероксидних комплексів та запропонувати можливі варіанти їх структури. Для розрахунку їх

довжини прийнято відмінність від стандартної методики для $\ell_{\text{сер}}$ [55]: довжина кластеру визначається за найбільш довгим ланцюгом між кінцевими групами крайніх мономерів кластеру, а наявність та довжина бокових ланцюгів при цьому не враховується, як і за раніше розробленою методикою для прогнозування $t_{\text{пл}}$ вуглеводнів [14], розділ 2.2.4. У разі моделювання циклічного кластеру методика враховує найбільшу довжину між найбільш віддаленими ланками такого циклу. За необхідності врахування суміші кластерів різної будови враховується їх середня довжина. У довжині пероксидного кластеру пероксидна група, яка входить до складу визначеного найбільш довгого ланцюга, враховується як «1».

У вигляді практичного виходу означеного дослідження передбачено отримати одну аналітичну залежність замість двох за стандартною методикою [55], яка опише взаємозв'язок між довжиною кластеру та t_{cc} н-алканів із високою кореляцією. Також передбачається врахувати вплив потреби у кисні для формування t_{cc} , що показує стехіометричний коефіцієнт реакції горіння β для мономолекулярного стану. Цей параметр також надає індикацію дифузійних ускладнень в ідеальній горючій суміші. Як $n_{\text{Секв}}$, так і β пов'язані з t_{cc} обернено пропорційно, що закладено у побудову апроксимаційної залежності. Валідність запропонованих апроксимаційних рішень під час досліджень встановлювалась за позитивною динамікою середнього абсолютного відхилення та коефіцієнта кореляції з використанням програми Excel. Похибки розробленої методики розрахунку t_{cc} , крім самої апроксимаційності залежності, можуть виникати на стадії моделювання кластерів, встановлення їх довжин та співвідношення вмісту кластерів різної будови у суміші.

5.1.2. Теоретичні основи моделювання пероксидних кластерів для умов самоспалахування

Для розкриття поняття «виникнення горіння» потрібно розглянути усі складові цього процесу: утворення горючої повітряної хмари внаслідок витікання газів із певної системи або випаровування рідини, процеси розкладання, дифузії; розігрів цієї суміші до певної критичної температури з урахуванням передачі та поглинання тепла; достатність енергії джерела запалювання для цього; поширення горіння як

повторюване виникнення горіння. Якщо адаптувати пероксидну теорію окиснення, яка передбачає утворення на проміжних етапах горіння нестійких пероксидних сполук для процесу ініціювання горіння, можна запропонувати наявність первинної швидкоплинної стадії виникнення надмолекулярних структур пероксидного типу.

Встановлено, що параметри речовини у твердому стані корелюють із процесами полум'яного горіння тієї ж речовини, що є проявом впливу ММВ. Існує можливість опису зміни t_{cc} на підставі значень $t_{пл}$, $t_{кип}$, розділи 2.1.3, 2.2.3. Відмічено, що значення $t_{пл}$ і $t_{кип}$ формуються наявністю найменшого кластеру [14]. За умов самоспалахування кластери різної будови у процесах окиснення будуть більш рівноправними, тому визначальними стають усереднені властивості суміші. Якщо за $t_{пл}$ середня довжина кластеру визначає його рухомість під час утворення рідкого стану, то за t_{cc} – здатність до утворення різних геометричних надмолекулярних пероксидних структур із різною компактністю, що визначає різний ступінь дифузійних ускладнень під час хімічної реакції. Порівняння характерних температур алканів ($t_{кип}$, $t_{пл}$, t_{cc} та $t_{сп}$ [66]) показує, що більш близький характер до t_{cc} має зміна $t_{пл}$, але як дзеркальна залежність, рис. 4.6.

Відмінностями $t_{пл}$ від t_{cc} є негативний температурний ефект для $t_{пл}$ метану й етану, а також стабілізація t_{cc} з тенденцією до негативного температурного ефекту для алканів, починаючи з ундекану. Тобто на залежності t_{cc} від довжини карбонового ланцюга алканів n_c існує три ділянки, тому стандартна апроксимація використовує 2 формули (перша ділянка є маленькою для $n_c = 1-2$). Водночас помітно, що починаючи з ундекану $t_{кип}$ досягає t_{cc} і надалі стає більшою. Це означає, що температури поверхні рідини достатньо для її запалювання, але над поверхнею за таких умов концентрація пари досягає 100 %; змішування ж із повітрям до вибухонебезпечних концентрацій охолоджує суміш, тому її температура виявляється вже недостатньою для ініціювання самоспалахування (концентрація пари за рахунок сумішоутворення повинна зменшитися до 1,2 % – стехіометричної концентрації, коли t_{cc} є найменшою). Але означений ефект буде подовжувати час індукції та збільшувати втрату реагентів. Стабілізацію значень t_{cc} у гомологічному ряду формально пов'язують зі збільшенням молярної маси [55], але ця залежність має бути лінійною. До молярної маси є пропорційним стехіометричний коефіцієнт реакції горіння; у відносних координатах

виникає нелінійність: на відрізку від метану до декану він зменшується у 9 разів, а від декану до ейкозану – в 1,9 рази. Спроби апроксимувати t_{cc} на підставі значень характерних температур та стехіометричного коефіцієнта дали $R = 0,83\text{--}0,92$.

Осциляційність $t_{пл}$ свідчить про утворення найменшої надмолекулярної будови *n*-алканів переважно у вигляді димерів із періодичною зміною структури для «парних» та «непарних» молекул за кількістю атомів карбону та аномалією для метану та етану. Для $t_{сп}$ та $t_{кип}$ такої аномалії вже немає, але для $t_{сп}$ залишається незначна пульсація. Тобто за $t_{сп}$ ще зберігається димерна будова, а $t_{кип}$ можна вважати температурою руйнування димерів із випаровуванням мономолекулярного стану (відомо випаровування й у вигляді димерів, наприклад, мурашина кислота). Також, звертає на себе увагу те, що $t_{сп}$ метану є меншою, ніж його $t_{пл}$. Таке явище є властивим речовинам із молекулами циклічної гексабудови (гексан, бензен), що підтверджує запропоновану раніше найменшу надмолекулярну структуру метану в твердому стані у вигляді гексамеру [14].

Взаємозв'язок t_{cc} з параметрами конденсованого стану речовини можна пояснити тим, що першою стадією окиснення прийнято утворення пероксидних кластерів, які здатні формувати полімероподібні структури, що протікає за спорідненими механізмами з організацією надмолекулярної будови твердих речовин. Пероксидний механізм самоспалахування розглядають як основний на прикладі окиснення алканів за незначних температур поверхонь [16]. Під час процесу самовільного виникнення горіння скупчень вугілля після адсорбції кисню повітря відбувається його хемосорбція з утворенням пероксидних комплексів [55]. З цим процесом можна пов'язати вибухоподібні викиди метану з нещодавно розкритого пласту вугілля. Існує модель емісії молекул метану в нанопорах вугілля [136], але, з точки зору пероксидної теорії, можна розглянути наявність у момент розкриття пласту більш інтенсивних процесів адсорбції та хемосорбції. Саме утворення пероксидних комплексів може перерости у миттєвий кооперативний процес, схожий на процеси у швидкому фронті полум'я, оскільки кластеризація проходить із виділенням тепла (як під час хемосорбції кисню мікропорами вугілля [55]).

Існує теорія, що у фронті полум'я за рахунок наявних тисків утворюється нанопориста квазірідина із протіканням у нанопорах ударно-іонізаційних процесів, що й активує ланцюгові реакції [136]. Але цю модель лише умовно можна застосувати для

нижньої та верхньої КМПП, коли фронт полум'я пересувається з нормальною швидкістю, яка для більшості речовин становить до 1 м/с, та для самоспалахування горючої повітряної суміші від гарячої стінки, коли підготовчі процеси до виникнення горіння відбуваються у кожній точці суміші окремо. Тоді необхідно прийняти, що за руху фронту полум'я у підготовчій зоні досягається тиск, достатній для можливості конденсації або горючого у плівку з наступною пероксидною кластеризацією, або вже пероксидного кластеру внаслідок більшої молярної маси, що має різні швидкості процесів, тому виникає або дефлаграційний, або детонаційний механізм поширення горіння. Плівка у фронті полум'я як цільна непроникна система може допомагати створювати тиск перед ним. Також відзначають [136], що у фронті полум'я утворюються карбонові аморфні та наноалмазні структури, що може свідчити про наявність алкілпероксиду $R_1-C-O-O-C-R_2$; тобто за його розкладання утворюється не $2CO$, а $C+CO_2$. Схожий механізм можна запропонувати і для утворення сажі та для викиду метану після розкриття вугільного пласта, але вже з вивільненням не атома карбону, а молекули метану. Тоді й утворення алмазів у кімберлітових трубках за витискання магми через точку різкого звуження можна розглядати за пероксидним механізмом.

Для умов самоспалахування можна прийняти, що у готовій до запалювання суміші фронт полум'я поширюється зі швидкістю більшою, ніж може забезпечити розширення гарячих продуктів горіння або процес теплопровідності. Тоді можна говорити про те, що у перший момент самоспалахування немає руху газів, а є лише швидке проростання фронту полум'я у майже запалену підготовлену суміш. Якщо тисків для утворення квазірідини не виникає, ініціювання горіння шляхом самоспалахування можна пояснити з точки зору механізму утворення суцільних пероксидних структур у всьому об'ємі прогрітої горючої суміші, тоді як для швидкого фронту полум'я можна розглядати модель формування нанопористої плівки квазірідини моно- або бімолекулярної товщини. Тоді для умов самоспалахування можна говорити про налаштування об'ємно-сітчастої надмолекулярної структури.

Якщо пероксидна кластеризація відбувається по всій поверхні (у мікропорах вугілля або сконденсованої плівки горючого у фронті полум'я), тобто гетерогенно у вигляді кооперативного процесу, то це може відбуватися як вибухове перетворення.

За самоспалахування або у холодному полум'ї пероксидна кластеризація відбувається в об'ємі. Для такого процесу можна запропонувати гомогенне утворення пероксидних комплексів або гетерогенний процес їх конденсації у нанопористу полімероподібну структуру. Тоді t_{cc} – це температура ініціювання суцільного кооперативного процесу. При цьому можуть виникати первинні пероксидні структури різного типу (лінійні або циклічні). Ізомерний алкан із одним розгалуженням буде формувати три варіанти пероксидних структур із різною загальною довжиною. Тоді стандартна методика розрахунку середньої довжини молекули для прогнозування t_{cc} як трьох ланцюгів між кінцевими групами частково корелює з будовою пероксидного кластеру.

Вирішення питання про різні механізми горіння за різних концентрацій або швидкостей фронту полум'я з точки зору теорії, що надається, полягає у тому – що раніше відбудеться: утворення пероксидних надмолекулярних структур чи перехід газоподібної горючої речовини у надмолекулярний стан квазірідини або квазітвердої речовини. В останньому випадку плівка цього утворення буде гетерогенно контактувати з повітрям, у якому, умовно, кожне п'яте місце зайнято молекулою кисню, але густина газоподібного стану ще й на три порядки є меншою.

Суміші, збагачені у незначній мірі (відносно СМК), горять шляхом утворення менш вимогливих до асоціації кисню пероксидних структур, тому цей процес протікає більш швидко. Існування КМПП можна пояснити тим, що за менших концентрацій, ніж нижня КМПП, та більших, ніж верхня КМПП, пероксидні структури не можуть «проростати» у холодну суміш внаслідок критичної нестачі одного з реагентів, тому безперервна пероксидна структура не може утворитись. Те ж саме можна сказати про температури, менші за t_{cc} , але тепер вже температури не вистачає, щоб забезпечити хоча б критичну інтенсивність утворення пероксидної кооперативної структури.

Особливості зміни t_{cc} у гомологічному ряду можна пояснити з точки зору утворення пероксидних структур. Так, холодне полум'я багатьох вуглеводнів має спектр світіння збудженого формальдегіду (карбонільна група наприкінці карбонового ланцюга). Для метану й етану немає альтернативи початку реакції, крім як за місцем кінцевих груп, що відрізняє їх від інших алканів. Починаючи з пропану виникає карбон внутрішнього ланцюга і можливість приєднання пероксидної групи паралельно ланцюгу з наступним

розкладанням утвореного комплексу та доокисненням більш довгого радикалу вже за принципом етану. Кінцеві групи $-\text{CH}_3$ створюють перерозподіл електронної щільності всередину ланцюга у вигляді індукційного ефекту, дія якого як затухаючого процесу стає непомітною на п'ятому карбоні. Тоді всередині довгого ланцюга виникає місце, більш схильне до утворення пероксидного комплексу, що зменшує довжину димеру. Виникає принцип половинного поділу залишків-радикалів молекули. Але, починаючи з певної довжини, карбоновий ланцюг починає глобулізуватися, тоді надалі ефективна довжина довгих молекул для початку даного механізму пероксидної кластеризації буде залишатися постійною, що і проявляється як стабілізація значень t_{cc} .

Вибух вибухової речовини, як і самоспалахування (тепловий вибух) речовини, повинен мати у момент виникнення кооперативний процес суцільної кластеризації з утворенням проміжного стану нової форми речовини, яка надалі розкладається з ініціюванням ланцюгових процесів аж до формування продуктів горіння. Ефект ініціювання кооперативної самоорганізації речовини можуть викликати підвищена температура системи, тиск, різкий удар тощо. Для ініціювання самоспалахування потрібна певна температура суміші, а для багатих та бідних сумішей – додатковий нагрів. Тобто нагрів або стиснення підіймають потенційну енергію системи до рівня, достатнього для «атаки» киснем «слабкого» місця цієї молекули та для подолання дифузійних ускладнень, які існують навіть у готовій горючій суміші. Також за збільшених температур інтенсивніше зростають внутрішньомолекулярні відстані між атомами, а за збільшених тисків інтенсивніше зменшуються міжмолекулярні відстані.

З точки зору реакції горіння – чим більшим є стехіометричний коефіцієнт β (для важких вуглеводнів), тим більший вплив мають дифузійні ускладнення. Для багатих сумішей потрібна додаткова температура для подолання дифузійних ускладнень молекул кисню, для бідних сумішей – для подолання дифузійних ускладнень пероксидних кластерів у середовищі надлишкового повітря. За даної температури протягом часу індукції утворюється певна найменша достатня кількість надмолекулярних структур, яка надалі одномоментно (кооперативно) реорганізується у пероксидну надмолекулярну будову, що миттєво розкладається з ініціюванням ланцюгових вільнорадикальних процесів. Так, термічне розкладання органічних пероксидів активніше відбувається у

повітрі, ніж для чистих сполук, та починається за менших температур [210].

Вплив довжини молекули на t_{cc} можна пояснити з точки зору достатності кисню на процес початку окиснення та наступного тепловиділення. З одного боку, більш важкі та довгі молекули для утворення пероксидного димеру потребують менше кисню, але перетворення цього димеру в алкілпероксид супроводжується меншим виділенням тепла, тому процес подальшого розвитку самоспалахування для більш важких та довгих молекул потребує вже більших температур для можливості ініціювання подальших етапів процесу окиснення.

Стандартна методика передбачає розрахунок середньої довжини $\ell_{сер}$ ізомерної молекули спиртів або алканів за принципом комбінаторики; у даній роботі розроблено методику визначення еквівалентної довжини $\ell_{екв}$ молекул кетонів, альдегідів, етерів та естерів [55]. Прийнято, що кетони та естери є у два рази коротшими, ніж довжина карбонового ланцюга n_C , що розглянуто як кластеризацію за місцем карбонільної групи $C=O$ з відсіканням частини молекули від довжини кластеру. Етери та альдегіди проявляють себе як більш довгі молекули відносно кількості атомів карбону. Тому для альдегідів також можна запропонувати кластеризацію за місцем карбонільної групи з утворенням більш довгого кластеру. Для вибухових сполук за аналогією можна передбачити кластеризацію за місцем нітрогрупи, а саме за зв'язком $N=O$.

5.1.3 Моделювання пероксидних кластерів н-алканів за умов самоспалахування

Щоб моделювати можливу надмолекулярну будову алканів необхідно розуміти різницю у принципах організації коротких та довгих молекул алканів. Так, в алканах існує пентанова «інтерференція» у вигляді конформного перегину молекули на кожному п'ятому карбоні [211]. Молекули довгих вуглеводнів нормальної будови мають жорсткі сегменти з 11 атомів карбону. Чим більша температура – тим більша гнучкість ланцюгів. Довгі молекули можуть загинатися на кінцях, згортатися у клубки або глобули. Більш короткі н-алкани та ізомерні алкани є більш стійкими до детонації [55], що можна пов'язати як із більшим значенням t_{cc} , так і з необхідністю більших тисків для процесів конденсації молекул або кластерів. Для ізомерних сполук розраховують $\ell_{сер}$ як середнє

значення можливих довжин молекули між кінцевими групами. Якщо врахувати раніше доведене для рідкого стану існування алканів у вигляді димерів [16] та запропонувати лінійну димерну (відносно алкану) пероксидну структуру, то сутність $l_{\text{сер}}$ ізомерної молекули полягає у тому, що будуть утворюватися як довгі, так і короткі димери. Тоді середня довжина кластеру описує середньостатистичний пероксидний комплекс.

Для довгих n -alkanів можна запропонувати два варіанти врахування стабілізації t_{cc} [19]: а) «клубок» або «глобулу» у схемі розрахунку довжини молекули можна вважати таким самим елементом ланцюга, як один атом карбону (так само, як бензенове кільце для алкілпохідних бензену); б) у довгих молекулах на відрізка відсутності ізомерного ефекту пероксидна група приєднується посередині, що і зменшує довжину молекули, як у випадку ізомерних сполук. Тоді можна розробити лінійні та циклічні моделі формування певної еквівалентної довжини $n_{\text{секв}}$ для пероксидних надмолекулярних утворень алканів, які у вигляді суміші й формують t_{cc} . Результати такого моделювання та прогнозована t_{cc} наведені у табл. 5.1.

Таблиця 5.1. Параметри n -alkanів, прогнозовані довжини кластерів, відповідні значення t_{cc}

н-алкан та його параметри				Еквівалентна довжина кластеру $n_{\text{секв}}$			t_{cc} за розрахунком (5.1), °C,
назва	$l_{\text{сер}}$ (ст. мет.)	t_{cc} , °C	β	лінійний алкілпероксид	циклічний алкілпероксид	суміш пероксидів	
Метан	1	537	2	$(3+11)/2=7$	$(3+7)/2=5$	6	535,3
Етан	2	515	3,5	$(5+8)/2=6,5$	$(4+6)/2=5$	5,75	506,1
Пропан	3	470	5	$(2*3+1)=7$	$(3+1)=4$	5,5	495,3
Бутан	4	405	6,5	$(2*4+1)=9$	$(4+1)=5$	7	394,7
Пентан	5	286	8	$(2*5+1)=11$	$(2*5+1-1)=10$	10,5	288,5
Гексан	6	233	9,5	$(2*6+1)=13$	$(2*6+1-1)=12$	12,5	253,0
Гептан	7	223	11	$(2*7+1)=15$	$(2*7+1-1)=14$	14,5	228,1
Октан	8	215	12,5	$(2*8+1-1)=16$	$(2*8+1-1)=16$	16	213,1
Нонан	9	205	14	$(2*9+1-1)=18$	$(2*9+1-3)=16$	17	204,1
Декан	10	210	15,5	$(2*10+1-1)=20$	$(10+1)=11$	15,5	211,9
Ундекан	11	205	17	$(2*11+1-3)=20$	$(11+1)=12$	16	206,4
Додекан	12	202	18,5	$(2*12+1-5)=20$	$(12+1)=13$	16,5	201,4
Тридекан	13	204	20	$(2*8+1)=17$	$(13+1)=14$	15,5	206,3
Тетрадекан	14	200	21,5	$(2*8+1)=17$	$(14+1)=15$	16	201,5
Пентадекан	15	205	23	$(2*8+1)=17$	$(15+1)=16$	15,5	203,4
Гексадекан	16	207	24,5	$(1+5+1+5+1)=13$	$(16+1)=17$	15	205,5
Гептадекан	17	202	26	$(1+5+1+5+1)=13$	$(17+1)=18$	15,5	200,9
Октадекан	18	227	27,5	$(1+2+1+2+1)=7$	$(18+1)=19$	13	218,9
Нонадекан	19	230	29	$(1+1+1+1+1)=5$	$(19+1)=20$	12,5	222,4
Ейкозан	20	232	30,5	$(1+1+1)=3$	$(20+1)=21$	12	226,2

Середню еквівалентну довжину кластеру $n_{\text{Секв}}$, яка формує здатність алкану до самоспалахування у повітряному середовищі та значення t_{cc} , було визначено як середнє значення між лінійною та циклічною формою кластеру в співвідношенні 50/50 % (для метану перед цим визначалася $n_{\text{Секв}}$ суміші кластерів димерної та гексамерної форми або тримерної для етану). У розрахунку цього параметра прийнято довжину пероксидної групи —O—O— як «1». Деякі ймовірні структури у запропонованих схемах моделювання не було враховано: можливість додаткової кластеризації довгих алканів середніми частинами молекул; гідропероксидні структури, оскільки за механізмом кластеризації їм немає звідки виникнути, тобто у даній моделі вони є вторинними утвореннями, які вже не впливають на формування t_{cc} за даних умов.

Для розрахунку довжини лінійних пероксидних кластерів прийнято наступні схеми: 1) для алканів до гептану – за кількістю атомів карбону і проміжних пероксидних груп; 2) від октану до додекану – з «накладанням» частини довжини молекул алкану та кластеризацією не за кінцевим карбоном зі зміщенням на декілька місць, але не більше, ніж половина довжини ланцюга; 3) для три-, тетра- та пентадекану – кластеризація середнім карбоном обох молекул з урахуванням більш довгого ланцюга; 4) для молекул, довших за пентадекан, глобулізація кінцевих частин молекул, що укорочує кластер. Для метану можна було б врахувати наявність у рівній пропорції, крім димеру та гексамеру – три-, тетра- та пентамер, але це не змінює середньої довжини, тому для розрахунку прийнято більш просту модель.

Для розрахунку довжини циклічних пероксидних кластерів були прийняті наступні схеми: 1) для усіх алканів, крім тих, що зазначено у наступному пункті, – за довжиною ланцюга між найбільш віддаленими ланками циклу; 2) для сполук від пентану до нонану – циклічна кластеризація не кінцевим карбоном, тому довжина кластеру – це кількість атомів карбону між кінцевими групами поза циклом та одна з пероксидних груп, мінус довжина «накладання» молекул у циклі.

З точки зору механізму кластеризації існує аналогія між самоспалахуванням та розчинністю н-алканів у воді: 1) графіки для t_{cc} та масштабованої розчинності для обраного діапазону н-алканів є подібними, рис. 4.7, розділ 4.4.2; 2) для обох цих процесів враховано кластеризацію органічних молекул через посередника у вигляді

пероксидної або гідроксильної групи. Зниження розчинності можна описати як збільшення кількості молекул води, які може агрегувати одна або декілька послідовних молекул *n*-алкану. Саме ця послідовність, незалежно від кількості агрегованих молекул води, й визначає довжину кластеру в розчині. Виявилося, що координаційні числа досягають 9. Також для декількох довгих *n*-алканів можна застосувати або менше координаційне число, або врахувати глобулізацію, що скорочує кластер та збільшує розчинність. Тим не менш, для *n*-алканів із довжиною більше, ніж $n_C=20$, розчинність продовжує різко зменшуватися на декілька порядків [66], а модельована довжина кластерів – збільшуватися за тенденцією «а» на рис. 5.1. Можна порівняти розроблені моделі довжин кластерів для процесів плавлення, кипіння, розчинності (розділ 2.2.7) та самоспалахування.

У процесі моделювання кластерної будови певні фізико-хімічні параметри властивостей речовини виступають як індикатори відхилень від простих лінійних димерних структур. Прийнято, що кластеризація може відбуватись або за місцем кінцевих груп, або на деякому карбоні до середини ланцюга молекули вуглеводню, що скорочує довжину кластеру, тоді боковий ланцюг не впливає на довжину, але враховується у молярній масі кластеру. Довжина кластеру може зменшуватися шляхом глобулізації довгих молекул, довжина глобули приймається за «1».

Плавність $t_{\text{кип}}$ (рис. 4.7) свідчить про однаковість кластерної будови, а відсутність у момент плавлення сублімації – про збереження будови, лише для метану та етану відбувається перехід від гексамерної та тримерної будови – теж до димерної. Відповідна зміна еквівалентної довжини кластеру відображена на рис. 5.1.

Профіль графіка зростання $t_{\text{пл}}$ має близький характер до $t_{\text{кип}}$, але із суттєвою коливальністю для «парних» і «непарних» молекул та із завищеними значеннями $t_{\text{пл}}$ для метану та етану, рис. 4.7. Такі явища описано як кластеризацію непарних *n*-алканів, починаючи з пентану, за другим атомом карбону, що скорочує довжину кластеру на «1» та зменшує $t_{\text{пл}}$; для метану працює модель гексамеру, для етану – тримеру, для пропану – вже димеру, тоді перші три гомологи мають довжину $n_C=6$, рис. 5.1; але кластер метану з них буде мати більшу молярну масу за рахунок більшої кількості атомів гідрогену. Тому з цих трьох алканів метан має найбільшу $t_{\text{пл}}$.

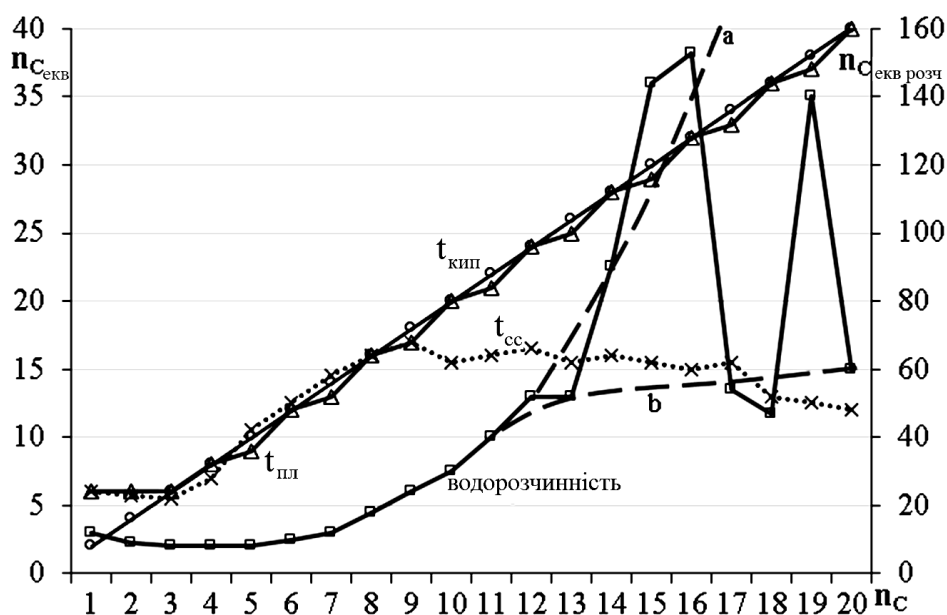


Рис. 5.1. Модельовані еквівалентні довжини кластерів н-алканів для різних явищ:

○ – кипіння; Δ – плавлення; × – самоспалахування; □ – розчинність у воді

Як було відмічено у розділі 4.4.2, інтенсивність зміни t_{cc} має близький характер до інтенсивності зміни $t_{пл}$ та $t_{сп}$, хоча у газовій системі для н-алканів можна очікувати мономолекулярний стан. Але залежність для t_{cc} має найбільш складний характер із чотирма областями, рис. 4.7: до н-нонану працює модель прогнозування еквівалентних довжин, близька до $t_{пл}$, тобто для твердого стану, але для більш довгих молекул виникла необхідність моделювання точки кластеризації ближче до середини ланцюга молекули, а також глобулізації частини ланцюга, рис. 5.1.

У даній роботі на підставі значення коефіцієнта β для мономолекулярного стану речовини і впровадженого показника $n_{секв}$ для первинної надмолекулярної пероксидної структури алкану розроблено апроксимаційну формулу для опису зміни t_{cc} у гомологічному ряду н-алканів.

$$t_{cc} = \frac{3000}{\beta^{0,2} n_{секв}} + 100, ^\circ\text{C}, \quad (5.1a)$$

де β – стехіометричний коефіцієнт реакції горіння, моль·моль⁻¹; $n_{секв}$ – еквівалентна довжина пероксидного кластеру.

Знаменник у формулі (5.1) « $\beta^{0,2} n_{секв}$ » за видом повторює показник легкості плавлення $n_M = n_{секв} M^{0,2}$, розділ 2.2.6, де β є модулюючим параметром, як і молярна

маса. Використання β дозволяє описати зростання дифузійних ускладнень для важких молекул у готовій для горіння суміші. Аналогічний ефект можна було б отримати у разі врахування M . Так, частка зростання цих параметрів для n -алканів змінюється: для β ($\Delta\beta = 1,5$ для гомологічних «сусідів») від 0,75 (метан) до 0,0517 (нонадекан), для M ($\Delta M = 14$) – від 0,875 (метан) до 0,0522 (нонадекан). Тобто вказані параметри в цілому поводять себе ідентично з $R=0,999$.

Формула (5.1) дозволяє описати t_{cc} n -алканів із $R=0,997$ та середнім абсолютним відхиленням 5,5 °C; найбільша похибка – для пропану, але якщо запропонувати аномальну для нього кластеризацію за місцем другого атома карбону, то довжина циклічної форми кластеру буде мати значення $(2 \cdot 3 + 1 - 1) = 6$, що підвищить кореляцію. Ефективність розрахунку досягнуто шляхом урахування надмолекулярної будови в алкано-повітряній суміші; опір лише на структурну формулу мономерного стану не дозволяє досягти аналогічної точності прогнозування.

На підставі раніше розробленого показника легкості плавлення розроблено альтернативну формулу для опису залежності $t_{cc}(n_c)$ для n -алканів:

$$t_{cc} = 8884,6(10n_{Mcc} - 12)^{-0,621}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (5.16)$$

де n_{Mcc} – модифікований показник легкості плавлення для кластерної будови за умов самоспалахування, $n_{Mcc} = n_{секвCC} M^{0,2}$; $n_{секвCC}$ – еквівалентна довжина пероксидного кластеру вуглеводню у повітряній суміші під час самоспалахування, розрахована за методикою [68], табл. 5.1; M – молярна маса мономерного стану речовини, г/моль.

Формула (5.16) забезпечує для ряду n -алканів опис залежності $t_{cc}(n_c)$ з коефіцієнтом кореляції $R=0,996$. Похибки розрахунку визначаються помилками у моделюванні надмолекулярної будови n -алканів. Але молярна маса, на відміну від стехіометричного коефіцієнта, не враховує зменшену потребу в кисні оксигеновмісних молекул.

Аномалії значень фізико-хімічних величин для довгих n -алканів можна пов'язати з їх глобулізацією і відповідним укороченням молекули та кластеру. Тому розвиток самоспалахування має деяку подібність до розчинення того ж самого вуглеводню у воді, оскільки за самоспалахування утворюється кластер за участю кисню повітря, а за розчинення у воді – кластер за участю молекули води. За проведеним моделюванням

кластерної будови для t_{cc} та критичного розчинення у воді, рис. 5.1, для довгих н-алканів для відображення кореляції довжини кластеру та певного параметра речовини потрібно скорочення довжини ланцюга, що модельовано кластеризацією некінцевим карбоном або глобулізацією певної частини молекули. Гексамер метану в розчині з водою є довшим за найближчих гомологів, оскільки за прийнятою моделлю у лінійному розташуванні він містить на кожную молекулу метану – молекулу води. Тому, як і для самоспалахування, може утворюватися кластер довжиною «12», для димеру пропану відповідне число буде «8» (тому метан менш розчинний у воді, ніж пропан). Але для повного окиснення один мономер метану потребує набагато менше кисню (менше β для повного згоряння, модель №19, розділ 5.2). Тому під час утворення t_{cc} суміші ці фактори працюють у протилежних напрямках, що приводить того, що в метану t_{cc} дещо більша, ніж у пропану.

Розроблену методику протестовано для прогнозування t_{cc} циклоалканів на прикладі метилциклогексану. Якщо розглянути лише лінійний кластер та прийняти каркасну довжину молекули «5» (між групою CH_3 та найвіддаленішим карбоном шестикутного циклу), то довжина пероксидного кластеру буде $n_{\text{секв}} = 5 + 1 + 5$, а t_{cc} за формулою (5.1) – 270 °C, а за довідником [66] – 260 °C. Наявність такої збіжності розрахунку доводить працездатність розробленої методики, але показує й необхідність її вдосконалення.

На прикладі аналізу зміни t_{cc} н-алканів встановлено нелінійність залежності з елементами коливальності, що свідчить про існування для даних речовин у момент виникнення горіння надмолекулярної будови з різним принципом її організації для різних сполук, аналогічно до властивостей речовини у конденсованому стані. Визначено механізм формування взаємозв'язку між нелінійністю зміни t_{cc} з будовою найменших кластерів пероксидного типу. Для моменту ініціювання процесів самоспалахування враховано формування найпростішого алкілпероксидного кластеру димерної будови, для метану – додатково гекса-, для етану – тримерної будови. Визначено усереднені еквівалентні довжини для суміші лінійних та циклічних алкілпероксидів. Отримано ряд значень модулюючих еквівалентних довжин, нелінійність зміни яких у гомологічному ряду н-алканів має аналогічний характер до нелінійності зміни t_{cc} .

Дослідження особливостей надмолекулярної будови алканоповітряної суміші за умов ініціювання самоспалахування дозволили розробити апроксимаційну залежність,

яка відображає зміну t_{cc} для н-алканів із $R=0,977$ та середнім відхиленням $5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Тобто проведені дослідження дозволили уточнити пероксидний механізм ініціювання самоспалахування завдяки моделюванню найменших надмолекулярних пероксидних структур вуглеводнів, які виникають за критичної температури.

5.1.4 Моделювання пероксидних кластерів ізо-алканів за умов самоспалахування

Для перевірки працездатності формули (5.1) для інших гомологічних рядів вуглеводнів визначено еквівалентні довжини пероксидних кластерів 2-метилалканів та проведено відповідні розрахунки t_{cc} , табл. 5.2.

Таблиця 5.2. Параметри ізо-алканів, прогнозовані довжини кластерів, відповідні значення t_{cc}

2-метилалкан та його параметри				Еквівалентна довжина кластеру $n_{\text{СеквСС}}$			t_{cc} , $^{\circ}\text{C}$, за розрахунком (5.16)
Назва	$l_{\text{сер, ст. мет.}}$	t_{cc} , $^{\circ}\text{C}$	β	Лінійний алкілпероксид	Циклічний алкілпероксид	Суміш пероксидів	
2-метилпропан	3,0	460	6,5	$(7+5)/2=6$	$(2*3+1-1)=6$	6,0	447,2
2-метилбутан	3,67	430	8,0	$(9+5)/2=7$	$(4+1)=5$	6,0	434,2
2-метилпентан	4,33	306	9,5	$(11+5)/2=8$	$(2*5+1-1)=10$	9,0	323,6
2-метилгексан	5,0	290	11,0	$(13+5)/2=9$	$(2*6+1-1)=12$	10,5	286,8
2-метилгептан	5,67	240	12,5	$(15+5)/2=10$	$(2*7+1-1)=14$	12,0	258,6
2-метилоктан	6,33	220	14,0	$(17+5)/2=11$	$(2*8+1-1)=16$	13,5	236,2
2-метилнонан	7,0	210	15,5	$(19+5)/2=12$	$(2*9+1-1)=18$	15,0	217,8
2-метилдекан	7,67	225	17,0	$(21+5)/2=13$	$(2*10+1-6)=15$	14	224,9

Для 2-метилалканів за формулою (5.16) отримано $R=0,995$, рис. 5.2. Довжину лінійних пероксидів визначено як середнє значення між найдовшим та найкоротшим із можливих. Довжину циклічних пероксидів визначено за схемою зсуву на 1 ланку ланцюга; для 2-метилбутану застосовано схему кластеризації кінцевими групами.

На рис. 5.3 показано порівняння розрахунків t_{cc} н- та ізо-алканів за формулами (5.1a) та (5.1б) з довідковими даними [66]. Для н-алканів результати розрахунків за цими формулами майже збігаються; найбільша похибка отримана для н-гексану, який відповідає точці перегину залежності. Похибки розрахунку можуть визначатися тим, що не відома пропорція вмісту в суміші варіантів пероксидів ізомерних сполук. Відмічено [66] завищену t_{cc} 2-метилдекану серед 2-метилалканів, можливо внаслідок конформних змін: у розрахунку це враховано шляхом застосування моделі циклопероксиду зі зсувом на 6 ланок ланцюга. Аномалії для 2-метилбутану та 2-метилдекану

можна пояснити «пентановими» ефектами.

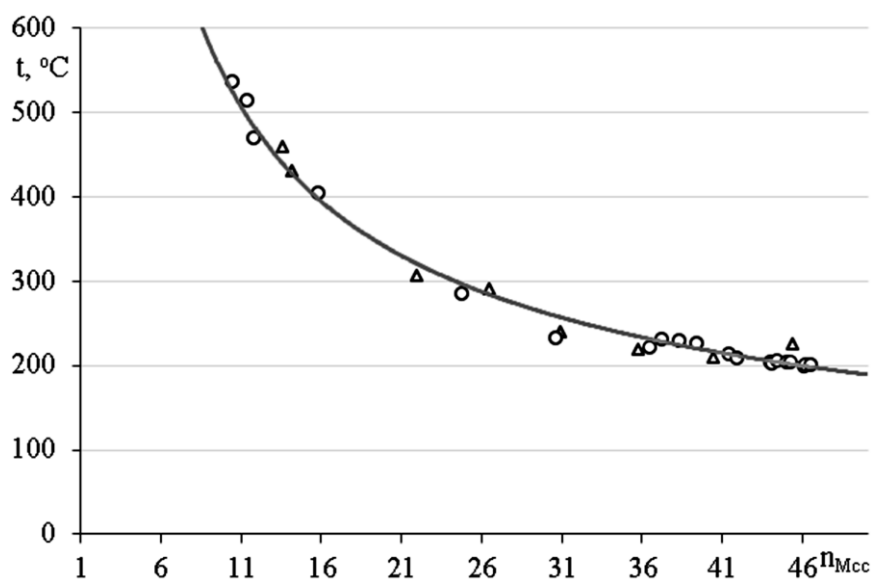


Рис. 5.2. Апроксимація значень t_{cc} за показником «легкості плавлення» та формулою (5.1б):

○ – н-алкани; Δ – 2-метилалкани

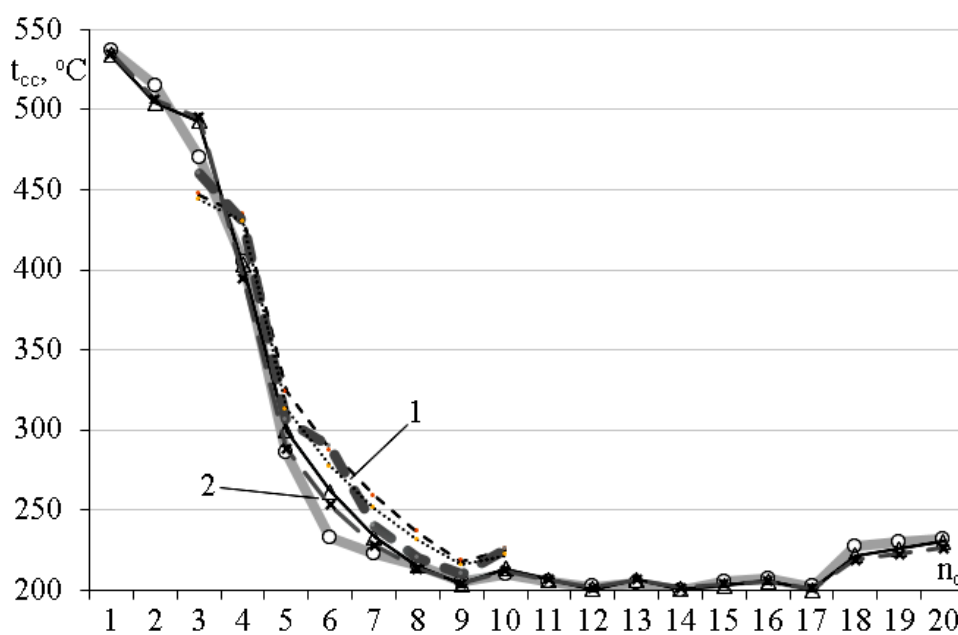


Рис. 5.3. Кореляція розрахункових значень t_{cc} з довідковими даними для алканів за кількістю атомів карбону в головному ланцюгу молекули:

- 1) 2-метилалкани; — — — за даними [66], - - - формула (5.1а), ... — формула (5.1б);
2) н-алкани; ○ — — — за даними [66]; × — — — формула (5.1а); Δ — — — формула (5.1б)

Можна відзначити більші значення t_{cc} для 2-метилалканів, ніж для н-алканів із тією самою довжиною головного карбонового ланцюга та подібність кривих. Маркерним є збіг аномалії t_{cc} н-декану і 2метилдекану, які мають довжину головного карбонового ланцюга

$n_c=10$, що може бути пов'язано з ефектом «пентанової інтерференції» внаслідок індукційного ефекту кінцевих метильних груп до 5-го атома карбону, що стабілізує вуглеводні ділянками по 5 атомів. Завищені значення t_{cc} 2-метилалканів відносно n -алканів можна пояснити більшою молярною масою відповідних молекул за рахунок наявності додаткової метильної групи в ізомерному положенні.

Перспективним напрямом продовження даного дослідження є з'ясування стадійності утворення алкілпероксидних кластерів. На даному етапі прийнято, що спочатку утворюється надмолекулярний кластер без руйнування молекулярної будови. Надалі за розвитку процесів самоспалахування може виділятися водень; скоріше за все, на t_{cc} це не вплине, оскільки її визначає лише перший момент пероксидної кластеризації. Але виділення водню може бути ознакою розвитку процесів, що передують самовільному загорянню вугілля або наближенню метано-пилового викиду в шахті.

5.2 Моделювання концентраційних меж різних процесів горіння з урахуванням пероксидної кластеризації

5.2.1 Теоретичні основи використання стехіометричних співвідношень пероксидної кластеризації для опису виникнення горіння

Існуючі наукові дослідження приділяють недостатньо уваги ролі надмолекулярних структур пероксидів та ймовірних фазових переходів за умов стиснення у розрахункових моделях прогнозування виникнення горіння. Для доповнення відповідного комплексу теорій постає наукове завдання з моделювання можливих надмолекулярних структур у полум'ї та їх впливу на процеси виникнення горіння.

Приймемо, що на початковій стадії взаємодії хімічних речовин у більшості реакцій можна розглядати утворення кластеру. Відомо, що за іонним механізмом галогенування алкенів на першій стадії утворюється π -комплекс [212] галогену та алкену: до базового атома речовини, що реагує, ще приєднаний атом, властивий вихідній речовині, але водночас по цим місцем кластеризується й атом, який буде властивий продукту реакції. На наступній стадії на утримання більш слабкого зв'язку не вистачає вільної енергії взаємодії і відбувається остаточне заміщення первинного атома.

Передбачаємо, що більшість процесів окиснення киснем іде за пероксидним механізмом. Тоді первинною стадією процесу горіння водню, вуглеводнів та їх похідних, карбонізованих матеріалів та металів буде утворення нестійких кластерів пероксидного типу, які надалі розкладаються або перегруповуються. Так, пероксиди лужних та лужноземельних металів отримують шляхом реакції з киснем за підвищених температур [209]. Більшість металів у стані наночастинок, отриманих в атмосфері інертного газу, є пірофорними, тобто здатними до самонагрівання за контакту з повітрям. Відзначають наявність поверхневих пероксидних комплексів та ударний механізм під час горіння графіту [213]. Хемосорбція кисню у мікропорах із виникненням пероксидних сполук є другою стадією самозаймання вугілля (після адсорбції) [55, 82]. Утворення у підготовчій зоні кінетичного полум'я CO може свідчити про тенденцію до утворення алкілпероксидів, а не гідропероксидів. Необхідність пропорційності під час утворення пероксидів між кількістю каркасних атомів ГР або повною кількістю атомів із валентністю кисню в кисні викликає дискретність властивостей процесів виникнення горіння у середовищах кисню або повітря.

Можна співвіднести теорію росту кристалу як суцільного кластеру із процесами у полум'ї: зазначають, що стадія зародження потребує набагато більшої енергії, ніж стадія подальшого зростання [214]. Причому швидкість зростання маси кристалу збільшується пропорційно зростанню його поверхні. Процес відбувається автокаталітично по поверхні розділу фаз. Таке ж твердження можна застосувати й до можливого виникнення та утворення суцільного кластеру у фронті полум'я.

Відомо, що швидкий фронт полум'я утворює зону стиснення. Але навіть за нормальної швидкості можна говорити про наявність наношару стиснення у місці контакту гарячого та холодного газу, але не за рахунок розширення нагрітого газу, а за рахунок емісії швидких молекул. Приймемо, що у перший момент такого впливу вихідна газова суміш є ще холодною, оскільки дифузія більш швидких молекул у холодний шар не сталася. Стиснення холодної суміші емісією швидких молекул, а потім і розширенням нагрітих газів, може забезпечити конденсацію ГР (для газів вимоги для такого ефекту жорсткі, для пари рідин м'якіші) з утворенням у фронті полум'я мономолекулярної плівки. Наступним етапом буде нагрів цієї квазірідини з утворенням пероксидних

кластерів, а надалі пероксидів, з ініціюванням ланцюгової реакції. Тоді, крім КМПП та детонаційних меж (ДМ), можна говорити про пероксидні межі як умову співвідношення між ГР та киснем повітря, за якої виконується критична вимога утворення пероксидних сполук певного виду та кількості з наступним ініціюванням виникнення горіння.

Наявність фазового переходу в полум'ї у квазітвердий стан опосередковано підтверджується осциляційністю пожежонебезпечних властивостей алканів [16]. Для малих швидкостей полум'я цей факт можна пояснити різним механізмом кластеризації (або пероксидної кластеризації) «парних» та «непарних» алканів внаслідок наявності валентного кута взаємодії, що викликає утворення надмолекулярних структур різної будови для конденсованих станів [23].

Якщо згадати, що 1 моль будь-якого газу займає однаковий об'єм, стає зрозумілим, що кожна молекула у газоподібному стані незалежно від свого розміру займає однакову частину простору. Тобто за $\beta = 2$ біля кожних двох молекул кисню знаходиться 1 молекула ГР та близько 7 молекул азоту. Але це не стосується конденсованого стану ГР. Схильність до кластеризації речовини за умови переходу в конденсований стан буде супроводжуватись стягненням молекул із найближчих місць у газовому просторі зони стиснення у суцільну плівку.

Густина газоподібного та рідкого станів відрізняються приблизно на три порядки. Тоді за 100 % концентрації пари перехід мономолекулярної плівки у газоподібний стан утворить 1000 шарів молекул (або разом із повітрям – близько 10000 шарів), що становить близько 0,001 мм (або з повітрям – 0,01 мм). Дана оцінка укладається у межі типової товщини зони реакції у фронті полум'я – 0,01 мм, що забезпечує достатність умови для його поширення [55, 82]. Водночас саме така товщина фронту полум'я зумовлює можливість утворення цільної плівки шляхом конденсації та кластеризації певних його складових. Цей шар буде меншим, якщо у зоні стиснення фронту полум'я конденсується вже пероксидний кластер ГР, який за певних умов утворюється раніше конденсації. Так, для водню у фронті полум'я навряд чи виникнуть умови для його конденсації, а ось для гідропероксидних структур це буде відбуватись набагато легше, оскільки в них більша молярна маса; також відомо, що в момент їх штучної кристалізації відбувається вибух. Якщо молекули ГР з певних причин не кластеризуються у плівку,

то можуть утворюватися об'ємні пероксидні кластери. Поки розглянуто два механізми утворення алкілпероксидів: як первинна стадія кластеризації або як наступна стадія після кластеризації молекул ГР із фазовим переходом.

Тоді можна сформулювати існування пероксидних меж (ПМ) як таких концентрацій ГР або окисника, поза яких є неможливим утворення цільної пероксидної структури регулярної будови. Відповідно нижня ПМ – це наявність такої малої концентрації ГР за розбавлення повітрям, за якої горючого вже не вистачає для утворення кооперативного пероксидного кластеру; верхня ПМ – наявність такої великої концентрації ГР, за якої для цього вже не вистачає повітря.

Також необхідно відмітити, що за верхньою КМПП є діапазон концентрацій, який визначає область холодного полум'я [96]: існує ще одна верхня концентраційна межа і саме за неї виконується остання критична умова утворення у суміші суцільного пероксидного кластеру з утворенням мінімально можливої кількості пероксидних «перемичок» без участі у ній всіх молекул ГР. Це супроводжується повним згорянням компонентів пероксидних структур, а надлишок ГР виконує роль холодного баласту.

Існування детонаційних меж також можна сформулювати у пероксидній термінології. Детонаційному поширенню горіння властиві більша швидкість та температура полум'я, що пояснюють ініціюванням горіння ударною іонізацією швидкими молекулами. Велика швидкість полум'я не дозволяє розшаруватись горючій суміші на повітря та плівку стиснутої ГР, тоді можливе утворення мономолекулярного шару у вигляді пероксидного кластеру.

З використанням пероксидної концепції можна розглянути й різницю між запалюванням твердим тілом та електричною іскрою: біля твердого тіла з температурою, меншою за температуру горіння, відсутня зона стиснення; електрична іскра з температурою, більшою за температуру горіння, відразу створює тиск та ударну іонізацію, тому за різної потужності іскри є можливим утворення різних пероксидних структур, а за енергії насичення досягається останній пероксидний механізм. Відомо ініціювання детонації множинним мікродуговим розрядом [215].

5.2.2 Моделювання концентраційних меж горіння як стехіометричних співвідношень для різних пероксидних кластерів n-алканів

Оскільки між розчинністю у воді та самоспалахуванням є подібність, то момент ініціювання горіння має супроводжуватися агрегацією молекул горючої речовини з усіма молекулами кисню суміші. При цьому декілька молекул ГР утворюють найменший базовий кластер. Але у разі надлишку кисню (надто бідні суміші) або ГР (надто багаті суміші) ці надлишкові елементи заважають кластерам агрегуватися у суцільну структуру (таку, що може легше конденсуватися).

У горючих сумішах існують різні концентраційні співвідношення, які визначають різні характеристики процесу виникнення та поширення горіння: стехіометрична концентрація, нижня та верхня КМПП, нижня та верхня детонаційні межі (ДМ), а також верхня межа холодного полум'я. Можна передбачити різну кількість пероксидних груп, які можуть кластеризуватися до однієї молекули горючої речовини (одномоментно або стадійно) та різні схеми кластеризації. Виникає низка варіантів стехіометричних сумішей з утворенням різних кластерних співвідношень між пероксидними групами та молекулою горючої речовини. Можна скласти рівняння пероксидної кластеризації та визначити відповідний стехіометричний коефіцієнт β , який показує кількість молів кисню (пропорційно до кількості молекул), необхідних для кластеризації одного молю (молекули) горючої речовини.

Відповідні пероксидні межі (ПМ) розраховано на підставі балансу в реакції з киснем повітря як утворення певних пероксидних структур для усієї горючої речовини (ГР). Тобто існує потреба у кисні для утворення цих структур на основі частини або усіх атомів карбону молекули. Оскільки потребу в кисні визначає рівновага хімічної реакції, для розрахунку достатності кисню для пероксидних меж можна скористуватися розрахунком стехіометричної концентрації (СМК) реакції горіння у середовищі повітря: $\phi_{\text{СМК}} = 100/(1+4,76\beta)$, %. Очікувана суміш за різних температур та складу буде схильна до утворення різних стехіометричних пероксидних структур та їх сумішей. Для різних пероксидних пропорцій існують різні стехіометричні коефіцієнти β (у молях O_2 на 1 моль ГР). Для процесів окиснення вуглеводнів розглядають утворення різних форм пероксидів: гідро-, алкіл-, циклічних та полімероподібних [55, 82].

Не розглядаючи хімізму утворення різноманітних пероксидних структур можна провести комбінування певних співвідношень між кількістю горючого та кисню у цих структурах (або у всій суміші). Тоді можна запропонувати варіанти пероксидних структур для аналізу та відповідні концентрації горючого у повітрі за умови участі у даних структурах усіх молекул речовини, а також частини або усіх атомів карбону (n_c) кожної молекули:

- 1) гідропероксид або лінійний алкілпероксид-полімер ($1ГР+1O_2$), $\varphi_{ГР} = 17,36 \%$;
- 2) алкілпероксид ($1ГР+0,5O_2$), $\varphi_{ГР} = 29,59 \%$;
- 3) дигідропероксид або сітчастий алкілпероксид-полімер ($1ГР+2O_2$), $\varphi_{ГР} = 9,51 \%$;
- 4) дигідропероксид на кожному карбоні ($1ГР+2n_cO_2$), табл. 5.3;
- 5) заміщення всіх атомів «Н» гідропероксидними групами ($1ГР+(2n_c+2)O_2$), табл. 5.3;
- 6) алкілпероксид на кожному карбоні як два паралельні ланцюги ($1ГР+0,5n_cO_2$) або на кожному два карбони молекули 1 пероксидна група, табл. 5.3;
- 7) пероксид-полімер із цикл-пероксидів із розгалуженням ($2ГР+4O_2$), $\varphi_{ГР} = 9,51 \%$;
- 8) пероксид-полімер із цикл-пероксидів ($2ГР+3O_2$); $\varphi_{ГР} = 12,29 \%$;
- 9) пероксид-полімер із лінійних алкілпероксидів і розгалуженням ($2ГР+3O_2$); $\varphi_{ГР} = 12,29 \%$;
- 10) суміш варіантів пероксидів 50/50 %, що відповідають концентраціям ГР $\varphi_{ГР} = 12,29 \%$ та $\varphi_{ГР} = 17,36 \%$, за принципом Ле-Шательє [55] $\varphi_{ГР} = 14,39 \%$;
- 11) цикл-пероксид ($2ГР+2O_2$); $\varphi_{ГР} = 17,36 \%$;
- 12) лінійний алкілпероксид-полімер ($1ГР+1O_2$); $\varphi_{ГР} = 17,36 \%$;
- 13) суміш варіантів пероксидів, що відповідають концентраціям ГР $\varphi_{ГР} = 17,36 \%$ та $\varphi_{ГР} = 29,59 \%$ за співвідношення 50/50 %, за принципом Ле-Шательє $\varphi_{ГР} = 21,88 \%$;
- 14) два розгалуження пероксид-полімеру з цикл-пероксидів ($2ГР+5O_2$); $\varphi_{ГР} = 7,75 \%$;
- 15) димер-тетрагідроалкілпероксид ($2ГР+5O_2$); $\varphi_{ГР} = 7,75 \%$;
- 16) суміш варіантів пероксидів 6 та 15 як 50/50 % за Ле-Шательє – у табл. 5.3;
- 17) повний сітчастий пероксид-полімер ($ГР+(n_c+1)O_2$), табл. 5.3;
- 18) повний поперечний пероксид-полімер ($ГР+1n_cO_2$) або на кожному два атоми карбону – два пероксидних «містки», табл. 5.3;

- 19) суміш варіантів 4 та 3 (або 7) як 75 на 25 % за Ле-Шательє – у табл. 5.3;
- 20) суміш варіантів 2 і 6 як 95/5 %, перерахунок за Ле-Шательє наведено у табл. 5.3;
- 21) пероксидний полімер пероксидних димерів для алкан-димерів ($2ГР+(2n_c+1)O_2$);
- 22) об'ємний пероксид-полімер із паралельних молекул і кінцевими гідропероксидними групами ($2ГР+(n_c+2)O_2$);
- 23) пероксидна полімеризація паралельних повних гідропероксидних кластерів ($ГР+(3n_c+2)O_2$) або ($ГР+(3n_c+1)O_2$);
- 24) пероксидний полімер повних алкілпероксидних димерів із боковими гідропероксидними групами для алкан-димерів ($2ГР+(3n_c+1)O_2$);
- 25) пероксидний лінійний полімер пероксидних димерів алкан-димерів ($4ГР+(1n_c+4)O_2$);
- 26) лінійний пероксид-полімер паралельних алкан-димерів пов'язаних пероксидними містками з боковими та кінцевими гідропероксидними групами ($4ГР+(6n_c+2)O_2$).

У табл. 5.3 показано отримані результати розрахунку стехіометричних пропорцій для деяких із запропонованих варіантів пероксидних співвідношень у горючій суміші як певних пероксидних меж ініціювання горіння.

Таблиця 5.3. Порівняння пероксидних співвідношень у повітрі з КМПП [177–179] та СМК, %

Алкан	КМПП	СМК	Вар.5 1ПМа	Вар.4 1ПМб	Вар.19 2 ПМ	Вар.6	Вар. 16 3 ПМа	Вар. 17	Вар.18 3 ПМб	Вар.20 4 ПМ
Стехіометричний коеф-т, β			$2,5n_c+2$	$2 n_c$	$1,5n_c+0,5$	$0,5n_c$	$0,25n_c+1$	n_c+1	n_c	$0,025n_c+0,475$
Межа, що описується			НКМПП	НДМ	СМК	-	ВКМПП	-	ВДМ	МХП
Метан	4,4–16,4	9,51	4,99	9,51	9,51	29,59	18,67*	9,51	17,36	29,59
Етан	3,1–12,4	5,66	3,38	4,99	5,66	17,36	12,56	6,54	9,51	28,58
Пропан	2,1–10,1	4,03	2,56	3,38	4,03	12,29	10,02	4,99	6,54	27,64
Бутан	1,86–8,41	3,13	2,06	2,56	3,13	9,51	8,63	4,03	4,99	26,76
Пентан	1,47–7,7	2,56	1,72	2,06	2,56	7,75	7,75	3,38	4,03	25,94
Гексан	1,2–7,5	2,16	1,48	1,72	2,16	6,54	7,15	2,91	3,38	25,16
Гептан	1,07–6,7	1,87	1,3	1,48	1,87	5,66	6,71	2,56	2,91	24,43
Октан	1,0–6,5	1,65	1,15	1,3	1,65	4,99	6,37	2,28	2,56	23,74
Нонан	0,8–6,0	1,48	1,04	1,15	1,48	4,46	6,11	2,06	2,28	23,09

* – для метану можна застосувати суміш пероксидів, яким властиві $\phi_{ГР}=12,29\%$ і $\phi_{ГР}=17,36\%$

Перша пероксидна межа (1 ПМа, вар. 5, заміщення всіх атомів «Н» гідропероксидними групами) є близькою до нижньої КМПП з $R = 0,996$; друга (2 ПМ, вар. 19, суміш дигідропероксидних та полімероподібних структур, або вар. 26 – лінійний пероксид-полімер із паралельних алкан-димерів із пероксидними містками, боковими та кінцевими гідропероксидними групами) – до стехіометричної концентрації (СМК) з $R = 1,0$;

третя (ЗПМа, вар.16, суміш алкілпероксидів; або пероксидний полімер пероксидних димерів алкан-димерів – вар. 25) – до верхньої КМПП з $R = 0,993$; четверта (4 ПМ, вар.20, суміш алкілпероксидів) – до межі холодного полум'я (ідентифіковано за окремими даними). Розрахунок за вар. 19 дав повний збіг зі стандартним розрахунком СМК для реакції повного згоряння ГР. Збіжність 1ПМа з нижньою КМПП можна підвищити до $R = 0,999$ шляхом врахування надлишкових пероксидних груп відносно вільних валентностей карбону в каркасі молекули (пероксидна полімеризація паралельних повних гідропероксидних кластерів – як для розчинності у воді). В області більше за верхню КМПП, де відзначають можливість існування холодного полум'я, можливе існування для усіх молекул ГР кількох видів пероксидних структур, які не утворюють цільної кооперативної системи (гідроперокси, циклічний димер-пероксид, алкілпероксид). Варіанти 4, 6, 17 та 18 виявили гірші кореляції ПМ з КМПП та СМК. Розташування меж та збіжність із довідковими даними показано на рис. 5.4.

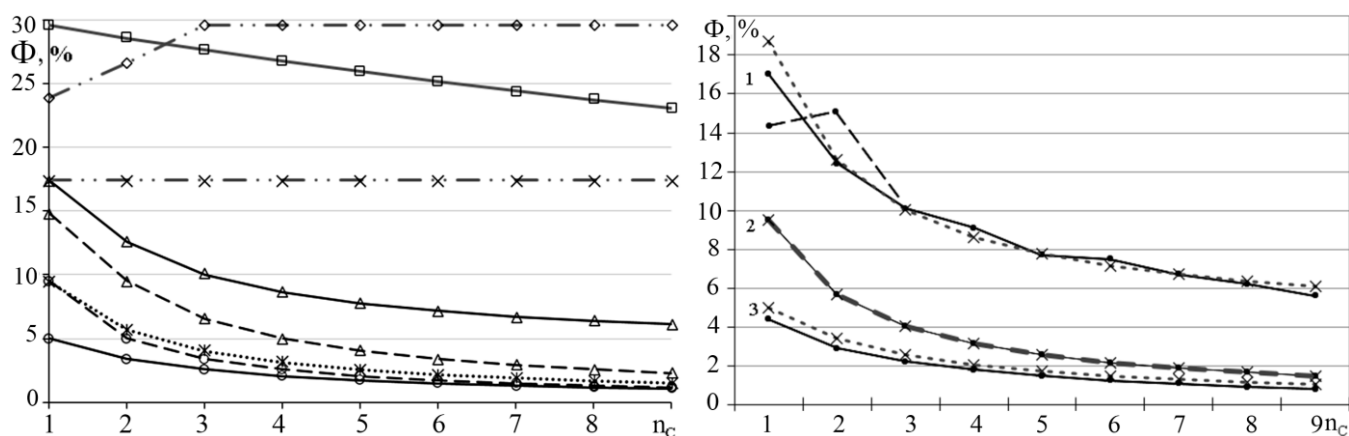


Рис. 5.4. Опис пероксидними пропорціями меж горіння

а) пероксидні пропорції

- 1) —○— нижня, —△— верхня КМПП;
 2) ——○— нижня, ——△— верхня ДМ;
 3) •••* — СМК реакції горіння; 4) □ — межа
 холодного полум'я; 5) × — лінійний та
 циклічний кластери б)) ◇ — димери, гексамер
 для метану, тример для етану

б) порівняння з довідковими даними

- 1 — верхня КМПП; 2 — СМК; 3 — нижня
 КМПП; ×- - - розрахунок для кластерів
 «алкан-пероксидні групи»; •— — довідкові
 дані щодо КМПП [82, 177–179] та СМК за
 рівнянням реакції горіння; •— — варіант
 довідкових даних для метану та етану

Суміш алкіл- та гідропероксидів характеризує верхню межу холодного полум'я (4 ПМ) або $\beta = 0,025n_c + 0,475$. Так, для гептану в повітрі МХП становить 25 %, що

відповідає за проведеним розрахунком пероксидних структур значенню 24,4 %, проти значення 6,7 % для верхньої КМПП. Відповідне збільшення верхньої КМПП відомо і для метано-кисневих сумішей: верхня КМПП становить 61 %, а верхня межа холодного полум'я – 82 % [96], що приблизно відповідає $\beta = 0,25$, та може бути модельовано структурами: пероксидний димер димерів метану (80 %) або пероксидний циклічний димер (або полімер) гексамерів метану (85,7 %).

Для детонаційних меж (ДМ) не знайдено цільного масиву даних для ідентифікації пероксидних структур, але, спираючись на окремі дані (10–15 % для метану, 2,5–8,5 % для пропану), можна запропонувати варіанти, що описують формування пероксидних сполук: № 4 (1 ПМ а, дигідропероксид на кожному карбоні) для нижньої (НДМ) та № 18 (3 ПМ б, повний сітчастий пероксид-полімер) – для верхньої (ВДМ).

Можна говорити про утворення у фронті полум'я шарового пероксид-полімеру, який заглиблюється у горючу суміш, але його товщина залишається постійною, оскільки попередній шар пероксиду розкладається. Накладання ударних хвиль може призвести до збільшення товщини шару, з якого конденсується ГР, тоді можливо утворення і двомолекулярного шару конденсату. Але за тримолекулярного шару з'явиться прошарок, який не контактує з киснем, що буде ускладнювати згоряння та гальмувати детонаційну хвилю. За довжиною вибухової труби під час детонації в газах саме таке явище має місце – пульсаційна зміна швидкості детонаційної хвилі.

Необхідно відрізнити пероксидну умову ініціювання процесів горіння (самоспалахування, детонації та інших) від пероксидної умови згоряння суміші. Але і для ініціювання, і для протікання горіння можна розрахувати стехіометричні концентрації $\phi_{\text{СМК}}$ для утворення певних надмолекулярних структур пероксидного типу як миттєвих, так і результуючих (за кількістю пероксидних груп на молекулу). На рис. 5.4 показано результати моделювання пероксидними структурами меж горіння, наведених у табл. 5.3: нижня та верхня КМПП, нижня та верхня ДМ, стехіометрична концентрація та межа холодного полум'я, а також збіжність прогнозування пероксидних меж з КМПП та СМК н-алканів.

Таким чином, графік нижньої КМПП модулює схема заміщення усіх атомів гідрогену пероксидними групами $\beta = 2n_c + 2$; верхню КМПП – схема суміші пероксидних

кластерів у співвідношенні 50/50 % з $\beta = 0,5n_c$ (на кожен два атоми «С» молекули одна пероксидна група) та $\beta = 2,5$ (димер пероксидних кластерів, які мають по 4 пероксидні групи); для метану – суміш варіантів із $\beta = 1$ та $\beta = 1,5$. Нижню ДМ – схема приєднання двох пероксидних груп до кожного карбону $\beta = 2n_c$; верхню ДМ – схема наявності однієї пероксидної групи на кожному карбоні молекули $\beta = n_c$. Стехіометричну концентрацію повного згоряння – схема суміші пероксидних кластерів у співвідношенні 75/25 % з $\beta = 2n_c$ і $\beta = 2$ (дві пероксидні групи на молекулу як окремі кластери або як сітчастий пероксид-полімер). Межу холодного полум'я – схема утворення найменш насичених пероксидних кластерів (на етапі ініціювання горіння) $\beta = 1$ і $\beta = 0,5$; на рис. 5.4,а показано розрахунок для схеми суміші пероксидних кластерів як 95/5 % з $\beta = 0,5$ та $\beta = 0,5n_c$.

Модель № 5 є близькою до нижньої КМПП за даними [82, 177–179]), рис. 5.4, криві 3; помітна системна помилка моделі. Підвищити збіжність розрахунку з $R=0,9996$ можна, якщо врахувати димеризацію як пероксидні містки між усіма карбонами паралельних молекул: $\beta = 2n_c + 2 + 0,5n_c = 2,5n_c + 2$ або $\beta = 3n_c + 1$.

Модель за варіантом 16 (або 25) – близька до верхньої КМПП, рис. 5.4, криві 1. Помітні коливальні відхилення довідкових даних від такого розрахунку $R=0,993$. Якщо для метану прийняти схему лінійного пероксид-полімеру або цикл-пероксиду, то буде $\beta=1$, а $R=0,996$.

Модель за варіантом 19 – точно повторює значення стехіометричної концентрації, розрахованої за рівнянням реакції горіння з $R = 1,0$, рис. 5.4, криві 2.

У діапазоні концентрацій від нижньої КМПП до верхньої межі холодного полум'я суцільні пероксидні структури та склад їх сумішей будуть змінюватися. Поза цих меж суцільні пероксидні структури не утворюються. Очікуємо, що для дефлаграційного полум'я конденсація надмолекулярних структур відбувається в момент зрівняння її $t_{кип}$ з t_{cc} , а для детонаційного – в момент їх кристалізації за підвищених тисків. Зауважимо, що за підвищених тисків t_{cc} значно зменшується.

Наявність найменшої та найбільшої концентрацій, за яких може виникнути і поширитися горіння, пероксидна теорія пояснює як наявність критичних концентрацій горючої речовини або окисника, за яких ще можуть утворюватися суцільні пероксидні кластерні структури. Менше нижньої межі для цього не вистачає молекул ГР, більше

верхньої – молекул кисню; тому виникають надлишкові молекули кисню або ГР, які не задіяно у суцільному пероксидному кластері, вони разом з азотом повітря створюють внутрішні ізолюючі «прошарки» і кооперативне суцільне перетворення не виникає, наступне вибухоподібне розкладання пероксидних кластерів або сполук не ініціюється. Таким явищем можна пояснити вибухоподібний викид метану, який іноді спостерігають у шахті через деякий час після вскриття нового пласту [191]. Оскільки самовільне загоряння вугілля відбувається через стадію утворення пероксидних комплексів, то за їх одночасного утворення на всій мікропористій поверхні можливе їх кооперативне перетворення з вибухом, подібним до процесів у полум'ї. Оскільки відбувається викид метану в кількостях, які на порядок перевищують можливий запас газу в об'ємі мікропор, то умови такого перетворення є аналогічними до верхньої пероксидної межі.

Залежність для нижньої КМПП не має осциляційності у гомологічному ряду н-алканів. Але кластерне моделювання стану суміші дозволяє прогнозувати даний параметр. Пероксидні моделі №5 або 23 дозволяють описати зміну значень нижньої КМПП та досить точно відбивають цю залежність. Але для моделі №5 помітна системна похибка, не врахований фактор, рис. 5.4, що властиво моделі № 23 у меншій мірі. Прийнятий для моделі №5 $\beta=2n_c+2$ описує повне насичення пероксидними групами молекули за місцем розташування гідрогенів. Збіжність розрахункової та дослідної залежностей досягається за умови кластеризації додаткових пероксидних груп, що створює $\beta=2,5n_c+2$. Такий результат досягається, якщо передбачити димеризацію моделі 4 додатковими пероксидними містками між кожною парою карбонів «паралельних» молекул. Модель № 23 з $\beta=3n_c+1$ описує наявність по одній гідропероксидній групі за місцем розташування бокових гідрогенів, пероксидних «містків» між карбонами двох паралельних молекул і пероксидних «містків» між карбонами двох послідовних молекул.

Залежність для верхньої КМПП демонструє незначну осциляційність [82, 177], що не відбивають розроблені моделі та стандартні розрахунки. Можна очікувати, що верхня КМПП за моделлю №16 як суміш кластерів може формуватися за дещо різних складів такої суміші, що і буде визначати осциляційність (аналогічно до принципів врахування особливостей «парних» та «непарних» молекул за кількістю атомів карбону за розрахунку $t_{пл}$ н-алканів [23, 14]). Можна очікувати, що кластери з різним місцем кластеризації за

довжиною молекули будуть мати різний ступінь дифузійних ускладнень внаслідок різної геометрії. Це твердження може пояснити осциляційність і багатьох інших параметрів властивостей речовини. Верхню КМПП без моделі суміші кластерів описує й модель №25 як пероксидний полімер пероксидних димерів для алкан-димерів із $\beta=0,25n_c+1$.

Із прийнятих припущень та проведеного аналізу випливає, що у діапазоні ВНК горючої речовини, зміна параметрів пожежної небезпеки може бути коливальною внаслідок дискретності зміни кластерних співвідношень. Можливо деякі кластери різної будови є компліментарними, тоді зміна концентрацій не буде відбиватися на плавності певної залежності у межах КМПП, а інші – будуть некомпліментарними, що, навпаки, буде заважати утворенню суцільних структур у фронті полум'я. Відомо, що у двигунах без турбонаддуву повітря більша потужність досягається для багатих сумішей. У будь-якому випадку більш масивні кластери будуть характеризуватися більшими $t_{пл}$ та $t_{кип}$, що спрощує умови для конденсаційних процесів.

Таким чином, пояснено та змодельовано існування критичних концентраційних характеристик полум'яного горіння як критичних умов виникнення пероксидних кластерів. Нижню КМПП описує пероксидна межа 1ПМа зі стехіометричною пропорцією утворення пероксидних структур $\beta = 2n_c+2$; нижню детонаційну – 1ПМб з $\beta = 2n_c$; стехіометричну концентрацію повного згоряння горючого у повітрі – 2 пероксидна межа як суміш варіантів із $\beta = 2n_c$ та $\beta = 2$ (75/25 % за об'ємом); верхню детонаційну – пероксидна межа 3ПМб з $\beta = 1n_c$; верхню КМПП – пероксидна межа 3ПМа як суміш варіантів із $\beta = 2,5$ і $\beta = 0,5n_c$ (50/50 % по об'єму); межу холодного полум'я – пероксидна межа 4ПМб як суміш варіантів із $\beta = 0,5$ і $\beta = 0,5n_c$ (95/5 % за об'ємом). Тоді область горючих концентрацій є такою, де виникає суцільна пероксидна кластерна будова, яка кооперативно налаштовується і розкладається; поза цих меж такої суцільної структури не утворюється, кооперативного ініціювання горіння не відбувається.

Встановлено різницю у механізмах самоорганізації надмолекулярної будови, яка визначається тиском у зоні реакції: у детонаційній хвилі – конденсація у плівку, а потім утворення пероксидів; у дефлаграційній хвилі – утворення пероксидів, а потім конденсація у плівку; за самоспалахування – об'ємна самоорганізація пероксидних

кластерів; за холодного полум'я – суцільна пероксидна структура без задіяння усіх молекул ГР. Визначено, що структури пероксидних кластерів у вигляді гідро-, алкіл- або полімер-пероксидів утворюються залежно від концентрації горючої речовини та кисню у суміші. Запропоновані моделі пероксидних кластерів дозволяють описати критичні концентраційні характеристики виникнення полум'я алканів із $R = 0,99-1$.

5.3 Прогнозування вибухових властивостей вуглеводнів та їх похідних з урахуванням пероксидної кластеризації

5.3.1 Дослідження різниці походження вибухонебезпечних властивостей вибухових речовин та алканів

Вибухові процеси застосовують із користю у багатьох галузях промисловості, але вони можуть бути й небажаними наслідками необережного поводження з певними речовинами. Прогнозування і попередження таких процесів є важливою й актуальною справою. Вибухове перетворення вибухових речовин (ВР) можна розглядати як самоспалахування без суміші з повітрям за рахунок власного окисника за ланцюговим механізмом. Основою самоспалахування є «вибухоподібне» самоприскорення реакцій окиснення; його розглядають як тепловий вибух за умови, що кожна частина горючої повітряної суміші прогрівається до критичної температури, за якої ініціюється повільна реакція окиснення з незначним виділенням тепла. Але одночасність виділення тепла у всіх сусідніх точках запобігає тепловтратам, тому тепло накопичується, що викликає різке збільшення швидкості реакції окиснення з появою горіння у кожній точці суміші водночас без поширення горіння. Такий процес є схожим на «кооперативний» – миттєве, стрибкоподібне налаштування або руйнування надмолекулярної будови речовини.

Тому для процесів під час вибуху можна очікувати наявність під час їх ініціювання нестійкої надмолекулярної структури, яка розкладається на компоненти з наступним завершенням реакцій. Формування тиску вибуху можна умовно поділити на два етапи: перший – утворення багатьох молекул холодних продуктів горіння, які спочатку займають той самий об'єм, що раніше займав 1 моль ВР; другий – передача продуктам горіння теплоти згоряння та пропорційне підвищення температури системи та тиску в ній: виникають два коефіцієнти збільшення тиску в первинному об'ємі 1 молю ВР.

Знання витоків вибухонебезпечних властивостей речовини відкриває нові шляхи до розробки вибухових речовин та створює підстави для прогнозування та запобігання вибухам. Тому актуальним є проведення наукових досліджень з розробки нових методик з урахування особливостей будови речовини у механізмах формування їх вибухонебезпеки, що дозволить вирішувати означені питання більш ефективно.

Дані табл. 5.4 показують, що межі детонації пропану звужені на 18 % відносно його КМПП, у той час як для метану таке звуження досягає 50 %; також відомо, що за стандартних умов переддетонаційний розгін є меншим у пропану, ніж у метану. Тобто пропан за стандартних умов виявляється більш схильним до детонації.

Табл. 5.4. Параметри вибухопожежної небезпеки н-алканів у газоподібному стані

Алкан (М, г/моль)	t_{cc} , °C	u_n , м/с	КМПП (ширина КМПП), %			ДМ, %	P_{max} , кПа	$V_{\Delta P}$, МПа/с	E_{min} , мДж
			повітря	кисень	Крозш				
Метан (16)	537	0,338	5–15 (10)	5,1–61 (55,9)	5,6	10–15	706	18,0	0,28
Етан (30)	515	0,476	2,9–15 (12,1)	3–66 (63)	5,2	-	675	17,2	0,24
Пропан (44)	470	0,39	2,2–9,5 (7,3)	2,3–55 (52,7)	7,2	2,5–8,5	843	24,8	0,25
Бутан (58)	405	0,45	1,8–9,1 (7,3)	1,8–49 (47,2)	6,5	-	843	-	0,25
Пентан (72)	286	0,39	1,47–7,7 (6,23)	-	-	-	850	-	0,22

Але введений у розділі 5.3.2 показник детонаційної схильності K_D навпаки – значно ближче до межі вибухонебезпечності у метану. Також відомо, що за умов високого тиску стійкість до детонації виявляється вищою у пропану [216, 217], що може свідчити про перехід надмолекулярної будови повітряних сумішей алканів під тиском до кисневмісного нестійкого кластеру, наприклад, пероксидного типу (відомо, що алкілпероксиди мають більшу стійкість за більш довгих вуглеводневих радикалів [55, 70, 82]). Стосовно метану, то під тиском полегшуються умови для конденсації у момент утворення гексамерної надмолекулярної будови. Тобто можуть існувати різні механізми під час переходу від дефлаграційного до детонаційного горіння.

Між метаном і пропаном виявлено наступну різницю: починаючи із пропану будова алканів у твердому стані є димерною, а для метану $t_{пл}$ корелює з гексамерною [15]. Аналіз відмінностей пожежної небезпеки представників ряду алканів наведено у табл. 5.4. Аналіз наведених даних щодо параметрів вибухонебезпеки алканів показує, що головним фактором впливу на неї з наведених є температура самоспалахування t_{cc} . Також багато параметрів виявляють осциляційність за принципом «парності-

непарності» молекул, що є ознакою твердого стану (розділ 4.4.3). Крім того, зрозуміло, що більш важкі алкани мають більшу молярну теплоту згоряння Q_H .

Зниження t_{cc} та збільшення Q_H у гомологічному ряду від метану до пентану працюють протифазно на пожежну небезпеку: за більшої t_{cc} та за меншої Q_H прогрів наступного шару перед фронтом полум'я та його запалювання стають більш складними. Це проявляється у вигляді зменшення нормальної швидкості поширення полум'я u_H та у зростанні мінімальної енергії запалювання E_{min} , що властиво метану серед найближчих гомологів. Збільшення M алканів працює на ускладнення згоряння, оскільки при цьому потрібна більша витрата кисню для повного окиснення. Тому для стехіометричної метано-повітряної суміші, на відміну від інших алканів, є найменші дифузійні ускладнення внаслідок наближеного до оптимального співвідношення між горючою речовиною та киснем повітря і, відповідно найшвидше згоряння. Внаслідок комплексу цих факторів тиск вибуху та швидкість зростання тиску вибуху в метану є більшими, ніж в етану, але меншими, ніж у пропану. Також для пропану помітно, що детонаційні межі є лише трохи вужчими відносно КМПП (коефіцієнт 0,82, проти 0,5 для метану), а також встановлено найбільше розширення області вибухонебезпечних концентрацій для середовища кисню відносно повітря (коефіцієнт 7,2, проти 5,6 для метану). Тому за звичайних умов здатність метану до прискорення фронту полум'я до детонації є меншою, ніж у пропану.

Дані табл. 5.4 дозволяють припустити, що навіть за u_H хоча б у мономолекулярному шарі перед фронтом полум'я утворюються тиски, достатні для переводу речовини (або високомолекулярних продуктів пероксидної кластеризації) у твердий стан, про що свідчить осциляційність u_H . Раніше було показано [23], що осциляційність параметра в гомологічному ряду є характерною для твердого стану речовини внаслідок зміни принципу кластеризації для «парних» і «непарних» молекул (розділ 2.2).

Якщо не враховувати осциляційність $t_{пл}$, то залежність $\Delta t(n_C) = (t_{кип} - t_{пл})$ n -алканів має лінійний характер [23], якому не підкоряються лише метан та етан (розділ 1.4.3): для метану $\Delta t = 21$ °C, для пропану $\Delta t = 145,6$ °C. Тому $t_{пл}$ алканів корелює з наявністю димерів, але для метану працює модель гексамеру, для етану – тримеру [15]. Лінійність залежності $\Delta t(n_C)$ свідчить про зберігання кластерної будови алканів у рідкому стані, але зі сталим принципом надмолекулярної організації речовини.

Відхилення від даної залежності для метану та етану свідчить про зміну надмолекулярної будови за умови фазового переходу на димерний принцип. Тоді маленька Δt свідчить про високомолекулярність кластерів певної речовини у твердому стані та про її зникнення за фазового переходу (процес сублімації тоді може відповідати речовинам, для яких $t_{пл} = t_{кип}$).

За умов стиснення в ударній хвилі метан розглядають як нанопористу рідину [137], що відбиває запропоновану для нього кластерну будову гексамеру. У нанопорі внаслідок ініціювання в її внутрішній об'єм імітуються молекули зі швидкостями та енергіями, достатніми для дисоціації молекули метану на атоми. Це місце стає «гарячою точкою» та ініціює подальші вибухові процеси, а термодинамічні параметри ініціювання дисоціації молекул рідкого метану є близькими до параметрів гомогенної детонації в рідкому нітрометані [137] з «надшвидкою» детонаційною хвилею з тиском до 2,5 ГПа. За високої швидкості детонації V_D у рідинах і твердих тілах – 9000 м/с (у газовому середовищі – до 3500 м/с) [217] розвивається тиск – десятки ГПа. Зона хімічної реакції у фронті такої хвилі дуже тонка та не фіксується дослідними методами [137].

Більшість розглянутих речовин є рідинами або газами. Якщо у хвилі стиснення з газу утворюється квазірідина або квазітверда речовина, то відповідною повинна бути й надмолекулярна кластерна будова. Тоді у фронті ударної хвилі для таких речовин відбувається фазовий перехід уїєї кластерної одиниці речовини, навіть якщо за нових умов вона перестане існувати. Така пропорційність властива азеотропним сумішам. За законом Дальтона виходить, що у всьому діапазоні температур із такого розчину випаровується кластер повної будови, а відповідно і конденсується.

Наявність завищеної $t_{пл}$ за даної M визначає наявність багатомолекулярної кластерної будови, що спостерігається, наприклад, у метану у твердому стані (гексамер). Такий кластер може утворюватися в детонаційній ударній хвилі й є нестійкою речовиною, тому може «вистрілювати» однією зі своїх молекул з енергією достатньою для руйнування самої молекули. У дефлаграційній ударній хвилі може утворюватися метан у квазірідкому або навіть квазітвердому стані. У рідкому стані його $t_{кип}$ корелює з будовою димеру, що комірчастих структур не утворює й детонації не виникає. Але за підвищених вихідних тисків швидше створюється можливість

досягнення в ударній хвилі квазітвердого стану за принципом гексамеру, для якого вже можна змодельовати комірчасту структуру.

Таким чином, у фронті полум'я в залежності від тиску (дефлаграційне або детонаційне поширення горіння) можна розглядати наступні фазові перетворення або надмолекулярні перегрупування: об'ємний пероксидний кластер, конденсація горючої речовини у вигляді крапель (у детонаційному фронті полум'я спостерігається утворення алмазоподібних наноструктур [137]), конденсація горючої речовини у вигляді плівки, конденсація пероксидного кластеру у вигляді плівки. Причому для метану є можливим утворення найменших кластерів як димерної, так і гексамерної будови. Для газоподібного стану горючої речовини принциповою різницею утворення вибухонебезпечності, на відміну від вибухових сполук, є необхідність фазового переходу в конденсований стан у вигляді кластерів речовини або її пероксидних кластерів та наявність відповідних умов.

5.3.2 Прогнозування схильності вуглеводнів та їх похідних до самоспалахування та детонації як подібних процесів

Детонація вибухових речовин (ВР) та пароповітряних сумішей вуглеводнів має як спільні, так і відмінні риси. Загальним моментом є необхідність кластеризації, але для ВР вона відбувається за місцем певних функціональних груп, а для вуглеводнів – шляхом агрегації з молекулами кисню повітря у вигляді пероксидних комплексів. Стійкість вуглеводнів до детонації пов'язана з ОН, яке визначають моторним або дослідницьким методом, середнє значення між якими є антидетонаційним коефіцієнтом АКІ. Причому цей показник має кращу лінійну кореляцію з $t_{пл}$, ніж t_{cc} : $AKI = -0,77t_{пл} - 35$ з $R = 0,968$; при цьому найбільші похибки спостерігаються для бутану, гептану та октану, що може свідчити про відмінність будови надмолекулярних структур на момент плавлення та у полум'ї. Тобто $t_{пл}$ виступає як індикатор наявності міжмолекулярної взаємодії у полум'ї. Самоспалахування горючих повітряних сумішей може відбуватися за рахунок їх стиснення, що схоже на ініціювання вибуху ВР ударом. Тобто зовнішнє механічне зусилля може викликати перегрупування надмолекулярної будови.

Врахування кластерної будови можна проводити шляхом моделювання та

розрахунку еквівалентної довжини найменшого кластеру $n_{\text{Секв}}$ за кількістю атомів «С» в найдовшому карбоновому ланцюгу [14, 23] як середнє значення між лінійною та циклічною формою димерів (координаційний коефіцієнт $K = 2$) у співвідношенні 50/50 %, розділ 5.1.3, з урахуванням довжини пероксидної групи «-О-О-» як «1» (для метану додатково враховано суміш димерів та гексамерів $K=6$, для етану – димерів та тримерів $K=3$). Кореляцію залежностей для прогнозованих $n_{\text{Секв}}$ (табл. 5.1) для n -алканів, розрахованих значень $t_{\text{сс}}$ за формулою (5.1) та довідкових значень $t_{\text{сс}}$ [66] наведено на рис. 5.5. Виявилося, що профіль зміни $t_{\text{сс}}$ для n -алканів є близьким до профілю зміни АКІ [139, 218], рис. 5.6. Для розрахунку лінійних кластерів прийнято структури: 1) діапазон «метан–гексан» (крім бутану) – за кількістю атомів «С» і груп «-О-О-»; 2) «бутан–додекан» (крім пентану і гексану) – кластеризація не за кінцевим карбоном; 3) для три- і тетрадекану – кластеризація середнім карбоном обох молекул з урахуванням більш довгого ланцюга; 4) починаючи з пентадекану враховано глобулізацію кінцевих частин молекули (довжину глобули прийнято за «1»).

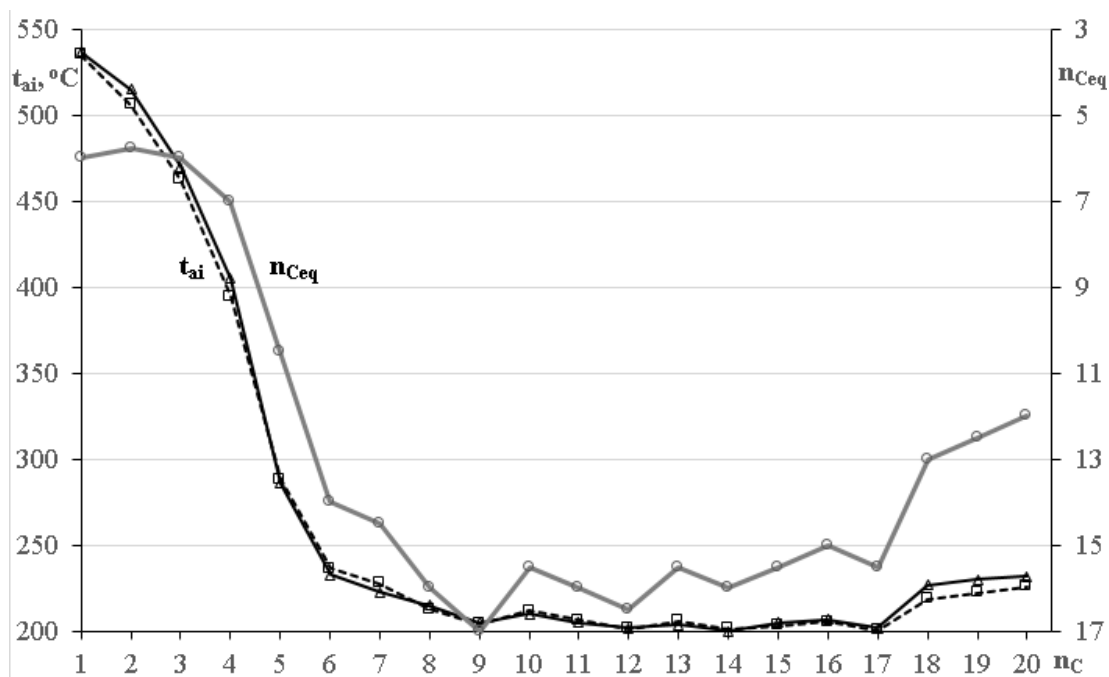


Рис. 5.5. Прогнозована $n_{\text{Секв}}$ пероксидних кластерів та зміна $t_{\text{сс}}$ для n -алканів:

—Δ— [66], ---□— розрахунок (5.1)

Для розрахунку циклічних кластерів прийнято наступні структури: 1) для усіх розглянутих алканів, крім діапазону «пентан–нонан», – за довжиною ланцюга між найбільш віддаленими ланками циклу; 2) для пентану, октану та нонану передбачено

кластеризацію некінцевим карбоном, тому з'являються не задіяні у циклі ланки, між якими й визначається довжина; 3) для гексану та гептану прийнято лінійний димер циклічних димерів, розрахованих за пунктом один (тетрамер).

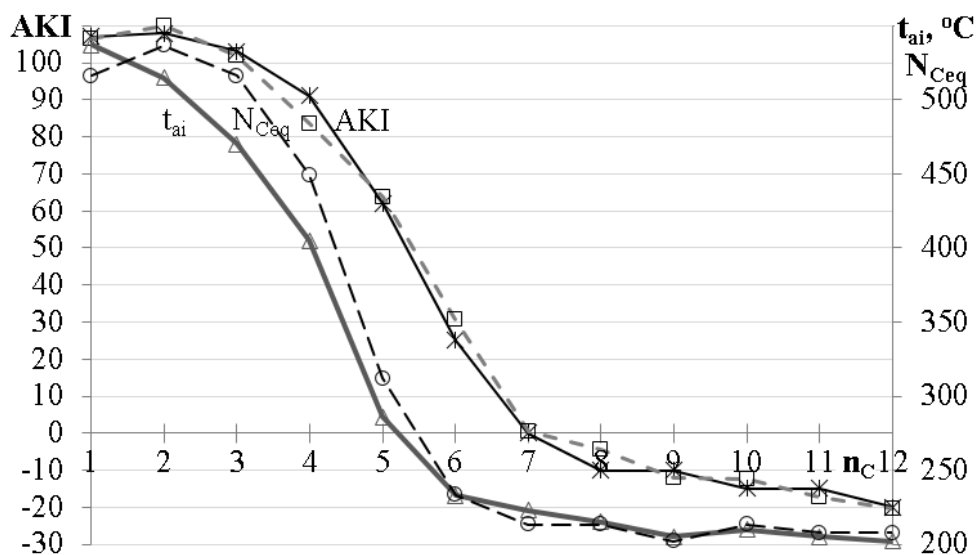


Рис. 5.6. Порівняння t_{cc} [66], показника N_{Ceq} (5.2) та AKI для n -алканів:
* – [139, 218], $\square$ – розрахунок (5.3)

На підставі значення показника n_{Ceq} розроблено показник N_{Ceq} (5.2) – обернена модифікована еквівалентна довжина пероксидного кластеру, що корелює із залежностями для t_{cc} та AKI , рис.5.4. А на підставі залежності для N_{Ceq} розроблено апроксимаційні

$$N_{Ceq} = \left(\frac{6200}{n_{Ceq}} \right)^{0,9}, \quad (5.2)$$

$$AKI = \frac{725}{\beta^{0,1} n_{Ceq}^{0,15}} + 376, \quad (5.3)$$

де β – стехіометричний коефіцієнт реакції горіння, моль·моль⁻¹; n_{Ceq} , N_{Ceq} – лінійна та обернена модифікована еквівалентна довжина пероксидного кластеру.

Моделювання кластерної будови горючих речовин під час ініціювання вибухових процесів дозволило отримати розрахункові залежності для прогнозування таких параметрів вибухонебезпеки n -алканів, як t_{cc} та AKI , формули (5.1) та (5.3). Формула (5.2) модулює графік t_{cc} як N_{Ceq} через параметр n_{Ceq} із $R = 0,986$ та середнім абсолютним

відхиленням 20 °C, рис. 5.6; формула (5.1) описує t_{cc} з $R=0,999$ та відхиленням 4,1 °C для $n_C = 1-20$; опір лише на структуру мономеру не забезпечує такої точності розрахунку. На рис. 5.5 показано, що обрана система визначення $n_{C_{екв}}$ відображає зміни t_{cc} н-алканів, що дозволяє отримати розрахункову залежність, ідентичну довідковим даним [66]. На рис. 5.6 показано, що спочатку була проведена модуляція $N_{C_{екв}}$ для залежності t_{cc} на підставі значень $n_{C_{екв}}$, а далі розроблена апроксимаційна формула розрахунку t_{cc} . Використання коефіцієнта β у формулах (5.1) та (5.3) дозволяє врахувати зростання дифузійних ускладнень для важких молекул у готовій для горіння суміші; аналогічний ефект можна було б отримати у разі врахування молекулярної маси M . Частка зростання цих параметрів у гомологічному ряду алканів змінюється ідентично із $R = 0,999$.

Оскільки зміна $N_{C_{екв}}$ та t_{cc} має близький характер до АКІ ($R=0,97$ та $R=0,95$), це дозволило описати детонаційну активність н-алканів на підставі прогнозованої кластерної будови речовини. Хоча для більш довгих алканів помітна асинхронність коливальності, що може свідчити про часткову різницю механізмів пероксидної кластеризації за процесів детонації та самоспалахування повітряних сумішей н-алканів. Формула (5.3) описує залежність АКІ(n_C) на підставі прийнятих значень $n_{C_{екв}}$ із $R=0,986$ та середнім абсолютним відхиленням «6» одиниць шкали. Але якщо прийняти для н-алканів від пропану до гексану більш короткі (лише циклічні) варіанти пероксидних кластерів, то досягається $R=0,998$ із середнім абсолютним відхиленням «3» одиниці шкали, рис. 5.4. Крім того, для метану та етану у формулі (5.3) коефіцієнт β розраховано з урахуванням наявності кластерів із більшим координаційним числом K , ніж для інших н-алканів, для яких прийнято димерну структуру (для метану застосовано $\beta = 4$, для етану $\beta = 3,875$). Така особливість свідчить про відмінність первинних надмолекулярних пероксидних структур, що виникають за умов самоспалахування або детонації.

5.3.3 Дослідження взаємозв'язку між температурою плавлення та будовою кластеру вибухових речовин

Визначальною причиною похибок під час розрахунку умов самоспалахування речовин є неточність методик визначення еквівалентної довжини молекули $\ell_{екв}$. Але цей параметр лише опосередковано та не цільовим шляхом враховує кластерну будову речовини, яка формується під час ініціювання горіння. Для протікання процесів вибуху

також передбачено кооперативний процес переналаштування надмолекулярної будови вибухової речовини або суміші горючої речовини з окисником, після завершення якого миттєво руйнується кожна молекула вихідної речовини в утвореному суцільному агрегаті з ініціюванням ланцюгових розгалужених радикальних перетворень.

Найбільш чітко кластерна будова речовини проявляється для твердого стану. Розмір та будова відповідного кластеру є визначальними факторами формування властивостей речовини, найважливішою з яких є температура плавлення $t_{пл}$, яку можна розглядати як таку, за якої втрачається у рідині рухливість кластеру даного розміру та молекулярної маси. Раніше у даній роботі було розроблено показник для твердих речовин «легкість плавлення» n_M як функція від еквівалентної довжини кластеру $n_{Секв}$ та його молекулярної маси M [16, 23] $n_M = n_{Секв} \cdot M_{Секв}^{0,2}$, на підставі якого розроблено узагальнену залежність для первинної оцінки $t_{пл}$ вуглеводнів (2.24). Результати розрахунку n_M для деяких ГР та ВР наведено у табл. 5.5.

Найпростішою алкан-похідною ВР є нітрометан. Для метилнітрату, схожої сполуки, доведено наявність міжмолекулярних зв'язків між О та N різних молекул [139], передбачено існування тримеру довжиною 9 ланок, середньою з яких є атом N середньої молекули. У нітрометані каркасоутворюючі атоми розташовані в одній площині, тому розглядають упаковку його молекул у речовині як нашарування протинаправлених дисків [219].

На підставі аналізу фізико-хімічних параметрів нітрометану [220] та близьких за будовою речовин можна проаналізувати витoki вибухонебезпечності ВР як кластерних структур. Для такого аналізу впроваджено показник схильності речовини до детонації; розглянуто варіанти: 1) $K_D = n_M / \mu$ та 2) $K_{D_{Секв}} = n_M / \mu_{Секв}$ (де μ і $\mu_{Секв}$ – молярна маса молекули, а також базису мономера кластера без урахування бокових ланцюгів, наприклад, $-NO_2$), табл. 5.5. Кращим варіантом виявився розрахунок $\mu_{Секв}$ базису кластеру без бокових ланцюгів. Схема розрахунку є наступною: $t_{пл} \rightarrow n_M \rightarrow n_{Секв} \rightarrow K_{кл} \rightarrow n_{Секв} \rightarrow l_{Секв} \rightarrow \mu_{Секв} \rightarrow K_D$. Оскільки показник «легкості плавлення» теж побудовано з урахуванням молярної маси, але усього кластеру, то показник K_D містить коефіцієнт надлишковості молярної маси кластеру відносно базису мономера.

Табл. 5.5. Властивості досліджуваних речовин та показник їх вибухонебезпечності

Речовина, агрегатний стан	Хімічна формула, базис кластеру	μ	$t_{пл}, ^\circ C$	n_M	K_D	$n_{секв}$	K	Характеристика вибухової речовини* [198]
Нітрометан, рідина	CH ₃ NO ₂ 1) CNO 2) CN 3) C	61 45 29 15	-28,6	64,07	1,05 1,43 2,21 4,27	 18 18 16	 6 9 16	нечутлива ВР, показники є близькими до ТНТ, V _D до 6500 м/с, КІ -39,3 %, ПГ 1059 л/кг
Метилнітрит, газ	CH ₃ NO ₂ 1) CONO 2) CON 3) CO 4) C	61 61 45 31 15	-16	73,56	1,19 1,19 1,61 2,34 4,84	 24 21 20 18	 6 7 10 18	термочутлива ВР
Метилнітрат, рідина	CH ₃ NO ₃ 1) CONO 2) CON 3) CO 4) C 5) CONONONOC	77 61 45 31 15 45	-82,5	37,77	0,49 0,62 0,84 1,22 2,52 0,84	 12 12 12 10 11	 3 4 6 10 6	потужна ВР, дуже чутлива 0,2 Н·м, на тертя 353 Н, бризантність як у нітрогліцерину, V _D до 6300 м/с, ПГ 873 л/кг, КІ -10,4 %
Тринітрометан, легкоплавка тверда речовина	CH(NO ₂) ₃ 1) ONCNO 2) NCN 3) C	151 72 40 13	26,4	110,03	0,73 1,53 2,75 8,46	 30 27 22	 6 9 22	ВР чутлива до удару, швидкого нагріву, КІ +37,1 %
Тетранітрометан рідина	C(NO ₂) ₄ 1) ONCNO 2) NCN 3) C	196 72 60 12	14,2	97,61	0,5 1,36 1,63 8,13	 25 24 19	 5 8 19	слабка ВР, нечутлива, V _D до 6360 м/с, ПГ 685 л/кг, КІ +49 %
Тетранітрат пентаеритриту, тверда речовина	C(CH ₂) ₄ (ONO ₂) ₄ 1) ONOCCCONO 2) NOCCCON 3) OCCCO 4) CCC	316 132 100 72 40	141,3	340	1,08 2,58 3,4 4,72 8,5	 72 70 65 60	 8 10 13 20	потужна бризантна ВР (130 % від ТНТ), чутлива 3 Н·м, на тертя – 45 Н, V _D до 8500 м/с, ПГ 780 л/кг, КІ -10,1 %
Тетранітрат еритриту, тверда речовина	H ₂ (CHNO ₂) ₄ 1) ONOCCCONO 2) NOCCCON 3) OCCCO 4) CCCC	302 120 88 62 54	61,3	155	0,51 1,29 1,76 2,5 2,87	 40 40 36 32	 4 5 6 8	потужна ВР, чутлива до удару 2 Н·м, на тертя, V _D до 8100 м/с, ПГ 704 л/кг, КІ -5,3 %
Піроксилін (нітроцелюлоза) тв. реч-на	C ₆ H ₇ O ₂ (ONO ₂) ₃	297	160-200	408-596	1,37-2,01	104	26	Потужна ВР, у 10 разів прискорює знос стволів, ПГ 871 л/кг, 3 Н·м, на тертя з 353 Н, КІ -28,7 %
Метан (газ) стан «рідина» «тв.реч-на»	CH ₄	16 32 96	-183	14,15	0,88 0,44 0,15	 2 6	 2 6	КМПП: 5–15 %; ДМ: 10–15 % (33 % від КМПП)
Пропан (газ) стан «рідина» або «тв.реч-на»	C ₃ H ₈	44 88	-188	13,47	0,31 0,15	 6	 2	КМПП: 2,2–9,5 %; ДМ: 2,5–8,5% (82 % від КМПП)
Диметилпероксид газ	C ₂ H ₆ O ₂ базис «CO»	62	-100 -50**	31,81 51,97	1,03 1,68	10 16	5 8	Дуже чутлива ВР

* – для чистих вибухових речовин (ВР) без домішок; КІ – кисневий індекс; ПГ – утворення продуктів горіння; ТНТ – тринітротолуол; ДМ – детонаційні межі; V_D – швидкість детонації;

** – диметилпероксид вибухає за кристалізації, тому задалися умовною (очікуваною) $t_{пл}$.

Для аналізу прийнято, якщо $K_D > 1$ – речовина має вибухові властивості, а для $K_D < 1$ – не має. Розраховані значення K_D та довідкові дані щодо показників ВР [198] наведено у табл. 5.5. Базис кластеру прийнято зі спиранням на карбоновий ланцюг молекули, як і для кластерів алканів та їх похідних [16, 23, 40], розділ 2.2. Аналіз результатів розрахунку для метилнітрату показує, що базисом кластеру має бути частина молекули довжиною «2». Якщо нітрогрупа не входить до ланцюга кластеризації, то можна прийняти, що, як і для алканів, кластеризація відбувається по ланцюгу карбонів або базису C-O, а нітрогрупи стають боковими. У рідкому метилнітраті виявлено міжмолекулярні зв'язки N-O та запропоновано будову тримеру [139]; проте розроблена модель розрахунку не дозволила отримати збіжність розрахунків для $t_{пл}$ за такої будови. Для того, щоб з означеною будовою вийти на довідкову $t_{пл}$, за обраною методикою розрахунку довелося збільшити кластер до гексамеру. До того ж, вказана робота досліджує рідкий стан, у той час як поточне дослідження спирається на параметр $t_{пл}$. Твердий стан може мати інші надмолекулярні структури та міжмолекулярні зв'язки. Тому, з огляду на дане дослідження, є можливість базису кластеру як N-O. Для моделювання кластерів прийнято лінійну регулярну будову, аналогічну полімерам.

Якщо розглядати полімери як стійкі кластери, то мономер є такою ж базовою характеристикою як молекула. Тоді можна оцінити вибухові властивості нітроцелюлози з опором на мономер. В залежності від прийнятої молекулярної маси усього полімеру та відомого діапазону $t_{пл}$ нітроцелюлози, проведені розрахунки дали K_D суттєво більші за «1», що свідчить про потужність даної вибухівки.

Порівняння показника K_D , розрахованого для обраних речовин, зі швидкістю детонації (для наявних довідкових даних [198]) дозволяє зробити висновок про існування певної кореляції: більшому K_D відповідає більша швидкість детонації, речовини з $K_D < 1$ не здатні до детонації за умови ініціювання шляхом удару, тертя або іншого ініціювання (між K_D та чутливістю ВР поки кореляції не виявлено). До такого виду ініціювання детонації не здатні такі речовини як метан та пропан, але вони здатні до детонації у довгих трубах, де послідовно реалізується декілька стадій прискорення полум'я та виникають умови надвисокого тиску, що змінює певні властивості даних речовин у зоні стиснення фронту полум'я.

5.3.4 Використання розробленого показника схильності до детонації

Для детонаційної ударної хвилі газоповітряних сумішей відзначають такі явища, як поперечні хвилі, а також утворення сажі або наноалмазних структур. Тобто не відбувається повного згоряння. Таке явище можна пояснити тим, що утворення насиченої пероксидної структури з деякої групи молекул (за певних умов – конденсованої структури) робить сусідні шари горючої повітряної суміші збагаченими горючою речовиною та збідненими на кисень, що й визначає як неповне згоряння, так і поперечні ударні хвилі (внаслідок нерівномірності інтенсивності згоряння та тиску в площині фронту полум'я).

Можна перевірити роботу показника схильності до детонації K_D для моделювання вибухонебезпечних властивостей горючих та вибухових речовин. Більшість ВР за стандартних умов знаходяться у твердому стані та здатні до хімічних перетворень без кисню повітря. Для них деякі функціональні групи та хімічні зв'язки виконують роль аналогічно до кисню у створенні нестабільних надмолекулярних пероксидних структур. Так, у рідкому метилнітраті виявлено зв'язки N-O між атомами різних молекул [139]; авторами передбачено існування тримеру, де серединою є атом N середньої молекули. Але цей кластер передбачено нерегулярної будови, що є мало ймовірним, до того ж дослідження стосувалося рідкого стану. У той же час, багато вибухових речовин є твердими, а рідкі під час кристалізації вибухають, такі як диметилпероксид. Показниками, пов'язаними з детонаційними властивостями, для горючих рідин є різні варіанти октанового числа (АКІ – як усереднене значення), для ВР – швидкість детонації V_D .

Одним із найважливіших показників конденсованого стану речовин є $t_{пл}$. Для речовин, які сублімують без плавлення, прийнято $t_{пл} = t_{кип}$; для тих, які розкладаються та газифікуються без плавлення, таку температуру прийнято за температуру руйнування над- та макромолекулярної будови; відмінності в організації надмолекулярної будови впливають на $t_{пл}$ речовини. Існує залежність зростання $t_{пл}$ від M кластеру, який виявляється окремим для металів та полімерів [16, 40], рис. 2.7. Для врахування впливу на $t_{пл}$ чергування будови кластерів n -алканів у гомологічному ряду раніше було розроблено показник «легкість плавлення» [16], розділ 2.2.4: $n_M = n_{Секв} M_{екв}^{0,2}$. З урахуванням еквівалентної довжини кластеру вуглеводнів отримано узагальнену залежність для $t_{пл}$ (2.24). Формула працює для діапазону n_C до 20 та показника n_M до

180, але за умови екстраполяції надає завищені значення $t_{пл}$.

На основі показника «легкість плавлення» p_M розроблено показник схильності до детонації $K_D = p_M/\mu_{екв}$ ($\mu_{екв}$ – молекулярна маса базису кластера без урахування маси бокових ланцюгів). Розглянуто 4 способи розрахунку $\mu_{екв}$: 1) мономерного стану; 2) без урахування бокових ланцюгів кластерів; 3) з урахуванням бокових ланцюгів; 4) з урахуванням пероксидних проміжних груп за методикою, описаною вище; кращим варіантом виявився №2. Результати розрахунку K_D , найменша похибка ітераційного наближення, коефіцієнт кластеризації, який це забезпечує, наведено у табл. 5.6.

Таблиця 5.6. Параметри прогнозування вибухонебезпеки речовин

№ реч.	Назва	Базис кластеру	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$ [198]	$\mu_{екв}$	p_M	K_D	$p_{Секв}$	K	Похибка ітерації, %
1.	нітрометан	CNO	-28,6	45	64,1	1,43	18	6	8,6
2.	метилнітрит	CON	-16	45	72,6	1,61	21	7	2,8
3.	метилнітрат	NO	-82,5	30	37,8	1,26	12	6	8,4
4.	нітроетан	CCNO	-90	59	35,1	0,59	12	3	1,03
5.	тринітрометан	ONCNO	26,4	73	110,0	1,51	30	6	6,4
6.	тетранітрометан	ONCNO	14,2	72	97,6	1,36	25	5	1,6
7.	тетранітроеритрит	ONOCC	61,3	73	155,0	2,12	35	7	4,4
8.	тетранітропентаеритрит	ONOCCCONO	141,3	132	340,0	2,58	72	8	1,5
9.	гексанітроетан	ONOCCCONO	17*	84	100,3	1,19	24	3	6,8
10.	бензен	CCCCC	-45*	65	54,6	0,84	15	3	0,03
11.	нітробензен	CCCCCNO	5,7	94	89,8	0,96	28	4	7,7
12.	динітробензен	ONCCCCCNO	90	123	205,4	1,67	54	6	4,8
13.	м-нітротолуен	CCCCCNO	16	110	99,3	0,90	28	4	0,52
14.	динітротолуен	ONCCCCCNO	54	93	168,8	1,55	36	4	6,8
15.	тринітротолуол	ONCCCCNO	80,7	97	186,4	1,92	42	6	4,6
16.	1,3,5-тринітробензен	ONCCCCCNO	122	122	281,3	2,33	63	7	4,4
17.	диметилпероксид	CO	-50*	31	52,0	1,68	16	8	0,53

* – для гексанітроетану взято не $t_{пл} = 147 ^\circ\text{C}$, а transition temperature $t_{tr} = 17 ^\circ\text{C}$; для бензену – не $t_{пл} (5,5 ^\circ\text{C})$, а «-45 $^\circ\text{C}$ », за якої $P_{пл} = 0,1 \text{ кПа}$; диметилпероксид за кристалізації вибухає.

У таблиці показано варіанти розрахунків, які надавали кореляцію показника K_D зі швидкістю детонації, а також значення M базису кластеру, які враховують гідроген за його наявності на каркасних атомах. Ітераційні розрахунки здійснюються за формулою для показника легкості плавлення $p_M = p_{Секв} M_{екв}^{0,2}$, який попередньо визначається з формули (2.24) шляхом зворотного розрахунку на підставі відомого значення $t_{пл}$. За обраним коефіцієнтом кластеризації, відповідно до обраної схеми базису кластера, визначається його M , що дозволяє визначити еквівалентну довжину кластеру за формулою для показника «легкість плавлення», яку порівнюють із тією,

яка відповідає обраному коефіцієнту кластеризації. Коефіцієнт кластеризації, який дає найменшу похибку для визначення у такий спосіб довжини кластеру, обирається як властивий для даної речовини, а відповідна еквівалентна довжина кластеру приймається для розрахунку показника схильності до детонації K_D .

Аналіз гомологічного ряду н-аланів показав, що K_D має кореляцію з АКІ. Результати розрахунку показано на рис. 5.7, графік наведено в оберненому вигляді для можливості візуального порівняння з АКІ (рис. 5.6). Залежність «1» (мономерний стан) надає кореляцію $R = 0,3$ з АКІ та завищену схильність до детонації для метану, але відомо, що таке явище є властивим підвищеним тискам; «2» (чергування будови кластерів н-алканів у гомологічному ряду) має кореляцію з АКІ $R = 0,92$; для кластерів однакової лінійної будови (варіант «3») кореляція є меншою $R = 0,86$; «4» (пероксидні кластери н-алканів періодичної будови) має $R = 0,76$ з АКІ. Тобто для н-алканів показник K_D отримав найбільшу кореляцію з АКІ за врахування μ базису кластеру без маси бокових ланцюгів відносно лінійної будови кластеру, що було прийнято для моделювання $t_{пл}$.

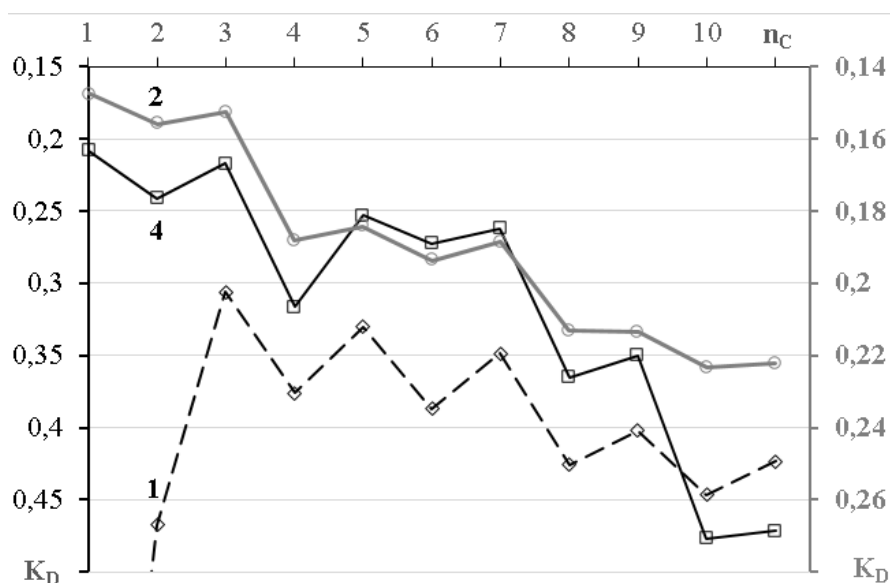


Рис. 5.7. Зміна показника K_D н-алканів для різних схем розрахунку:
графіки «1» та «4» – за шкалою «0,15–0,5», графік «2» – за шкалою «0,14–0,28»

За свідченням роботи [139] у кластероутворенні метилнітрату бере участь каркасний атом N. Тому приймаємо, що сполучення з атомом N іншої молекули відбувається через кисень власної молекули, тоді зв'язок $N=O$ (делокалізована електронна пара розподілена між атомами O-N-O нітрогрупи молекули) буде вико-

нувати функцію базису димеру, а інший кисень та уся група CH_3O будуть слугувати боковими ланцюгами. Відповідний принцип кластеризації: $-\text{N}=\text{O}=\text{N}-$. Така надмолекулярна група виконує роль, аналогічну пероксидній групі. Тоді для апробації методики проаналізовано типові та схожі на метилнітрат ВР, а також запропоновано базиси для утворення надмолекулярних структур, табл. 5.6.

Показник K_D випробувано для прогнозування схильності ВР до детонації. На рис. 5.8 показано довідкові [198] та розраховані на підставі показника K_D для деяких ВР значення швидкості детонації V_D . Загальна достовірність апроксимації виявилась слабкою $R^2 = 0,78$, але якщо розглянути окремо алкан-похідні та ароматичні ВР, то відповідні розрахункові залежності забезпечують $R^2 = 0,95$: для алкан-похідних – $V_D = 1562,1 \cdot \ln(1 + (K_D - 1) \cdot 100) + 671,25$, м/с; для ароматичних сполук – $V_D = 1750,5 \ln(1 + (K_D - 1) \cdot 100) - 1198$, м/с. Похибка даної апроксимації може визначатися ймовірною наявністю іншого базису кластеру, ніж прийнято у табл. 5.6, відмінністю $t_{\text{пл}}$ від $t_{\text{тр}}$, показником p_M для деяких речовин більше за 180, а також тим, що та ж сама ВР за різної густини та дисперсності має різні показники детонації.

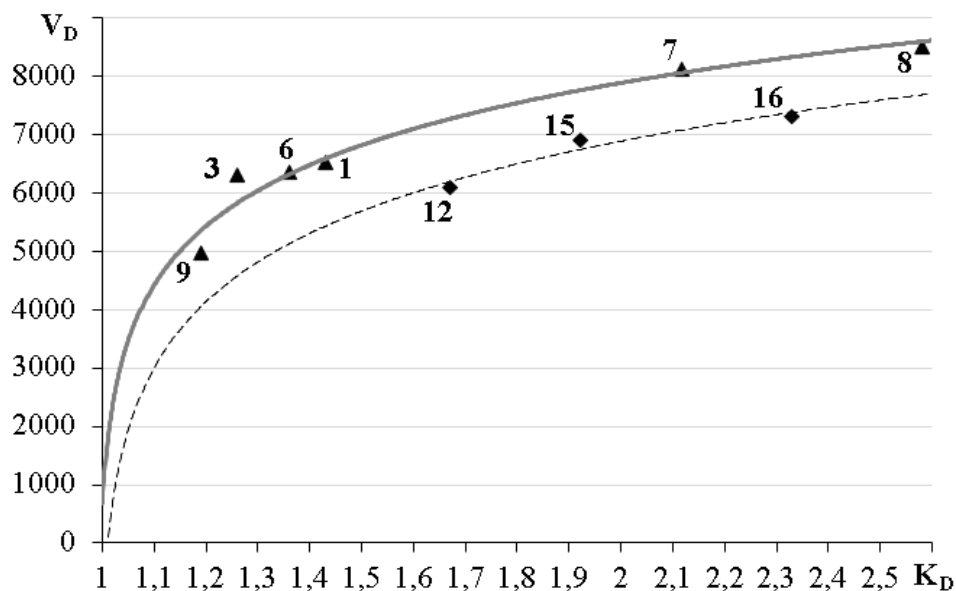


Рис. 5.8. Взаємозв'язок показника K_D та швидкості детонації V_D [198] вибухових речовин (табл. 5.5): ▲ – алкан-похідні, ♦ – ароматичні

Таким чином, розроблена модель на підставі $t_{\text{пл}}$ та M дозволяє прогнозувати еквівалентну довжину кластеру та ступінь кластеризації. У ВР на формування нестійкості кластерів працюють різні функціональні групи молекули [221]. Так, для

метилнітрату базисом кластеру прийнято частину молекули довжиною «2». Можна запропонувати, що кластеризація, як і для алканпохідних [139], відбувається по ланцюгу карбонів або базису C-O, тоді нітрогрупи стають боковими.

Розроблений показник вибухонебезпечності K_D можна розраховувати двома шляхами: 1) по відношенню до M молекули; 2) по відношенню до M базису кластеру як довжиноутворюючої частини молекули. Маленьке значення показника «1» за великого значення показника «2» частково свідчить про чутливість вибухової речовини; показник «2» відбиває вибухову силу речовини (швидкість детонації). Для даного дослідження більш цікавим виявилось співвідношення «2», але здатність повітряних горючих сумішей до детонації воно не відбиває (для алканів воно можливо має зв'язок зі схильністю до детонації у стиснутому квазітвердому стані). Співвідношення «1» не відокремлює горючі та вибухові речовини.

Завищену $t_{пл}$ метану (відносно етану та пропану) можна пояснити, якщо врахувати довжину та молекулярну масу кластеру у вигляді гексамеру. Базис молекули нам потрібний як довжиноутворююча властивість речовини (на цьому етапі не важливо, з яких атомів він складається), а також при розрахунку K_D , де враховується еквівалентна молекулярна маса базису, що вже потребує точного знання його елементного складу. Відзначимо, що для різних варіантів будови кластеру BP отримано близькі значення його еквівалентної довжини (табл. 5.5). У процесі розробки залежності $t_{пл}$ від будови речовини встановлено, що бокові ланцюги у лінійній структурі кластеру слабо впливають на даний параметр [15, 16], тому й під час визначення K_D проведено розрахунки як для молекулярної маси речовини, так і для еквівалентної молекулярної маси без урахування бокових ланцюгів. Розроблена модель на підставі лише $t_{пл}$ та M дозволяє прогнозувати еквівалентну довжину кластеру, а з нею і ступінь кластеризації K (яка для більш імовірних базисів виявилася для більшості речовин у межах 6–9, виділено у табл. 5.5 жирним шрифтом та наведено у табл. 5.6). Необхідно відмітити, що K_D розраховувався для кластерів лінійної будови. У той же час, за циклізації вибухових кластерів іноді кінцеві групи лінійних кластерів можуть стати боковими, що збільшить K_D .

Можливість урахування наявності кластерів на етапі розрахунків виникнення горіння опосередковано підтверджує їх існування. Тобто вибухопожежонебезпечні

властивості горючих речовин у всіх агрегатних станах пов'язані з їх властивостями у твердому стані. Для газів та рідин це пояснюється тим, що пероксидна кластеризація їх молекул у полум'ї відбувається схожим шляхом до їх кластеризації у твердий стан за $t_{пл}$. Це передбачає утворення надмолекулярних полімероподібних структур, яким легше сконденсуватися за збільшеного тиску у фронті полум'я. Така модель пояснює осциляційність параметрів вибухопожежної небезпеки, які розглянуто на прикладі ряду алканів. Для аналізу цієї небезпеки запропоновано використовувати параметри «еквівалентна довжина кластеру» (як для розрахунку температури самоспалахування [55, 82]) та «легкість плавлення». Наведена модель дозволяє також пояснити аномалії у схильності метану до детонації за різних тисків, а також осциляційність швидкості фронту детонаційної хвилі (як пошировість утворення кластерів).

Вдосконалення потребує показник n_M , оскільки не дозволяє точно визначити координаційне число. Дослідження були проведені на підставі аналізу гомологічних рядів вуглеводнів із $n_C < 15$ та $n_M < 180$, тому розрахунки за означеними методиками для речовин, основою яких є молекули з більшою кількістю атомів карбону, є екстраполяцією, оскільки розроблена логарифмічна залежність для $t_{пл}$ [16] починає давати завищені значення. Крім того, схема добору базисів кластерів із визначенням відповідного показника K_D та коефіцієнта кластеризації на даний момент має умовний характер. Також поки не розроблено методику врахування властивостей речовин ізомерної будови для розрахунку показника K_D .

Таким чином, встановлено наявність надмолекулярних структур під час ініціювання самоспалахування горючої повітряної суміші на підставі коливальності зміни t_{cc} у гомологічному ряду n -алканів, що спостерігається і для $t_{пл}$, на відміну від $t_{кип}$. На підставі моделювання еквівалентних довжин пероксидних кластерів створено методики розрахунку таких параметрів вибухопожежної небезпеки n -алканів, як t_{cc} , АКІ, нижня та верхня КМПП, нижня та верхня детонаційні межі, стехіометрична концентрація реакції горіння, верхня межа холодного полум'я. Розроблено показник схильності до детонації K_D на підставі значень $t_{пл}$ та моделювання кластерів; цей показник корелює з АКІ n -алканів та швидкістю детонації ВР. Формула (5.1) описує t_{cc} на підставі еквівалентної довжини кластеру $n_{Секв}$ та стехіометричного коефіцієнта

реакції горіння з $R=0,999$ та середнім абсолютним відхиленням $4,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Показано близький характер t_{cc} до АКІ з $R=0,95$. Формула (5.3) описує залежність АКІ($n_{\text{секв}}$) з $R=0,998$ та середнім абсолютним відхиленням 3 одиниці шкали. Показник K_D корелює з АКІ н-алканів із $R=0,92$, а також зі швидкістю детонації – з $R=0,97$.

Встановлено, що для газоподібного стану алканів принциповою різницею утворення вибухонебезпечності відносно вибухових сполук є необхідність фазового переходу в конденсований стан у вигляді кластерів речовини або її пероксидних проміжних структур за збільшеного тиску у фронті полум'я. Дані висновки отримано на підставі аналізу особливостей зміни показників пожежної небезпеки у гомологічному ряду алканів: осциляційність, що властиво твердим речовинам внаслідок явища «парності-непарності» за утворення кластерів, зміна ширини областей ВНК у повітрі та кисні, а також умов детонації. Так, діапазон КМПП для метану в кисні відносно повітря розширюється у 5,6 разу проти 7,2 для пропану, звуження ДМ відносно КМПП для метану відбувається з коефіцієнтом 0,5, а для пропану – 0,82. Тобто за стандартного атмосферного тиску пропан має більшу схильність до детонації, що можна пояснити важчими умовами переходу метану в рідкий конденсований стан, тобто надмолекулярні будови залишаються димерними. За більшого атмосферного тиску пропан має вже меншу схильність до детонації, що можна пояснити можливістю переходу в твердий конденсований стан, де метану властива будова гексамеру.

Встановлено, що вибухонебезпечні властивості горючих речовин у всіх агрегатних станах пов'язані з їх властивостями у твердому стані. Тому зі спиранням на параметр «легкість плавлення» розроблено методику розрахунку показника вибухонебезпечності K_D . Розрахунок параметра «легкість плавлення», у свою чергу, спирається на значення очікуваної еквівалентної довжини найменшої надмолекулярної будови у вигляді кластеру та молярної маси. Встановлено на підставі розрахунку показника вибухонебезпечності для найпростішої вуглеводневої вибухової речовини – нітрометану та сполук, схожих на нього, у тому числі й метану, зі спиранням на значення молекулярної маси базису кластеру, що у вибухових сполук $K_D > 1$, а у просто горючих $K_D < 1$. При цьому показник K_D є пропорційним до значення швидкості детонації вибухових речовин.

5.4 Моделювання властивостей пероксидних кластерів вуглеводнів у полум'ї

5.4.1 Оцінка температур фазових переходів очікуваних пероксидних кластерів вуглеводнів у полум'ї

За певного стиснення холодної горючої суміші швидким фронтом полум'я та емісією швидких молекул із високотемпературної зони пероксидна кластеризація з наступною конденсацією може відбуватись раніше, ніж станеться критичний прогрів зони стиснення перед фронтом полум'я. Поширені теорії детонації газових сумішей говорять про таке швидке стиснення, яке нагріває суміш до запалювання [55, 82]. Але такий підхід не завжди дозволяє описати відомі випадки вибухів із досягненням детонаційного режиму згоряння [207]. Конденсаційна модель з утворенням пероксидних кластерів спрощує вимоги для досягнення детонації. Існують дані щодо прискорення та полегшення ініціювання детонації за рахунок запалювання подвійним іскровим розрядом синхронної дії [215]. Таку можливість можна пояснити тим, що при цьому моделюється елемент детонаційної хвилі, де виникають конденсаційні неоднорідності з локальними місцями надлишку та нестачі ГР. Відповідно таке ініціювання горіння, крім основної ударної хвилі, відразу формує й поперечні. Іншим варіантом двоіскрового запалювання є послідовне накладання коронного та дугового розрядів, де роль коронного розряду бачать у створенні неоднорідності середовища та попередньому збудженні молекул [132], що може бути фактором створення дискретності конденсаційного середовища. Таку саме неоднорідність має аерозоль, який відзначається більшою вибухонебезпечністю, ніж газо-повітряні суміші.

За тиску продуктів горіння у фронті полум'я температури фазових переходів тяж збільшуються, а t_{cc} – зменшуються. За умови перевищення $t_{кип}$ над t_{cc} – є можливість конденсації горючої речовини у наноаерозоль раніше, ніж станеться самоспалахування. За рівнянням Антуана [65] для н-гексану C_6H_{14} за зростання тиску від 100 до 1000 кПа $t_{кип}$ збільшується з 68 °C до 167 °C (близько до н-нонану C_9H_{20} за стандартних умов). Тобто за тисків у підготовчій зоні фронту полум'я може початися конденсація горючої речовини. Але цей процес легше відбудеться для більш довгих н-алканів. Утворення квазітвердого стану за механізмом стиснення у фронті полум'я можна вважати недосяжним. Орієнтуючись на н-нонан, можна очікувати для н-гексану за зазначеної

зміни тисків зростання $t_{пл}$ з «-95,3 °C» до «-50 °C». Але ці оцінки не враховують можливого утворення пероксидних кластерів ГР у підготовчій зоні фронту полум'я.

Оцінка характерних температур конденсованого стану продуктів пероксидної кластеризації базується на визначенні розміру кластеру: найменшою структурною одиницею прийнято димер пероксидного димеру, який містить 4 молекули вуглеводню та 2 пероксидні групи [26]. Якщо довжину пероксидної групи вважати за «1», то довжина конденсованого кластеру н-гексану буде $n_{Секв} = 26$, що відповідає димеру н-тридекану, який має $t_{пл} = -5,4$ °C та $t_{кип} = 235$ °C, табл. 5.7. Схема кластеру з лінійним пероксидним димером за попереднім аналізом реалізується для верхньої межі холодного полум'я.

Таблиця 5.7. Довідкові характерні температури н-алканів та розраховані для їх кластерів

н-алкани	n_c	$t_{пл}, ^\circ C$	$t_{кип}, ^\circ C$	$t_{сс}, ^\circ C$	Модель №2 * (димер)		Модель №3* (тетрамер)	
					$t_{пл}, ^\circ C$	$t_{кип}, ^\circ C$	$t_{пл}, ^\circ C$	$t_{кип}, ^\circ C$
метан	1	-182,5	-161,5	537	-171(-16)**	-49(106)	-49	73
етан	2	-183,3	-88,6	515	-112(-53)	21(79)	-2	130
пропан	3	-187,7	-42,1	470	-72	71	31	174
бутан	4	-138,4	-0,5	405	-42	111	57	210
пентан	5	-129,7	36,1	286	-18	145	79	242
гексан	6	-95,3	68,7	233	2	176	97	271
гептан	7	-90,6	98,4	223	19	203	113	297
октан	8	-56,8	125,7	215	34	229	127	321
нонан	9	-51,0	150,8	205	48	252	140	344
декан	10	-29,7	174,1	210	60	275	151	366
ундекан	11	-25,6	195,9	205	71	296	162	387
додекан	12	-9,6	216,3	202	81	317	171	407
тридекан	13	-5,5	235,4	204	90	336	180	426
тетрадекан	14	5,9	253,7	200	99	355	188	445
пентадекан	15	9,9	270,6	205	107	374	196	463
гексадекан	16	18,2	286,8	207	114	392	203	481
гептадекан	17	22,0	301,9	202	122	409	210	498
октадекан	18	28,2	316,1	227	128	426	217	515
нонадекан	19	32,1	329,7	230	135	443	223	531
ейкозан	20	36,8	342,7	232	141	459	229	547

* – модель №2 за розділом 5.2.2 – лінійний димер-алкілпероксид; базис моделі №3 – циклічний тетрамер-алкілпероксид;

** – дані розрахунку внаслідок його оціночного характеру округлено до цілого числа; для метану та етану в дужках наведено розрахунок для гексамерної та тримерної будови відповідно.

Для стехіометричної концентрації за моделлю № 19 (розділ 5.2.2) сітчастий алкілпероксид-полімер можна розглянути за його найменшою структурною одиницею як алкілтетрамер. Тоді для н-гексану найменший продукт конденсації пероксидного кластеру буде мати $n_{Секв} = 56$, що відповідає димеру н-октакозану $C_{28}H_{58}$ з $t_{пл} = 61$ °C та

$t_{\text{кип}} = 432 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Точка роси для стехіометричної концентрації вуглеводнів становить близько 80 % від $t_{\text{кип}}$ за розрахунку в «К»; для пероксидних димерів досліджених н-алканів це складе 0–300 $^{\circ}\text{C}$, для тетрамерів – 25–400 $^{\circ}\text{C}$. Такі температури можуть мати місце у підготовчій зоні фронту полум'я, тому конденсаційні та кристалізаційні процеси можливі. Також відмітимо, що для н-гектану $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$ $t_{\text{пл}} = 115 \text{ }^{\circ}\text{C}$, а $t_{\text{кип}} = 720 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Можна провести оцінку очікуваних $t_{\text{пл}}$ пероксидних кластерів н-алканів за різними моделями утворення (розділ 2.4.2) за формулою (2.24) зі спиранням на довжину та молярну масу кластерів. Результати розрахунку для моделі №2 – лінійний димер-алкілпероксид та моделі №3 – циклічний тетрамер алкілпероксид, наведено у табл. 5.7. Відповідні $t_{\text{кип}}$ для речовини даних моделей можна оцінити за наявністю лінійного взаємозв'язку з $t_{\text{пл}}$ [14], розділ 1.4.3: $t_{\text{кип}} = t_{\text{пл}} + 10,343(n_{\text{C}} - 1) + 122$, $^{\circ}\text{C}$, де n_{C} – кількість атомів карбону в молекулі (формула не врахує відмінностей у коливальностях залежностей $t_{\text{кип}}$ та $t_{\text{пл}}$, не працює для метану та етану, але працює для їх пероксидних кластерів).

Під час прогнозування довжин кластерів, що утворюються у стехіометричній горючій суміші за $t_{\text{сс}}$, враховано утворення гексамерів для метану та тримерів для етану, рис. 5.1; тому в табл. 5.7 наведено варіанти для таких розрахунків. Причому в такому разі є кореляція між $t_{\text{пл}}$ очікуваних пероксидних кластерів і АКІ н-алканів [67, 70], яка становить $R = 0,93$, що для таких різномірних показників достатньо непогано.

Можна провести оцінку утворення у полум'ї полімероподібних пероксидних кластерів зі значним координаційним числом. У більшості розрахунків опір здійснювався на димерні структури як найменший кластер, що водночас корелює із системою прогнозування таких структур для умов плавлення за формулою (2.24). У той же час, у розділі 5.2.2 розглянуто можливість урахування полімероподібних структур, а у табл. 5.7 модель №3 описує пероксидний тетрамер як найменший елемент циклічної полімерної структури, тому не зрозуміло, яке координаційне число закладати у розрахунок. Так, якщо для пероксидного кластеру обрати координаційне число 10 з додатковою пероксидною групою на кожному карбоні (за моделлю №3, розділ 5.2.2), то $t_{\text{пл}}$ пероксидних кластерів н-алканів будуть становити у діапазоні метан-ейкозан $t_{\text{пл}} = 65\text{--}363 \text{ }^{\circ}\text{C}$, а $t_{\text{кип}} = 186\text{--}681 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Можливо розглянути й інші надмолекулярні структури, які будуть визначати ще більші $t_{\text{пл}}$ та $t_{\text{кип}}$. Зауважимо, що пропорційно до зростання характерних температур пероксидних

кластерів для гомологічного ряду н-алканів зменшується АКІ [25], розділ 5.3.3. Розроблені моделі фізико-хімічних процесів у полум'ї можуть працювати як одномоментно, так і бути узагальненим описом послідовних процесів.

5.4.2 Оцінка товщини фронту полум'я з використанням теорії конденсації пероксидних кластерів вуглеводнів

Можна оцінити товщину фронту полум'я кінетичного згоряння стехіометричної суміші за вимогою утворення цільної мономолекулярної плівки шляхом конденсації з певного об'єму. Різниця густини рідкого і газоподібного станів становить приблизно у 1000 разів. Тоді мономолекулярна плівка горючої рідини у стані газу утворить близько 1000 шарів молекул, що становить близько 0,001 мм, а згоряння 1 молю метану CH_4 (як на одну ланку алкану) потребує 2 моля кисню O_2 , у повітряній суміші поруч наявні 7,52 моля азоту N_2 . Тобто для утворення з такої газової системи цільної квазірідкої мономолекулярної плівки пероксидних кластерів необхідна товщина газового шару близько 0,01 мм, що збігається з оцінкою товщини фронту полум'я $\delta_{\text{фп}}$.

Найменший радіус сферичного фронту полум'я у разі іскрового запалювання, $1/8$ об'єму якого має такий самий об'єм, як кубічний елемент плоского фронту полум'я зі стороною 0,01 мм, становить 0,0125 мм. Але поверхня цього об'ємного сектору сфери є у 5,4 рази більшою, ніж поверхня плоского елемента фронту полум'я $0,01 \times 0,01$ мм. Тобто наявний об'єм горючої суміші за таких розмірів сфери із прошарку товщиною 0,01 мм не зможе по своїй поверхні утворити суцільну плівку конденсату. Виникає питання: який мінімальний радіус повинна мати сфера, щоб внутрішній прошарок для її $1/8$ мав об'єм як кубик із гранню 0,01 мм, а внутрішнього об'єму вистачало б для утворення на поверхні сфери суцільної плівки. Така умова виконується для сфери радіусом 0,03 мм, тобто $r_{\text{min}} = 3\delta_{\text{фп}}$ (дослідження процесу запалювання оцінюють мінімальний радіус незгасаючої вогненної сфери як $r_{\text{min}} = 3,7\delta_{\text{фп}}$ [55, 82]). Різницю можна пояснити тим, що внутрішня високотемпературна зона у місці дії електричного розряду не бере участі у кластероутворенні, оскільки переходить у стан плазми. Означений плівковий елемент стає спроможним для ініціювання автокаталітичного проростання нестійких надмолекулярних структур пероксидного типу в холодну горючу суміш.

Якщо провести таку оцінку в зворотному порядку, то запалювання електричним

розрядом пов'язують із виникненням сферичного «критичного незгасаючого елементу полум'я», який за тепловою теорією відповідає певному об'єму горючої системи, тепла згоряння якої достатньо для прогріву наступного шару до запалювання [55, 82]. Радіус цієї сфери пов'язують із шириною фронту полум'я як $r_{\min} = 3,7\delta_{\text{пол.}}$. Тоді для ширини фронту полум'я 0,01 мм радіус сфери буде 0,037 мм, довжина кола 0,23 мм, півкола – 0,115 мм, площа круга – 0,0043 мм². Відповідний півсферичний фронт полум'я буде мати об'єм 0,000106 мм³, а фрагмент плоского фронту з габаритами як довжина півкола: $0,115 \cdot 0,115 \cdot 0,01 = 0,00013225$ мм³. Об'єми виявились близькими, але будуть рівними за умови $r_{\min} = 4\delta_{\text{пол.}}$. Тобто формулу щодо розмірів «незгасаючого елементу полум'я» можна вивести із прийнятого раніше припущення щодо конденсації ГР у фронті полум'я. Тоді «критичний незгасаючий елемент полум'я» є умовою забезпечення достатньої кількості молекул для формування цілісної плівки у фронті полум'я. Такі розрахунки підтверджують можливість утворення конденсованої кластерної плівки у фронті полум'я, у тому числі за участю пероксидних структур, а також існування пероксидних меж.

5.4.3 Режими конденсаційних процесів у фронті полум'я

Таким чином, проведені розрахунки показали, що у полум'ї можуть утворюватися пероксидні кластери як продукт асоціації молекул горючої речовини з молекулами кисню. Більш високомолекулярний продукт має більшу здатність до конденсації за умов полум'я. Кластери мають більшу довжину та молярну масу, ніж вихідні молекули, а тому більші значення $t_{\text{пл}}$ та $t_{\text{кип.}}$. У залежності від співвідношення температури, тиску та концентрацій компонентів у підготовчій зоні полум'я змінюються умови для фазових переходів у конденсований стан. За даними табл. 5.7, для моделі №3 (розділ 5.2.2) за відсутності суттєвого прогріву підготовчої зони полум'я конденсація пероксидних кластерів можлива для усіх н-алканів, а перехід до твердого стану можливий вже починаючи із пропану (навіть без урахування підвищення тисків у цій зоні).

За повільного пересування фронту полум'я або дії на горючу суміш джерела запалювання з температурою, меншою за температуру горіння суміші, відбувається її прогрів до $t_{\text{сс}}$, за якої кооперативно відбувається кластеризація з конденсацією у плівку або нанопористу структуру. Процес самоспалахування стехіометричної концентрації н-алканів у повітрі у даній роботі раніше було змодельовано [25] на підставі двох

складових: моделювання довжини пероксидних кластерів, рис. 5.1, та стехіометричного коефіцієнта реакції горіння, що співпадає з моделлю № 19 пероксидної кластеризації з розділу 5.2.2. Такий підхід умовно враховує просторову будову пероксидного кластеру, що утворюється за умов його конденсації. Процес пероксидної кластеризації активується за t_{cc} (окиснення у повітряній суміші відбувається й за менших температур, але без виникнення суцільного кооперативного процесу кластеризації).

За більш швидкого пересування фронту полум'я або джерела запалювання з температурою, не меншою за температуру горіння цієї суміші, додатково до прогріву холодної суміші шляхом теплопровідності додається стиснення цієї суміші шляхом емісії швидких молекул із високотемпературної зони, що полегшує конденсацію пероксидних кластерів та, як результат, – прискорює поширення фронту полум'я.

Конденсація пероксидних кластерів має супроводжуватися виникненням явища поверхневого натягу. Тоді наноплівка за певних умов може дробитися на нанокраплі з чергуванням збагачених та збіднених областей у фронті полум'я. Це може пояснити утворення у детонаційній хвилі поперечних ударних хвиль, а також утворення наноалмазних структур, якщо утворений пероксидний кластер надає збагачене співвідношення між горючою речовиною та киснем. Розкладання пероксидних кластерів у конденсованому стані може ініціюватися за рахунок процесів фотодисоціації під дією випромінювання фронту полум'я.

Межа зон горіння та підготовчих процесів у фронті полум'я, з точки зору теплової теорії, проходить там, де температура холодної горючої суміші зростає до t_{cc} . З точки зору теорії конденсації за цієї температури ініціюється кластеризація за пероксидним механізмом. Тоді складовою пояснення меншої t_{cc} довгих молекул (кластерів) є більш прості умови для фазових переходів у фронті полум'я.

Виникає аналогія і з формуванням кристалів: процес зародження потребує більше енергії, ніж зростання [222]. Надалі процес відбувається автокаталітично зі швидкістю, пропорційною до збільшення площі поверхні. Такий опис підходить і для ініціювання горіння. Тоді поширення фронту полум'я від крапкового джерела запалювання відбувається за принципом проростання у простір кластерної структури. Ця структура відразу руйнується у зоні горіння за вільнорадикальними механізмами. На відміну від

процесу горіння, процес самопоширюваного високотемпературного синтезу [223] не супроводжується розкладанням структур, які утворюються.

Прийнято наступні режими кластеризації з конденсацією під час ініціювання або розвитку горіння повітряних систем *n*-алканів: 1) об'ємна одночасна – усієї суміші за критичної температури t_{cc} у вигляді нанопористої структури із квазірідкими стінками (як самоспалахування; або за критичного тиску з великою швидкістю зростання); 2) у тонкому шарі фронту полум'я за критичної температури t_{cc} у вигляді плівки (повільне дефлаграційне горіння або запалювання нагрітим тілом); 3) у тонкому шарі фронту полум'я за підвищеного тиску та зменшеної критичної температури t_{cc} як плівки (швидке дефлаграційне горіння або запалювання електричною іскрою); 4) у тонкому шарі зони швидкого стиснення за зменшеної критичної температури t_{cc} як шару з нанокрапель (детонаційне поширення горіння); 5) у хвилі швидкого стиснення у плівку, по поверхні якої відбувається пероксидна кластеризація з утворенням бімолекулярного шару.

Процес кооперативної пероксидної кластеризації ініціює миттєве самоприскорення хімічної реакції, що має місце під час досягнення умови самоспалахування, оскільки кластеризація супроводжується виділенням тепла, що відомо на прикладі хемосорбції кисню по поверхні мікропор вугілля з утворенням пероксидних комплексів [55]). Можливо, що у процесі ініціювання розкладання пероксидних комплексів беруть участь сили поверхневого натягу квазірідкого стану кластеру, тоді стає зрозумілим використання параметра поверхневого натягу Γ у методиці розрахунку t_{cc} [109].

Таким чином, визначено пропорції між молекулами *n*-алканів та киснем повітря для утворення пероксидних кластерів, що дозволило описати КМПП, детонаційні межі, стехіометричну концентрацію та верхню межу холодного полум'я. Оцінка $t_{пл}$ прогнозованих пероксидних полімероподібних кластерів *n*-алканів із $K_{кл} = 10$ для діапазону до ейкозану становить 65–363 °С, а для $t_{кип}$ – 186–681 °С. Означені умови можуть реалізуватися у фронті полум'я, що підтверджується наявністю кореляції $t_{пл}$ кластерів із АКІ *n*-алканів. Встановлено, що суцільна плівка конденсату пероксидного кластеру за іскрового ініціювання горіння може утворитися зі сфери радіусом $r_{min}=3\delta_{фп}$, що близько до відомої оцінки радіуса незгасаючої сфери $r_{min}=3,7\delta_{фп}$. Тобто теорія конденсаційних процесів у полум'ї дозволяє описувати виникнення і розвиток горіння.

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 5

1. Існує подібність між залежностями для температур самоспалахування та плавлення у гомологічних рядах *n*-алканів: аномальні значення для метану та етану та експоненційність залежності. Взаємозв'язок запалювання повітряної горючої системи з параметрами конденсованого стану речовини можна пояснити утворенням пероксидних кластерів за спорідненими механізмами до організації надмолекулярної будови твердих речовин. Виникає «квантування» властивостей процесу горіння відповідно до ступінчастої зміни довжин кластерів у гомологічному ряду вуглеводнів та до пероксидних співвідношень. Показано, що різні види ініціювання або поширення горіння повинні мати різні принципи виникнення та організації надмолекулярних структур. Вплив температури та тиску на процес запалювання прийнято як фактори зміни балансу внутрішньо- та міжмолекулярних відстаней.

2. Еквівалентна довжина пероксидних кластерів *n*-алканів, яка дозволила прогнозувати температури самоспалахування до *n*-нонану, приблизно співпадає з еквівалентною довжиною кластерів, яка дозволила описати зміну температур плавлення. Для більш довгих *n*-алканів довелося застосувати більш короткий принцип кластеризації та глобулізацію. Причому пероксидну групу та глобулу враховано з еквівалентною довжиною «1». Розроблено апроксимаційну формулу на підставі еквівалентної довжини кластеру та раніше розробленого показника «легкості плавлення», де замість молекулярної маси як модулюючий показник використано стехіометричний коефіцієнт реакції горіння; формула (5.1) дозволяє прогнозувати температури самоспалахування *n*-алканів із коефіцієнтом кореляції $R=0,997$ та середнім абсолютним відхиленням $5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ для $n_c = 1\text{--}20$.

3. Існують найменша та найбільша концентрації, за яких може виникнути і поширитися певний вид горіння, що пояснюється наявністю таких критичних концентрацій горючої речовини або окисника, за яких ще можуть утворюватися суцільні пероксидні надмолекулярні структури. Будь-які концентрації горючої речовини, що можуть утворитися між верхньою та нижньою пероксидними межами, здатні до утворення певних пероксидних кластерів за достатніх умов. Надлишок горючої

речовини або окисника заважає утворенню певних пероксидних кластерів. Встановлено стехіометричні співвідношення між молекулою н-алкану (що обмежено відповідністю до кількості атомів карбону) та молекулами кисню, які утворюють пероксидні пропорції, що дозволяють прогнозувати концентраційні та детонаційні межі поширення полум'я, стехіометричну концентрацію повного згоряння, а також межу холодного полум'я – з коефіцієнтом кореляції не меншим, ніж 0,993. Спрацювали наступні моделі: нижня концентраційна межа поширення полум'я – пероксидна полімеризація паралельних повних гідропероксидних кластерів, що було застосовано і для розчинності у воді; верхня – повний алкілпероксид двох паралельних алкан-димерів, який утворює пероксидний полімер; стехіометрична концентрація – об'ємний пероксид-полімер із паралельних молекул та кінцевих гідропероксидних груп.

4. Самоспалахування повітряних сумішей та вибух вибухових речовин мають подібність у вигляді налаштування нестійких надмолекулярних структур під час ініціювання перетворень шляхом дії температури, тиску або інших факторів. Осциляційність параметрів горіння н-алканів у газоподібному стані має аналогію з осциляційністю параметрів речовини на момент плавлення, що передбачає наявність конденсаційних процесів для пероксидних кластерів. Профіль зміни антидетонаційного коефіцієнта для н-алканів є близьким до профілю зміни температур самоспалахування, тому цей параметр апроксимовано за аналогічним принципом – формула (5.3), яка надає коефіцієнт кореляції 0,99. На підставі показника «легкість плавлення» розроблено показник схильності до детонації K_D : якщо $K_D > 1$ – речовина має вибухові властивості, а якщо $K_D < 1$ – не має. Даний показник має кореляцію 0,92 з антидетонаційним коефіцієнтом н-алканів, якщо його розраховувати на підставі молекулярної маси базису мономеру кластеру без бокових ланцюгів відносно прогнозованої будови кластеру. Для вибухових речовин на підставі показника K_D побудовано апроксимаційні залежності, які описують швидкість детонації з коефіцієнтом кореляції 0,97, якщо ароматичні та інші вуглеводні розглядати як окремі залежності.

5. Пероксидні кластери, які можуть утворюватися у полум'ї, мають більш, ніж у 2 рази більшу молекулярну масу, ніж вихідні вуглеводні, тому мають полегшені умови для конденсації. За типових тисків продуктів горіння температура кипіння н-гексану за

рівнянням Антуана повинна зрости з 68 °С до 167 °С. Для пероксидного димеру без урахування збільшення тисків температура кипіння н-гексану на підставі розрахунку за формулою (2.24) очікується 176 °С, для пероксидного тетрамеру як елемента пероксидного полімеру – 271 °С, а температура плавлення – 97 °С. За умов стиснення ці цифри додатково зростають. Тому можна говорити про ймовірність процесів квазіконденсації та квазікристалізації у полум'ї. Для утворення шляхом конденсації мономолекулярної цілісної плівки з горючої повітряної суміші необхідний її шар товщиною близько 0,01 мм, що збігається з типовою товщиною фронту полум'я $\delta_{\text{фп}}$. Для сфери така умова виконується для радіуса 0,03 мм, тобто мінімальний радіус незгасаючої вогненної сфери складає $r_{\text{min}}=3\delta_{\text{фп}}$, але область іскрового розряду в пероксидній кластеризації участі брати не буде, тому r_{min} має бути дещо більшим.

6. Для різних умов у полум'ї можливі різні режими кластеризації з наступною конденсацією: 1) об'ємна одночасна пероксидна кластеризація з конденсацією усієї суміші за критичної температури; 2) пероксидна кластеризація з конденсацією у тонкому шарі фронту полум'я за критичної температури у вигляді плівки; 3) пероксидна кластеризація з конденсацією у тонкому шарі фронту полум'я за підвищеного тиску у вигляді плівки; 4) пероксидна кластеризація з конденсацією у тонкому шарі зони швидкого стиснення у вигляді шару з нанокрапель; 5) кластеризація та конденсація горючої речовини у хвилі швидкого стиснення у плівку, по поверхні якої відбувається пероксидна кластеризація з утворенням бімолекулярного шару.

РОЗДІЛ 6. РОЗРОБКА РЕКОМЕНДАЦІЙ ЩОДО ЗНИЖЕННЯ ПОЖЕЖОВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНОСТІ РЕЧОВИН ОРГАНІЧНОГО ПОХОДЖЕННЯ ПІД ЧАС ОБЕРТАННЯ ТА ЗБЕРІГАННЯ

6.1 Рекомендації щодо запобігання виникненню горіння речовин органічного походження

Згідно ДСТУ 8828:2019 [86] попередження виникнення пожеж досягається запобіганням утворенню горючого середовища та (або) запобіганням виникненню в ньому джерел запалювання. Для дотримання пожежовибухобезпеки на об'єктах за [64] для речовин та матеріалів контролюють показники їх пожежовибухонебезпечності, у тому числі визначають за дослідом і температури тління та запалювання твердих речовин, t_{cc} , масову швидкість вигорання та умови теплового самозаймання, а також розраховують та контролюють температури спалаху рідин та їх сумішей, КМПП за стандартних та нестандартних умов, енергію та температуру джерел запалювання на момент контакту з горючим середовищем. Але способів розрахунку t_{cc} та E_{min} речовин не наведено, а передбачається визначати лише дослідним шляхом.

У даній роботі розроблено альтернативні або перспективні методи визначення перелічених показників пожежовибухонебезпечності речовин та матеріалів за дослідом або розрахунком. Нижче наведено рекомендації щодо впровадження та користування даними результатами дослідження. Рекомендації щодо ефективного та надійного зниження масових швидкостей вигорання шляхом ізолювання поверхні рідини аж до припинення горіння наведено у розділі 6.2.

6.1.1 Рекомендації щодо запобігання утворенню горючого середовища

Згідно [86] запобігання утворенню горючого середовища забезпечується, у тому числі, наступними діями: підтриманням безпечних концентрацій компонентів горючого середовища; наявністю достатньої концентрації флегматизатора в об'ємі апарату, що захищається; підтриманням параметрів середовища, наприклад, температури, за якої утворення горючого середовища не відбувається; заходами ізоляції надходження одного з компонентів у горючу суміш.

Рекомендації щодо визначення безпечних температур обертання та зберігання горючих рідин та їх сумішей. Існує кілька стандартних методик розрахункового визначення $t_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$ [64]: 1) за табличними константами 10 гомологічних рядів органічних рідин $t_{\text{сп}} = a + b t_{\text{кип}}$, але методика обмежена кількістю гомологічних рядів та необхідністю визначитися з типом цього ряду; 2) за типами хімічних зв'язків у будові молекули (а також для визначення температури займання та ТМПП) $t_{\text{сп}} = a_0 + a_1 t_{\text{кип}} + \sum a_j l_j$, де a_0 , a_1 , a_j , l_j – табличні коефіцієнти межі, внеску j -ї структурної групи та їх кількості у молекулі, що потребує відомостей про структуру молекули за даними спеціальної літератури; 3) за зв'язком $t_{\text{сп}}$ з $P_{\text{нп}}$ $T_{\text{сп}} = \frac{A_B}{D_0 \beta P_{\text{нпсп}}}, \text{K}$, де D_0 – коефіцієнт дифузії пари рідини, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, β – стехіометричний коефіцієнт кисню в рівнянні реакції горіння, $P_{\text{нпсп}}$ – тиск насиченої пари рідини за $t_{\text{сп}}$ у кПа; A_B – константа межі, але такий розрахунок потребує використання значень коефіцієнтів дифузії пари рідини та тиску насиченої пари за $t_{\text{сп}}$, які не завжди відомі та наведені лише у спеціальній літературі; для ТМПП, крім того, пропонується розрахунок за рівнянням Антуана, що потребує відомостей щодо відповідних констант для рідини.

За розробленою методикою, розділ 3.1, $t_{\text{сп}}$ рідин різних гомологічних класів із коефіцієнтом кореляції $R = 0,997$ можна визначити за їх властивістю випаровуватись та показниками горіння (3.4a): $t_{\text{сп}} = 1,75 \Delta H_{\text{вип}}^{0,4} t_{\text{кип}}^{0,6} \left(\frac{\varphi_{\text{н}}}{7} \right)^{0,07} - 86,8, ^\circ\text{C}$, де $\varphi_{\text{н}}$ – нижня КМПП пари рідини у повітрі, %; «7» – нижня КМПП метанолу, %, як рідини з більшим значенням $\varphi_{\text{н}}$, $\Delta H_{\text{вип}}$ – теплота випаровування рідини, кДж/моль. Також розроблено для н-алканів та н-спиртів загальну формулу на підставі значень $t_{\text{кип}}$ та кількості атомів карбону в молекулі n_{C} : $t_{\text{сп}} = t_{\text{кип}} - (6,7105 n_{\text{C}} + 55,069)$. Крім того, для н-алканів розроблено формулу на підставі зменшення частки кількості карбасних атомів для більш довгих молекул у гомологічному ряду $r_{\text{nC}} = (n_{\text{Cn}} - n_{\text{C(n-1)}}) / n_{\text{C(n-1)}}$ (для метану – $r_{\text{nC}} = 7$), $^\circ\text{C}$: $t_{\text{сп}} = 100 / r_{\text{nC}}^{0,472-236}$ з $R = 0,999$. Для усіх н-спиртів, а також для н-алканів із $n_{\text{C}} > 5$, встановлено крос-залежність із температурою самоспалахування: $t_{\text{сп}} = t_{\text{cc}} - 1,2949 n_{\text{C}}^2 + 45,651 n_{\text{C}} - 472,41, ^\circ\text{C}$. Помічено крос-залежність $t_{\text{сп}}$ з густиною в kg/m^3 : для н-алканів $t_{\text{сп}} = (\rho - 599,21) / 1,1239 - 60, ^\circ\text{C}$; для н-спиртів $t_{\text{сп}} = (\rho - 763,41) / 0,438 - 60, ^\circ\text{C}$.

За відсутності довідкових значень $\Delta H_{\text{вип}}$ полярних та неполярних органічних рідин їх можна розраховувати за формулою (3.2): $\Delta H_{\text{вип}} = 5 \cdot 10^{-4} T_{\text{кип}}^{1,9} + 0,025 k T_{\text{кип}} M^{-0,05}$, кДж/моль, де $T_{\text{кип}}$ – температура кипіння, К; M – молярна маса, г/моль; k – коефіцієнт полярності сполуки у гомологічному ряду, «1» – для н-спиртів, «0,5» – для спиртів ізомерної будови, «0» – для алканів, фенолів. Для н-алканів та н-спиртів розроблено спрощені підходи (розділ 2.1.4): загальна формула на підставі кількості атомів карбону та кисню в молекулі $\Delta H_{\text{вип}} = 5,0076n_C + 0,9121 + 30n_O$, кДж/моль, $R^2 = 0,99$; розроблено формули на підставі кількості атомів карбону в молекулі, кДж/моль: для н-спиртів $\Delta H_{\text{вип}} = 32,55 + 4,75n_C$; для н-алканів $\Delta H_{\text{вип}} = -1,6 + 5,1n_C$, які працюють із $R = 0,999$.

За відсутності довідкових значень $t_{\text{кип}}$ їх можна розраховувати за розробленими формулами (розділ 2.1.4): для н-спиртів – на підставі кількості атомів карбону в молекулі, °С: $t_{\text{кип}} = 48,3 + 17,7n_C$; для н-алканів працює більш складна залежність – $t_{\text{кип}} = 0,0567n_C^3 - 2,7741n_C^2 + 60,515n_C - 206,75$ або за зменшенням частки кількості атомів карбону для більш довгих молекул $r_{\text{nc}} = (n_{\text{Cn}} - n_{\text{C(n-1)}}) / n_{\text{C(n-1)}}$ (для метану – $r_{\text{nc}} = 7$): $t_{\text{кип}} = 100 / r_{\text{nc}}$ 0,57–185, які працюють із $R = 0,999$.

За відсутності довідкових значень φ_n у повітрі, КМПП можна розраховувати за стехіометричним коефіцієнтом реакції горіння за [64], або для алканів за розробленим принципом (розділ 5.2.2) як стехіометричну пропорцію асоціації пероксидних груп у загальний кластер: $\varphi_n = 100 / (1 + 4,76\beta)$, %, де $\beta = 2,5n_C + 2$.

Проведено порівняльний аналіз прогнозування $t_{\text{сп}}$ за допомогою стандартних методик розрахунку №1 та №2 з розробленою методикою з використанням формули (3.4) на базі масиву органічних рідин різних гомологічних рядів, табл. 6.1.

Під час розрахунків $t_{\text{сп}}$ для деяких сполук виникли проблеми із проведенням добору констант та з виникненням значної похибки. Так, за стандартною методикою №1 [64] відсутні коефіцієнти для ефірів (етерів та естерів), тому для обчислення диетилового ефіру використано константи кетонів, а для нітроетану використано константи для алкананілінів (замість потрібного класу нітроалканів). Крім того, константи для спиртів не підійшли для багатоатомних спиртів (гліколів, тріолів тощо). Як наслідок, для усього дослідженого масиву органічних рідин отримано коефіцієнт кореляції 0,981 із середнім абсолютним відхиленням 10,3 °С.

Таблиця 6.1. Результати розрахунку $t_{\text{сп}}$ органічних рідин за стандартними формулами №1, №2 [64] та за розробленою (3.4)

Речовина	$t_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$ [66]	$t_{\text{сп}}$ за розрахунком, $^\circ\text{C}$		
		стандартна №1	стандартна №2	формула (3.4)
метанол	8	0,49	-0,82	2,3
етанол	13	9,48	8,4	11,5
ацетон	-18	-16,4	-21,7	-13,2
нітроетан	30	41,23	32,7	35,5
пропанол	29	22,16	21,4	30,7
ізопропанол	18	12,08	11,2	12,8
бутанол	41	34,9	34,5	39,6
<i>трет</i> -бутанол	10	12,08	11,4	11,5
діетиловий ефір	-40	-30,4	-38,0	-36,5
1,3-пентадієн	-42	-44,1	-37,2	-30,6
пентан	-40	-48,2	-44,2	-37,37
фенол	85	74,8	76,9	81,42
бензен	-11	-14,6	-15,4	-1,29
стирол	37	28,78	29,4	42,7
гексадекан	128	125,54	127,4	122,3
гептанол	63	73,1	74,1	67,98
етилциклогексан	35	18,1	15, 2	30,6
етиленгліколь	116	87,1	112,2	116,1
гліцерин	198	147,4	198,5	193,8
Коефіцієнт кореляції		0,981	0,995	0,997
Середнє абсолютне відхилення, $^\circ\text{C}$		10,3	5,7	4,4

Проблеми розрахунків $t_{\text{сп}}$ за стандартною методикою №2 виявилися у тому, що у таблиці констант розрахунку [64] наявні дані не для усіх структурних зв'язків органічних молекул (навіть типових). Так, для нітроетану не було даних для зв'язків N–O та N=O, тому під час розрахунків замість потрібних даних було взято коефіцієнти для P–O та P=O (на тій підставі, що хімічні елементи N а P відносяться до V групи), що у даному випадку спрацювало. Для усього дослідженого масиву органічних рідин отримано коефіцієнт кореляції 0,995 із середнім абсолютним відхиленням 5,7 $^\circ\text{C}$.

Розроблена для прогнозування $t_{\text{сп}}$ формула (3.4) проявила себе краще. Для усього дослідженого масиву органічних рідин отримано коефіцієнт кореляції 0,997 із середнім абсолютним відхиленням 4,4 $^\circ\text{C}$. При цьому розрахунок не потребує табличних коефіцієнтів та спирається на прості показники речовини та умови її горіння: теплоту випаровування молярну масу та нижню КМПП. Ці параметри є поширеним довідковим матеріалом або легко розраховуються. Для н-алканів та н-спиртів ці параметри можна

визначити за розробленими методиками лише на підставі відомої хімічної формули органічної речовини (розділи 2.1.4 та 5.2.2).

Розрахункове прогнозування $t_{\text{сп}}$ сумішей можливе лише для неазеотропних систем (азеотропна суміш – це такий її склад, який не розділяється перегонкою, а характерна температура даної суміші може бути або більшою, або меншою, ніж у компонентів). Для розрахунку $t_{\text{сп}}$ неазеотропних сумішей стандартний підхід [64] пропонує на підставі значень $t_{\text{сп}}$ компонентів суміші або методи ітераційних наближень, коли пошукове рівняння дорівнює «1», або коли відома тенденція та її профіль для гомологічної різниці органічних рідин одного класу сумішей, або через коефіцієнти активності компонента розчину та константи Антуана. Більш простим та зрозумілим є шлях ітераційних наближень із використанням теплот випаровування компонентів, які можна розрахувати або за наведеною у ДСТУ формулою (але наведена формула є аналогічною до (1.7), що працює лише для неполярних рідин, але у ДСТУ це не прокоментовано), або за розробленою у даній роботі ((3.2) або з розділу 2.1.4). Розрахунки для сумішей горючих та негорючих рідин у ДСТУ наведено для ТМПП шляхом ітераційних розрахунків із попереднім визначенням за константами Антуана уявних ТМПП негорючої рідини (надаються 4 варіанти таких рідин). Для оцінки характерних температур азеотропних систем немає методик.

У даній роботі розроблено спрощену методику розрахунку $t_{\text{сп}}$ неазеотропних сумішей на підставі відомих компонентів та мольних часток низькокиплячого компонента з можливістю послідовного розрахунку легкокиплячих бінарних систем у складі загальної багатокомпонентної суміші за формулами (3.9) та (3.10) з достатньою збіжністю розрахунку: $T_{\text{мсум}} = T_{\text{мА}} - (T_{\text{мА}} - T_{\text{мбін}}) \sqrt[3]{\chi_{\text{В}} + \chi_{\text{С}}}$, К, де $\chi_{\text{В}}$, $\chi_{\text{С}}$ – мольні частки компонентів В та С з меншим значенням ТМПП або $t_{\text{сп}}$.

Для сумішей горючих та негорючих рідин розроблено формулу (3.13) для перерахунку $t_{\text{сп}}$ горючої рідини або суміші горючих рідин із урахуванням мольної частки горючої складової, константами межі (3.14) та (3.15), спираючись на властивості бутану $t_{\text{сп}} = -69$ °С та серією нормувальних коефіцієнтів, які характеризують складну поведінку такої суміші:

$t_{\text{сп сум}} = -69 + \frac{t_{\text{сп гр}} + 69}{\chi_{\text{гр}}^{K_{\text{м}}}}$, С, де $K_{\text{м}}$ – константа межі для нижньої

ТМПП (або $t_{сп}$) $K_M = K_\mu K_\phi (K_T^{0,9} K_{втр})^{2,3}$, для верхньої $K_M = K_\mu K_\phi (K_N)^{1,5+K_{Гр}}$, $K_\phi = 0,1(\phi_v - \phi_n)$ – коефіцієнт області запалювання пари горючої рідини, $K_T = T_{кип_{Гр}}/36$ – коефіцієнт відносної $t_{кип}$ горючої рідини у порівнянні з пентаном; $K_{втр} = t_{кип_{нп}}/t_{кип_{Гр}}$ – коефіцієнт відносної $t_{кип}$ горючої рідини у порівнянні з негорючою, $K_\mu = 0,01\mu(0,5n_c + n_o)/t_{кип_{Гр}}$ – коефіцієнт полярності молекули за співвідношенням молярної маси, $t_{кип}$ та числа атомів карбону й кисню в молекулі горючої рідини.

Розрахунок характерних температур для сумішей рідин із відомим ефектом азеотропності за даними для $t_{кип}$ можна проводити шляхом корекції розрахунку для суміші, проведеного за описаними вище методиками, з урахуванням відмінності очікуваної $t_{кип}$ від фактичної за розробленим принципом (4.3).

На підставі $t_{сп}$ визначають клас горючості горючих і легкозаймистих рідин шляхом порівняння з $t = 61\text{ }^\circ\text{C}$ та визначають безпечні умови знаходження рідин у відкритих технологічних апаратах або у вигляді аварійного розливу [86]: $t_{без} < t_{сп} - 35, \text{ }^\circ\text{C}$. Тобто умова безпеки на відкритому просторі досягається за такої малої температури для даної рідини, за якої з урахуванням наявності вітру концентрація пари буде меншою за нижню КМПП. Для закритих технологічних апаратів вітру немає, тому запас на безпеку є меншим [56]: $t_{н\ без} < 0,9(t_n - K)$; а також з'являється така велика температура рідини, за якої у закритих умовах над її поверхнею буде така велика концентрація пари, що для запалювання буде не вистачати кисню повітря (концентрація є більшою за верхню КМПП): $t_{в\ без} > 1,1(t_v + K)$, де K – коефіцієнт безпеки для індивідуальних горючих рідин і нафтопродуктів $10,5^\circ\text{C}$, а для сумішей горючих рідин різних гомологічних рядів – 14°C .

Рекомендації щодо встановлення досягнення негорючості горючих рідин шляхом розведення негорючими компонентами. Вище за текстом та у розділі 3.1 розглянуто питання визначення характерних температур пожежної небезпеки для безпечного зберігання індивідуальних горючих рідин, їх неазеотропних сумішей та сумішей з негорючими рідинами (за умови взаємної розчинності). Але для останнього питання невирішеною залишилася проблема – негорючості розбавлених розчинів. У цьому напрямку існує декілька питань практичного інтересу: за якого розбавлення зникає пожежна небезпека розбавленого розчину; якою є $t_{сп}$ критично розбавленого розчину; який об'єм води необхідно подати в об'єм водорозчинної горючої рідини під час її

горіння для досягнення пожежогасіння таким шляхом.

Стосовно пожежної небезпеки негорючих водних розчинів горючих рідин, за умови якщо $t_{\text{кип}}$ горючої рідини є більшою за $t_{\text{кип}}$ води, необхідно зауважити, що такі розчини можуть викликати пожежу за умови розливу на розжарені поверхні з великим запасом тепла. За таких обставин вода як більш легкокиплячий компонент випаровується швидше, вміст горючого компонента у залишку розчину збільшується з можливістю досягнення горючого стану. Якщо температура розжареної поверхні залишається після випаровування вже горючого розчину більшою за $t_{\text{св}}$ горючого компонента – то виникне самоспалахування пароповітряної суміші; пожежа також почнеться, якщо в області такої пароповітряної суміші виникне джерело запалювання.

Для визначення складу водного розчину, за якого він стає негорючим, розроблено методику в розділі 3.1.4 з використанням критерію негорючості системи (3.16): $K_{\text{фл}} = (T_{\text{в}}/T_{\text{св}} - 1) < 0,05$, за яким порівнюються розраховані за формулою (3.13) розрахункові температура спалаху та верхньої ТМПП (у К) за різних мольних часток вмісту горючої рідини у суміші з водою. Умовою негорючості стає така мольна частка горючої рідини, за якої різниця між розрахованими $T_{\text{в}}$ та $T_{\text{св}}$ стає меншою за 5 %.

Наприклад, розрахунок за такою схемою показав мольну частку негорючості водного розчину метанолу як 0,037 (розділ 3.1.4), що відповідає 6,4 мас. % та 8,1 об. %; у той же час за довідником як вже негорючу концентрацію відмічають 5 мас. %, але точку негорючості не визначають. Якщо говорити про можливість пожежогасіння метанолу розбавленням – то його необхідно розбавити для такого ефекту більш, ніж у 12,3 рази, що у більшості випадків буде призводити до переливання резервуара або збільшення площі аварійного розливу. Для визначення температури, до якої потрібно нагріти найбільш розбавлений горючий водний розчин для утворення пари у найменшій вибухонебезпечній концентрації $\varphi_{\text{н}}$, розглянуто декілька підходів.

Підхід 1: апроксимувати відомі експериментальні залежності щодо збільшення нижньої та верхньої ТМПП за зменшення вмісту горючої рідини у водному розчині й за точкою їх перетину можна встановити як критичне розбавлення, так і потрібну температуру для запалювання пари над таким розчином. Наприклад, у розділі 3.1.4 такий розрахунок показано для водного розчину етанолу, за яким отримано 72,4 °С за

вмісту етанолу 4,62 %; у той же час за довідником як вже негорючу концентрацію відмічають 3 мас. %, а остання горюча система показана для вмісту етанолу 5 % з температурою верхньої ТМПП 71 °С.

Підхід 2: за критерієм негорючості системи (3.16), що аналогічно до підходу 1, але розрахунковим шляхом. Наприклад, у розділі 3.1.4 такий розрахунок проведено для водного розчину метанолу, за яким отримано 79 °С; у той же час за довідником як вже негорючу концентрацію відмічають 5 мас. %, а остання горюча система показана для вмісту метанолу 10 % з температурою верхньої ТМПП 76 °С.

Підхід 3: $t_{\text{кип}}$ сильно розбавлених водних розчинів наближаються до $t_{\text{кип}}$ води як для низько-, так і для високикиплячих рідин, тому можна умовно вважати, що залишок горючої рідини не змінює здатності води до випаровування. Існують для води таблиці щодо відповідності її температури тиску та концентрації насиченої пари: 70 °С – 30,7 %, 75 °С – 37,8%, 80 °С – 46,4 % [65, 66]. Відомі за довідковими даними або можна розрахувати за ДСТУ [64] флегматизуючі концентрації пари води для органічних рідин. Так, для етанолу $\varphi_n = 36,0$ % відповідає діапазону 70–75 °С, тому за інтерполяцією температура самофлегматизації водного розчину етанолу становить 71,4 °С.

Рекомендації щодо визначення режиму флегматизації газоподібних систем негорючими газами із вмістом кисню. Стандартний підхід [64] передбачає можливість встановлення пожежовибухонебезпечності газоподібних горючих систем без вмісту кисню, але із вмістом негорючих газів, для яких попередньо проводиться розрахунок флегматизуючої концентрації або визначається дослідним шляхом. Для флегматизації горючих газоподібних систем негорючими газами, які містять кисень таких розрахунків не передбачається. Тим не менш, це питання має практичний інтерес, оскільки дозволяє шукати баланс між ефективністю дії флегматизатора та його вартістю (глибиною очищення). Але суміші на основі негорючих газів, які містять певний вміст кисню, потребують збільшення подачі для досягнення умови флегматизації.

Для прогнозування ефективності флегматизації негорючим газом з вмістом кисню розглянуто 4 розрахункові підходи на підставі врахування флегматизуючої концентрації даного негорючого газу та вмісту в ньому кисню: 1) за механізмом розбавлення повітряного простору технічним азотом; 2) за механізмом досягнення у

повітряному просторі мінімального вибухонебезпечного вмісту кисню; 3) за вмістом кисню у суміші, виходячи з матеріального балансу на критичній межі підтримання горіння під час флегматизації; 4) за вмістом негорючого газу в суміші, виходячи з матеріального балансу на критичній межі підтримання горіння в процесі флегматизації.

Підхід 1: за механізмом розбавлення повітряного простору технічним азотом

(3.20):
$$\varphi_{\text{фл сум}} = 14,76 \frac{\varphi_{\text{фл}}}{\varphi_{\text{нг}}} \left(21 + \varphi_{\text{O}_2} \right).$$
 Так, флегматизуюча концентрація для горючої

системи «морфолін 3,3 %, етанол 96,7 %» для чистого азоту за розрахунком [63, 64] становить 45,4 %. За формулою (3.20) гасіння такої горючої системи технічним азотом складу $\text{N}_2 - 96 \%$, $\text{O}_2 - 4 \%$ потребує флегматизуючої концентрації 56,2 %.

Підхід 2: за механізмом досягнення у повітряному просторі мінімального вибухонебезпечного вмісту кисню (3.22) для гасіння розглянутою горючої системи вказаним складом технічного азоту потрібна флегматизуюча концентрація 56,4 %.

Підхід 3: за вмістом кисню в суміші, виходячи з матеріального балансу на критичній межі підтримання горіння під час флегматизації (3.27) для гасіння розглянутою горючої системи вказаним складом технічного азоту потрібна флегматизуюча концентрація 56,02 %.

Підхід «4» [174]: за вмістом негорючого газу в суміші, виходячи з матеріального балансу на критичній межі підтримання горіння в процесі флегматизації (3.27) для гасіння розглянутою горючої системи вказаним складом технічного азоту потрібна флегматизуюча концентрація 56,02 %.

Таким чином, розглянуті підходи до опису процесу флегматизації негорючим газом із вмістом кисню надають близькі значення флегматизуючої концентрації та визначають режим збільшення інтенсивності подавання технічного негорючого газу на гасіння пожеж органічних речовин. Гарантована флегматизація досягається [86] за додаткового подавання негорючого газу для досягнення його концентрації в об'ємі, який захищається, $\varphi_{\text{фл б}} > 1,1(\varphi_{\text{фл}} + 0,42)$, %.

6.1.2 Рекомендації щодо запобігання утворенню джерел запалювання

Стандартний підхід [86] до запобігання виникненню у горючому середовищі джерел запалювання має досягатися застосуванням способів: створення умов іскробезпеки, у тому числі виключенням можливості появи іскрового розряду в горючому середовищі з енергією, більшою за 40 % від $E_{\min}$; підтриманням температури робочих поверхонь, які можуть контактувати з горючим середовищем, нижче гранично допустимої як 80 % від t_{cc} ; недопущенням досягнення умов для теплового, хімічного, фізичного або мікробіологічного самозаймання речовин та матеріалів, що обертаються, у тому числі дотриманням порядку сумісного зберігання речовин та матеріалів.

Запобігання самоспалахуванню газів та парів: розрахунок температур самоспалахування. У ДСТУ 8828:2019 і 8829:2019 [64, 86] розрахунок t_{cc} не передбачено, а визначають даний показник для рідин та більш в'язких речовин методом краплі. Тим не менш, важливою є можливість розрахункового визначення даного показника.

У даній роботі вдосконалено відому методику розрахунок t_{cc} за системою з двох формул (1.1) за середньою (або еквівалентною) довжиною органічної молекули [55]: $\ell_{\text{сеп}} < 5$ $t_{cc} = 300 + 116\sqrt{5 - \ell_{\text{сеп}}}$, $\ell_{\text{сеп}} > 5$ $t_{cc} = 300 - 38\sqrt{\ell_{\text{сеп}} - 5}$, °C; а також розроблено альтернативні підходи. Основою покращення збіжності розрахунку стало вдосконалення розрахунку середньої (або еквівалентної) довжини молекули алкан-похідних сполук різних гомологічних рядів, табл. 3.13 та 3.15 (для алканів методика залишилась незмінною), що збільшило коефіцієнт кореляції для дослідженого масиву органічних сполук різних гомологічних рядів із 0,9 до 0,98.

Розроблено нову системи з двох формул (3.59) з використанням коефіцієнтів табл. 3.15, які точніше описують характер зміни t_{cc} у гомологічних рядах оксигенвмісних органічних сполук і враховують зростання t_{cc} для довгих молекул: $\ell_{\text{сеп}} < 5$

$$t_{cc} = K_1 200 + K_2 100 e^{\sqrt{\frac{2,2}{\ell_{\text{сеп}}}}}, \ell_{\text{сеп}} \geq 5, \quad t_{cc} = K_1 200 + \frac{K_2 100}{(2\ell_{\text{сеп}} - K_3)} e^{\sqrt{\frac{2,2}{\ell_{\text{сеп}}}}} + K_4 (2\ell_{\text{сеп}} - 10), \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Для прогнозування t_{cc} також розроблено крос-залежності на підставі інших характерних температур речовини та кількості атомів карбону в молекулі (або за її середньою довжиною для ізомерних сполук) для усіх н-спиртів та н-алканів із $n_C \geq 5$

можна здійснити за формулами ($R^2=0,986$): $t_{cc} = t_{пл} + 1,825n_C^2 - 56,113n_C + 620,84$,
 $t_{cc} = t_{кип} + 1,4631n_C^2 - 55,313n_C + 426,57$, $t_{cc} = t_{сн} + 1,29n_C^2 - 45,65n_C + 472,41$, °C.

Максимальний безпечний рівень нагрівання робочих поверхонь, що можуть контактувати з горючою повітряною сумішшю, розраховують як $t_{безп} = 0,8t_{cc}$ °C [86].

Запобігання самозайманню твердих речовин. Стандартний підхід до визначення схильності матеріалів до теплового самозаймання [64] передбачає проведення дослідів шляхом термостатування серії зразків різного розміру; визначають температури самонагрівання та час до самозаймання у кожному досліді, будують відповідні графіки, за якими визначають константи для кожного матеріалу для можливості прогнозування розвитку теплового самозаймання даної речовини за будь-яких умов зберігання. За іншою методикою досліджують схильність до хімічного самозаймання у термостаті за різних температур для різних хімічних систем (небезпека контакту хімічних речовин із різними окисниками).

Прогнозування умов теплового самозаймання. Теплове самозаймання є наслідком тривалого зберігання твердих органічних та вуглецевих матеріалів за підвищених температур, що протікає з розкладанням речовини, окисненням газоподібних продуктів розкладання з наступним окисненням твердого вуглецевого залишку. У даній роботі розроблено прилад для визначення схильності твердих речовин у зернистому стані до теплового самозаймання, з визначенням температур самонагрівання $t_{сн}$ та займання за умов досліду, розділ 3.2.3. За основним принципом дії даний прилад є одночарунковим калориметром, який вимірює теплові ефекти у пробі за кількістю компенсованої електроенергії на підтримкування процесу нагрівання з заданою швидкістю за рахунок тепловиділення проби. Тобто даний прилад повніше моделює умови самозаймання, оскільки саме тепловиділення певних процесів є його причиною.

За дослідом температура початку тепловиділення $t_{тв}$ корелює з $t_{сн}$ речовини, а різниця температур займання та початку тепловиділення Δt – з часом індукції до самозаймання $\tau_{інд}$. Розрахунок фактичної температури самонагрівання $t_{фс}$ речовини, за якої повинно початися самонагрівання матеріалу за даних умов зберігання, проводиться за формулою (3.60): $t_{фс} = K_1 t_{тв} (1 + \lg(K_2 S_{пит}))$, °C, де $S_{пит}$ – питома поверхня

тепловіддачі осередку зберігання, м^{-1} ; K_1 – коефіцієнт пропорційності для температури самонагрівання у досліді $t_{\text{ТВ}}$; K_2 – коефіцієнт інтенсивності тепловтрат від проби. Розрахунок часу індукції до самозаймання враховує питому уявну енергію Q_d , витрачену на проведення дослідів, розраховану температуру самонагрівання $t_{\text{фс}}$ для фактичних умов зберігання та необхідний додатковий нагрів матеріалу для виникнення його займання (3.61): $\tau_{\text{інд}} = (10^{-2} Q_d K_3 / t_{\text{фс}}) (\Delta t \cdot K_3 / t_{\text{фс}})^{2,35}$, год, де Q_d – питома уявна витрата енергії на забезпечення режиму нагріву в досліді на одиницю маси проби, $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ (обернено пропорційна схильності до самозаймання); K_3 – коефіцієнт гальмування самонагрівання перед самозайманням. Результати розрахунків за даною методикою збігаються зі стандартною [86].

Запобігання фізичного та хімічного самозаймання органічних речовин. Під час фізичного самозаймання первинне тепловиділення є наслідком процесів адсорбції, абсорбції газів або тертя, під час хімічного – тепловиділення хімічних реакцій. Первинним продуктом взаємодії органічних речовин із киснем повітря є утворення пероксидних комплексів, розкладання яких ініціює подальші процеси самозаймання. У розділі 3.2.3.6 запропоновано обробляння таких речовин, наприклад, вугілля, піноутворювачами (наприклад, «Сніжок-1», «ПУ-6ЦТ» тощо), до складу яких входять нітрогенвмісні сполуки, у якості антипіренів для запобігання утворенню та руйнуванню пероксидних комплексів. Результати дослідів підтверджено тим, що для обробленого вугілля зросла енергія активації, зменшилися швидкість реакції та її тепловиділення.

Досвід дослідження систем, здатних до швидкого хімічного самозаймання (1 г головної речовини та стехіометричні умови реакції), розділ 3.2.3.5. Na з водою реагує швидко з утворенням H_2 , який має малу теплоємність, тому швидко нагрівається до 536°C та самоспалахує, температура зони реакції досягла 1500°C , частина води втратилася із зони реакції внаслідок випаровування. Гліцерин із перманганатом калію реагує швидко із запалюванням, частково втрачається на випаровування, тому реакція буде проходити більш повно, якщо він буде у незначному надлишку, порошкоподібний стан перманганату калію сприяє швидкій реакції та є тимчасовим середовищем накопичення тепла. CaC_2 у досліді не дав запалювання внаслідок кускового стану, а

тому недостатньої швидкості виділення та розсіювання C_2H_2 , тепло також встигає розсіюватися, ацетилен не встигає нагрітися до $335\text{ }^{\circ}\text{C}$ та не самоспалахує, вода встигає втрачатися із зони реакції та флегматизує ацетилено-повітряну суміш, тому для швидкого самозаймання вона має бути у значному надлишку, а карбід кальцію – більш дрібнодисперсним, або має бути середовище накопичення тепла.

Запобігання мікробіологічному самозайманню. Мікробіологічне самозаймання відбувається внаслідок накопичення тепла життєдіяльності мікроорганізмів із ініціюванням подальших процесів. Запропоновано та запатентовано запобігання мікробіологічному самозайманню скупчень органічних матеріалів рослинного походження (збіжжя, борошно, сіно, торф, сміття тощо) шляхом іонізуючого опромінення для пригнічення життєдіяльності мікроорганізмів та їх загибелі, розділ 3.2.3.6. Така обробка у дозах до 10 кГр не змінює поживних властивостей органічних речовин харчового призначення, а енергії типових джерел (наприклад, ^{60}Co) не створюють наведеної радіоактивності. Наразі таку обробку проводять у конвеєрних системах для подовження термінів зберігання харчової продукції за умов достатнього бетонного екранування. Запропоновано проводити таку обробку на місцях зберігання крізь стінку ємності, де екранування забезпечується шаром оброблюваного матеріалу, або направленням іонізуючого опромінення у ґрунт під час оброблення речовин, що лежать на ґрунті (збіжжя на майданчиках, торф, сміття).

Запобігання вимушеному запалюванню за стандартних та нестандартних умов. ДСТУ 8828:2019 та 8829:2019 [64, 86] регламентують безпечний рівень енергії джерела запалювання, пропонують розрахунки умов запалювання електричними та фрикційними іскрами, краплями металу, перегрітими електричним струмом елементами електромережі, перегрітими підшипниками, тепловим потоком, але не пропонують методик розрахункового визначення мінімальних енергій запалювання речовин (є дослідні методики), у тому числі за умов, відмінних від стандартних.

У даній роботі у розділі 3.2.1 розроблено низку математичних залежностей, які описують процес запалювання горючих повітряних сумішей за стандартних та нестандартних умов середовища. Для розрахунку $E_{\min}$ за стандартної та нестандартної температур середовища розроблено формулу (3.33), з урахуванням опису зміни ізобарної теплоємності повітря від температури, яка працює з похибкою до 27 %:

$$E_{\min} = \frac{\pi}{6} d_{\text{кр}}^3 1,45 \cdot 10^6 (T_{\text{cc}}^{0,12} - T_{\text{поч}}^{0,12}), \text{ Дж.}$$

Перерахунок $E_{\min}^o$, яка визначена для нормальних умов, на фактичну для даних умов рекомендується проводити за формулою (3.29), яка працює з $R = 0,999$ та похибкою до 3 %: $E_{\min} = E_{\min}^o \left(1 - \frac{T_{\phi} - 273}{T_{\text{cc}} - 273} \right)$, мДж; де T_{ϕ} – фактична температура навколишнього середовища $E_{\min}$, К; T_{cc} – температура самоспалахування горючої речовини, К. Отримано інший варіант цієї залежності у вигляді формули (3.44): $E_{\min} = 15 E_{\min}^o e^{-0,038(T_{\phi} - 232)}$, мДж, де 232 К – розрахункова температура створення стехіометричної концентрації насиченої пари $T_{\text{смк}}$ для пентану. Тобто достатність енергії джерела запалювання є обернено пропорційною достатності температури середовища.

За енергій джерела запалювання, менших за енергію насичення, відбувається звуження області вибухонебезпечних концентрацій (між нижньою та верхньою КМПП) за законом (3.40): $E_{\text{насих}} = 100 E_{\text{дз}} / (0,876(100 - \Delta\Phi) + 9,9133)$, мДж, де $\Delta\Phi$ – відсоток звуження області ВНК, %; тобто 0 % – стандартні значення КМПП, 100 % – повне звуження області ВНК, запалювання є неможливим. З цього виразу оцінено пропорційність між $E_{\min}$ та $E_{\text{насих}}$: якщо $E_{\text{дз}} = E_{\min}$, коли $\Delta\Phi = 100\%$, то $E_{\text{насих}} \approx 10,1 E_{\min}$.

За ненасиченого джерела запалювання ($E_{\text{дз}} < E_{\text{насих}}$) КМПП мають нестандартні значення, на що впливає зміна температури середовища, що описано рівняннями (3.45):

$$\varphi_{\text{н}} = \left(-0,001(t - 30) \left(\frac{E_{\text{насих}}}{E_{\text{дз}}} \right)^2 + 0,995 \right) \varphi_{\text{н}}^o, \quad \varphi_{\text{в}} = \left(-0,01(t - 30) \left(\frac{E_{\text{насих}}}{E_{\text{дз}}} \right)^2 + 1,005 \right) \varphi_{\text{в}}^o, \quad \%,$$

Тоді загальна залежність звуження області ВНК за фактичного ненасиченого значення енергії джерела запалювання за будь-яких температур середовища має

$$\text{вигляд (3.46): } \Delta\Phi = \left(\frac{30000}{(t + 49)^2} - 1 \right) \frac{E_{\text{насих}}}{E_{\text{дз}}} - 0,01(t + 49)^2 + 40, \quad \%. \text{ Розроблені формули}$$

працюють із $R = 0,98$ та похибкою до 15 %.

6.2 Дослідження пожежогасіння рідин органічного походження

6.2.1 Загальний стан вирішення проблеми гасіння пожеж рідин

Утворення та небезпека зони загазованості під час випаровування рідин. Дані всесвітньої статистики пожеж свідчать про широку розповсюдженість пожеж класу «В» [224]. На сьогодні гасіння легкозаймистих рідин є однією з найскладніших проблем у сфері ліквідації пожеж, особливо у резервуарах [225]. Такі пожежі відзначаються великою тривалістю, значними матеріальними збитками, а іноді й людськими жертвами. Існуючі на цей час засоби гасіння таких пожеж часто не забезпечують задовільного результату навіть за умови дотримання нормативних вимог [226]. Суттєво підвищити ефективність гасіння пожеж резервуарів із горючими рідинами (ГР) дозволило впровадження піноутворювачів, оснований на формуванні ізолюючої плівки «легкої води» на поверхні вуглеводню. Вогнегасні показники пін на основі таких піноутворювачів поступово покращуються [227]; найбільшою їх проблемою є незадовільні екологічні властивості, що визначає необхідність проведення подальших досліджень.

Великі кількості небезпечних рідин зазвичай зберігають на складах паливно-мастильних матеріалів. На промислових майданчиках виробництв можуть бути наявні горючі або токсичні рідини для підтримання безперебійної роботи на період не менше трьох діб. Аварійний розлив цих рідин відбувається за розгерметизації резервуарів або трубопроводів із утворенням зони небезпечної загазованості [228]. Зовнішня межа цієї зони визначається відстанню від місця аварійного розливу до області, де концентрація пари даної рідини зменшується до рівня, меншого за критичний. Критичною концентрацією для виникнення горіння є нижня КМПП або ГДК за токсичністю чи іншими впливами [229]. Небезпечна хмара поширюється від місця утворення за напрямком вітру на певну відстань відповідно до умов у середовищі [230], простіше проводити не ліквідацію, а запобігання виникненню таких ситуацій. Підприємства повинні розвивати заходи технологічної безпеки та мати ефективні засоби зменшення або повної ліквідації зони загазованості за аварійної ситуації.

Внаслідок небезпеки забруднення повітря та навколишнього середовища для влаштування певної технології за інших рівних умов обирають речовини з більшим

класом небезпеки (меншою небезпекою) або менш широким діапазоном КМПП. За умови аварійного розливу для створення безпечних умов у навколишньому середовищі часткове зменшення зони загазованості без її повної ліквідації є недостатньою дією, оскільки залишається ймовірність запалювання у зменшеній зоні вибухонебезпечних концентрацій з наступним вибухом та початком пожежі.

Стосовно нижньої межі токсичності за параметром ГДК, то вона є значно меншою, ніж нижня КМПП, тому її складніше забезпечити над поверхнею рідини. З іншого боку, є можливість зменшити розміри зони загазованості, та уникнути контакту людей з токсичними концентраціями в робочому просторі шляхом евакуації або шляхом застосування індивідуальних ізолюючих засобів дихання. Тобто якщо для забезпечення безпеки знаходження ГР на відкритому просторі значення нижньої КМПП є критичним, то для токсичної речовини під час проведення аварійно-рятувальних робіт на території підприємства її концентрація може й перевищувати ГДК, а головним завданням є не допустити поширення небезпечних концентрацій на зовнішню територію.

Небезпеку зони загазованості іноді можна зменшити шляхом осадження її складових, розбавлення або хімічного впливу, для чого використовують розпорошений струмінь води [5]. Але це є тимчасовим заходом, оскільки невдовзі зона загазованості знов утвориться. Більшу тривалість періоду зменшення небезпеки можуть забезпечити засоби ізоляції поверхні або її охолодження. На цей час типовим засобом гасіння рідин є піни. Але для усіх пінних засобів пожежогасіння характерні загальні недоліки. Серед них основними є швидке руйнування пін у процесі подачі та внаслідок впливу факторів пожежі, руйнування пін при контакті з полярними рідинами, віднесення пін конвекційними потоками, малий час працездатності пін після припинення горіння, мала охолоджуюча дія, низькі екологічні [5, 231] та економічні показники їх застосування. На основі цього можна зробити висновок про існування проблеми невідповідності властивостей існуючих засобів гасіння пожеж класу «В» комплексу сучасних вимог.

Під час військових дій швидкість застосування, надійність вживаних заходів, економічність та малі витрати засобу є особливо актуальними. Тобто засоби гальмування процесу випаровування для горючої пари повинні забезпечувати відсутність зони загазованості, а для токсичної пари можна обмежити розміри такої зони

(на період проведення аварійних робіт) межами цеху або виробництва, де передбачено для робітників можливість оперативного застосування засобів індивідуального захисту. З відомих засобів ті, що застосовують ефекти розбавлювання або інгібування зони горіння, для гасіння пожеж рідин значної площі виявляються недостатньо ефективними.

Таким чином, на цей час залишається остаточно не вирішеною проблема забезпечення надійного зменшення або ліквідації зони загазованості над поверхнею аварійного розливу небезпечної рідини на заданий час. Тому актуальним є проведення наукових досліджень з пошуку перспективних напрямів керування розмірами зони загазованості, способів пожежогасіння, засобів, що створюють потрібні умови, на підставі аналізу фізико-хімічних механізмів, що супроводжують даний процес.

Проведений у розділі 1 аналіз показав, що $t_{\text{кип}}$ більшості н-алканів та н-спиртів укладаються у плавну залежність. Тому динаміка утворення зони загазованості у гомологічних рядах повинна теж мати плавну залежність. Але $t_{\text{сп}}$ та інші параметри горіння й пожежної небезпеки речовин мають осциляційність та ступінчастість, що пояснено та змодельовано у Розділах 3 та 4 як наслідок кластеризації у полум'ї за пероксидним механізмом з утворенням для різних представників гомологічного ряду різних надмолекулярних структур. Відповідно й підходи до запобігання або припинення утворення зони загазованості та до пожежогасіння рідин будуть дещо відрізнятися для тієї самої рідини. Зазвичай в залежності від $t_{\text{сп}}$ передбачають декілька режимів подавання певної вогнегасної речовини для гасіння пожеж рідини. Цікавим напрямом дослідження є пошук іншого критерію добору вогнегасних речовин та їх витрат.

Принципи гальмування випаровування для зменшення небезпеки зберігання рідин та їх пожежогасіння. Підвищення пожежної безпеки об'єктів із обертанням або зберіганням горючих рідин та забезпечення ефективності функціонування рятувальних підрозділів у процесі ліквідації пожеж класу «В» є найважливішим напрямом роботи служби ДСНС України. Припинення горіння пожеж класу «В» є однією зі складніших проблем пожежогасіння, як у разі гасіння резервуарів, так і аварійних розливів, які мають значну вільну поверхню рідини. Такі пожежі відзначаються тривалістю, значними матеріальними й екологічними збитками, наявністю небезпечних чинників, що загрожують життю людей [56, 224]. На цей час ліквідацію таких пожеж проводять

із застосуванням пін різної хімічної природи. Ці засоби є або недостатньо ефективними, або дорогими, або неприйнятними з екологічної точки зору. Тому пошук альтернативних шляхів гасіння пожеж класу «В» залишається актуальною задачею. Для цього застосують усі відомі механізми гасіння: охолодження (як рідини, так й полум'я), ізолювання (у тому числі екранування), розбавлення (як газового простору, так й рідини), інгібування полум'я [56]. Але на цей час рівень існуючих наукових розробок не дозволяє у багатьох випадках замінити пінне пожежогасіння [232]. У цьому напрямі перспективним рішенням виявилось застосування твердих плавучих пористих зернистих систем, серед яких добре себе зарекомендувало на модельних вогнищах зернисте піноскло (ПС) у комбінації із засобами завершення гасіння [1].

Бажаними властивостями шуканого засобу гальмування випаровування є надійність ізоляції та охолодження поверхні рідин, стійкість під дією теплового випромінювання, полярних рідин, за контакту зі стінками та в часі, а також відсутність впливу на людей, довкілля, рідину та обладнання [1, 232, 233]. З усього обсягу впливів на процес горіння рідин можна сформулювати два напрями можливих дій: зменшення інтенсивності випаровування або безпосереднє припинення полум'яного горіння. Останнє за умов масштабної пожежі здійснити важко.

Для гальмування випаровування рідин існує два концептуальні підходи: ізоляція та охолодження поверхні. Дослідження застосування таких засобів більш поширені для пожежогасіння, ніж для локалізації аварійного розливу рідин. Практичні напрями реалізації таких дій передбачають застосування пінних засобів, твердої вуглекислоти або твердих плавучих матеріалів [22, 226]. Ефективність дії таких заходів можна оцінити за зменшенням масових швидкостей випаровування $v_{m(e)}$ та вигорання $v_{m(b)}$.

При знаходженні рідин на відкритому просторі можливість запалювання зони загазованості визначають за порівнянням температури рідини з $t_{сп}$. Цій критичній температурі зберігання рідини відповідає певна критична $v_{m(e)}$ [82]. Відповідно якщо охолодити поверхню рідини до температури, меншої за $t_{сп}$, то інтенсивність випаровування стане меншою за критичну, а концентрація пари стане меншою за нижню КМПП і горіння припиниться. Засіб ізоляції, у свою чергу, повинен зменшити дифузію пари ГР у зону горіння.

Такі способи впливу на полум'яне горіння, як інгібування і флегматизація, для гасіння великих пожеж на відкритому просторі є важко застосованими [231, 234, 235], а для зменшення зони загазованості розливу токсичних рідин їх використання взагалі є неможливим. Флегматизація газового простору є одним з варіантів розведення середовища. Крім того, розведення небезпечних рідин більш безпечними розчинниками також може зменшити зону небезпечної загазованості. Але навіть для припинення горіння чистої водорозчинної ГР її необхідно розбавляти до мольної частки 0,01(ацетон)–0,2(оцтова кислота) [5], тобто у 5–100 разів. Це визначає необхідність застосування великих кількостей розчинника та наявності технічної можливості безпечного розташування відповідної кількості розчину без збільшення площі аварійного розливу, що на практиці не може бути реалізовано.

Типовими плавучими засобами ізоляції поверхні аварійного розливу рідин є піни [236], досліджено можливість ізоляції шаром спіненого поліакрілатного гелю [237], розроблено ізоляційні засоби у вигляді закритопористого твердого негорючого матеріалу (піноскло, ПС) [238, 239] та ПС із шаром неорганічного гелю [1]. Більшість із них забезпечує ізоляцію за рахунок наявності певного шару води (від плівки до декількох міліметрів). Саме вода здебільшого й виконує ізолюючу роль для реалізації гальмування випаровування рідин. Неорганічний гель також виконує функцію водонаповненого засобу. Звичайні піни швидко руйнуються, особливо за умови контакту з полярними рідинами; більшість ефективних піноутворювачів є у більшій чи меншій мірі токсичними та не забезпечують тривалого захисту [230, 236]. ПС, у свою чергу, має недостатню ізолюючу здатність для гальмування випаровування. Тому для покращення ізоляції більш легкозаймистих рідин за допомогою ПС необхідне утворення на його зовнішній поверхні ізолюючого шару, наприклад, у вигляді гелю.

Типовим плавучим засобом охолодження поверхні рідин є подача твердого діоксиду карбону CO_2 ($-78,4^\circ\text{C}$) [234], що зменшує зону загазованості, охолоджує та розбавлює зону горіння, запобігає вибуху. Твердий CO_2 зазвичай отримують у вигляді снігу, але він швидко сублімує, тому не повністю реалізує охолоджуючу здатність по відношенню до горизонтальної поверхні. Гранули CO_2 мають більшу густину, ніж рідини, тому осідають на дно. Гранули, більші за $0,5 \times 1,5$ см, головним чином, забирають

тепло в нижній частині резервуару та виділяють холодний негорючий газ, що охолоджує увесь об'єм та поверхню за рахунок перемішування шарів рідини; надалі цей негорючий газ флегматизує полум'яне горіння над поверхнею [234]. Але цей механізм підходить для припинення горіння менш легкозаймистих рідин. Гранули, менші за $0,5 \times 1,5$ см, внаслідок ефекту «кипіння» за інтенсивного газовиділення піддаються флотації на поверхню, де гранула починає «бігати» та втрачати свою масу аж до зникнення. Деяке занурення гранули підвищує ефективність механізму охолодження поверхні, але недостатньо. Крім того, гранула капсулюється охолодженою рідиною, що загусає. Недоліком цього засобу також є те, що CO_2 є парниковим газом.

Ефект охолодження у процесах пожежогасіння є універсальним, оскільки маса речовини, що подається у зону горіння, у будь-якому разі такий ефект створює, а тому бере участь у загальному механізмі припинення горіння даною вогнегасною речовиною. Тому, якщо домінуючим ефектом пожежогасіння є ізоляція, розбавлення або інгібування, можна говорити про наявність означеної додаткової дії. Для плавучих засобів охолоджуючий ефект виникає за умови, коли температура плавучого (наприклад, ізолюючого) шару менша за температуру рідини або наявні певні ендотермічні ефекти. Вода має більшу густину, ніж більшість рідин, тому для охолодження поверхні поки не використовується (крім «легкої води», яка тримається на поверхні у вигляді плівки завдяки зменшеному коефіцієнту поверхневого натягу; але її використання є екологічно неприйнятним [233]). Тому існує необхідність шукати нові плавучі охолоджуючі засоби. Охолоджуючу дію має закритопористе ПС, яку можна посилити за рахунок змочування водою [1] або охолодження у рефрижераторних системах. Бажаний баланс ізолюючих та охолоджуючих властивостей плавучих засобів гальмування випаровування на цей час докладно не вивчено. Тому цей науковий напрямок потребує подальших досліджень.

Проведений аналіз досліджень, присвячених гальмуванню випаровування рідин, показав, що у них переважає однобічний підхід до вирішення цього питання, що проявляється у використанні або ізолюючих, або охолоджуючих ефектів. Вказані роботи не розглядають внесків та бажаний баланс цих ефектів, а також їх загальний вплив на зменшення концентрації пари та зони загазованості.

Таким чином, потребує вирішення наукова проблема вдосконалення засобів керування розмірами зони загазованості та ефективності пожежогасіння. Вирішення даної проблеми передбачає проведення досліджень щодо встановлення частки охолоджуючої та ізолюючої дії на рідину для досягнення ефекту зменшення зони загазованості шляхом аналізу типових та перспективних засобів відповідної дії. У даній роботі зосереджено увагу на таких перспективних засобах сповільнення інтенсивності випаровування рідин як піноскло та неорганічні гелі.

Особливості пожежогасіння полярних рідин. Серед великої різноманітності легкозаймистих рідин особливе місце займають спирти, які є поширеним представником класу полярних рідин, а також – складовими змішаних палив, які також відносяться до полярних рідин. Гасіння полярних рідин є дуже складним і вимагає додаткових тактико-технічних рішень [240].

Незважаючи на те, що гасіння спиртів можливо досягти майже всіма видами вогнегасних речовин [240], на сьогодні ефективним засобом для їх гасіння визнано лише піни спеціального призначення. Для отримання вогнегасних пін на основі спиртостійких піноутворювачів із маркуванням «AR» («спиртостійкий») або «АТС» («концентрат типу спирту») необхідно введення до їх складу фторвмісних ПАР, які мають низькі еколого-економічні показники [241–243]. Гасіння все одно вимагає подачі великих обсягів піни, що знижує економічні характеристики повітряно-пінних вогнегасних засобів. Також застосування пін для гасіння спиртів призводить до їх забруднення та неможливості подальшого цільового використання. Що є прихованим фактором додаткового погіршення економічних характеристик повітряно-пінних вогнегасних засобів при гасінні спиртів.

З огляду на проблеми гасіння полярних рідин продовжується пошук інших плавучих вогнегасних систем. Серед них для ізолювання поверхні рідини спадає на думку використання речовин, схожих на пінопласт, але вони мають низьку температурну та хімічну стійкість. Вони руйнуються під дією інтенсивних променистих потоків від полум'я та від контакту з рядом легкозаймистих рідин. Тому пінопласти будуть мати проблеми у використанні навіть для зменшення зони загазованості аварійного розливу. Таким чином, питання припинення горіння

спиртовмісних рідин на даний момент не має комплексного вирішення, що зумовлює актуальність розробки принципово нових вогнегасних засобів для цих цілей.

Серед нових засобів гасіння ГР можна відзначити легкі тверді пористі матеріали низької щільності, на поверхню яких наносять шар гелю [1]. Наприклад, піноскло (ПС) – пористий неорганічний, нетоксичний, вогне- та водостійкий, теплоізоляційний матеріал. Внутрішні пори подрібненого ПС закриті, а зовнішні відкриті. Тому подрібнене ПС має густину меншу за густину рідин та плавучість, а також може утримувати велику кількість води в зовнішніх порах. Плавучість ПС виявляється достатньою, щоб частина зернистого шару ПС або залишалася над поверхнею рідини та виконувала ізолюючу функцію, або щоб витримувати шар певних неплавучих речовин [22, 239]. ПС не руйнується під впливом температури полум'я. Можливість подачі ПС без втрат визначається тим, що гранули ПС не відносяться конвекційними потоками полум'я. Застосування ПС для пожежогасіння є перспективним також за екологічними та економічними параметрами (не забруднює рідину, може використовуватися повторно).

У роботах [1, 238, 244] встановлено, що шар зернистого ПС, крім забезпечення плавучості гелю, справляє охолоджуючу дію на верхній шар ГР та незначну ізоляційну для пари ГР. У роботі [238] промодельовано ізоляційні властивості такого двошарового матеріалу. Запропоновано підвищувати охолоджуючі властивості ПС шляхом змочування його водою [1, 24, 244]. За дослідом встановлено, що зволожене подрібнене ПС виявляє значно більший ефект охолодження, ніж сухе [13].

Оскільки ізолююча дія ПС є незначною, запропоновано бінарну вогнегасну систему на його основі: ПС у якості плавучого носія з нанесенням на нього шару неорганічного гелю на основі хімічних гелеутворюючих систем (ГУС) [1]. Шар гелю забезпечує високі ізолюючі характеристики такого засобу пожежогасіння по відношенню до пари багатьох ГР. Недоліком такого вогнегасного засобу є відносно низька охолоджуюча дія та полегшена дифузія пари полярних рідин крізь шар водовмісного гелю. У роботах [1, 24, 244] розглянуто охолоджуючі, ізоляційні та вогнегасні характеристики такого двошарового матеріалу щодо вуглеводневих рідин. Але полярні рідини (водорозчинні спирти) можна гасити сухим ПС з недостатньою ефективністю [1]. Докладніше вогнегасні засоби на основі ПС для гасіння спиртів не

досліджено. Проведено попередні досліді для змоченого ПС [15, 244] та встановлено, що воно має більші охолоджуючі властивості, ніж сухе, та приблизно однакові для полярних та неполярних рідин. Крім того, для змоченого ПС виникає додаткова вогнегасна дія – ефект розведення зони горіння парою води, яка випаровує з відкритих пор ПС, що флегматизує зону горіння. Це зменшує інтенсивність горіння та може привести до погасання полум'я. Але змочене ПС має меншу плавучість, ніж сухе, а тому меншу ізолюючу дію, що обмежує можливості використання. Для встановлення вогнегасних властивостей змоченого ПС необхідно провести додаткові експериментальні дослідження.

6.2.2 Дослідження охолоджуючих та ізолюючих властивостей вогнегасних засобів на основі піноскла за умови гасіння пожеж класу «В»

6.2.2.1 Дослідження гасіння рідких органічних речовин сухим піносклом

Гасіння ізолюванням або охолодженням поверхні поцілено на сповільнення випаровування з досягненням концентрації пари менше за нижню КМПП (φ_n). Існує теоретичний коефіцієнт сповільнення випаровування, який необхідно забезпечити: так, за $t_{\text{кип}}$ концентрація пари рідин – 100 %, для бензину $\varphi_n \approx 1$ %, тоді необхідне сповільнення випаровування у 100 разів. Первинний ефект дії ПС на поверхню рідини – охолодження, але для легкокиплячих рідин він є незначним – близько 5 °С, що зменшує тиск насиченої пари на 10–12 кПа та аналогічну частку концентрації. Ізолююча дія ПС має 2 складові: зменшення площі випаровування та гальмування дифузії пари у зону горіння, причому перша складова є головною. З урахуванням наявності на поверхні рідини частинок ПС площа випаровування, концентрація пари над рідиною знижуються приблизно на 50 % (зменшується масова швидкість випаровування). Зернисте сухе закритопористе ПС забезпечує ефективне гасіння лише для висококиплячих рідин (з $t_{\text{сп}} > 100$ °С, вогнегасний шар сухого ПС становить 4–6 см). Додаткова ізолююча дія ПС – екранування поверхні рідини від випромінювання полум'я, тепловий потік від якого вже є зменшеним за рахунок попередніх стадій охолодження та ізолювання. Гасіння бензину (гексану) потребує накопичити шар ПС товщиною 0,5 м, що не технологічно, тому розроблено варіант гасіння з базовим шаром сухого ПС 12 см та завершенням гасіння

шляхом додавання ізолюючого шару неорганічного гелю (продукт реакції аерозолів 10 % розчинів хлористого кальцію та рідкого скла) з витратою 0,2 г/см², що забезпечує сповільнення випаровування, ще у 30 разів. Тобто ПС забезпечило зниження інтенсивності випаровування від стану кипіння на 70 % (у 3,3 рази).

В якості ГР для проведення експерименту були обрані представники ряду одноатомних спиртів нормальної та ізобудови: етанол, ізопропанол, н-бутанол, н-пентанол та н-гептанол, а також деякі алкани для порівняння – октан, декан, додекан, машинне мастило І-20. Деякі характеристики спиртів наведено у табл. 6.2.

Таблиця 6.2. Характерні параметри спиртів, обраних для дослідження

Спирт	Вміст води, ω, мас. %	Температура спалаху, t _{сп} , °С	Нижча масова теплота згоряння, Q _н [66], кДж/кг
етанол	4	14	27200
ізопропанол	1,5	14	30100
н-бутанол	0,2	35	36800
н-пентанол	0,1	36	38400
н-гептанол	-	74	40400

У ході аналізу експерименту враховано, що технічні етанол та ізопропанол містять помітні кількості води. Вміст води у цих спиртах визначено шляхом вимірювання їх густини та показників заломлення. У табл. 6.2 температури спалаху спиртів наведені для зразків, що містять вказану кількість води.

Основним кількісним параметром, що визначає інтенсивність горіння ГР або її втрати шляхом випаровування, є масова швидкість вигорання або випаровування:

$$V_m = \frac{\Delta m}{\tau \cdot S}, \text{ г/м}^2 \text{ с}, \quad (6.1)$$

де Δm – зміна маси рідини в досліді, кг; τ – час горіння або випаровування рідини, с; S – площа поверхні рідини, м².

На першому етапі досліджень було вивчено швидкість вигорання рідин із вільної поверхні. Як лабораторне модельне вогнище пожежі класу «В» використано металеву циліндричну ємність діаметром 11,2 см з $S_{\text{пож}} = 98,5 \text{ см}^2$: 250 мл органічної рідини утворювали шар близько 2,5 см. Після запалювання вогнища проводилося визначення втрати маси усієї системи гравіметричним методом за допомогою електронних ваг безперервної дії ТНВ-600 з точністю 0,01 г за температури середовища $18 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Наступним етапом досліджень було вивчення швидкості вигорання з рівномірно нанесеним шаром ПС фракції 1–1,5 см, рис. 6.1. Після 2 хв. вільного горіння вогнища на поверхню ГР був нанесений шар ПС 2 см. Через 1 хв. горіння крізь шар ПС після стабілізації розміру полум'я проводилася реєстрація втрати маси вогнища з інтервалом 30 с протягом 3 хв. Результати дослідів показали, що масова швидкість вигорання протягом такого вимірювання була сталою. Після нанесення наступного 1 см ПС проводилося повторення вимірювання втрати маси аж до накопичення такого шару ПС, який забезпечував припинення горіння. Ємність дозволяла накопичувати шар ПС 10 см. Після досягнення вогнегасного шару ПС проведено вимірювання масової швидкості випаровування рідини крізь цей шар ПС без наявності горіння, але у гарячому стані.

На рис. 6.1 наведено визначені за результатами дослідів масові швидкості вигорання та випаровування досліджених вуглеводнів.

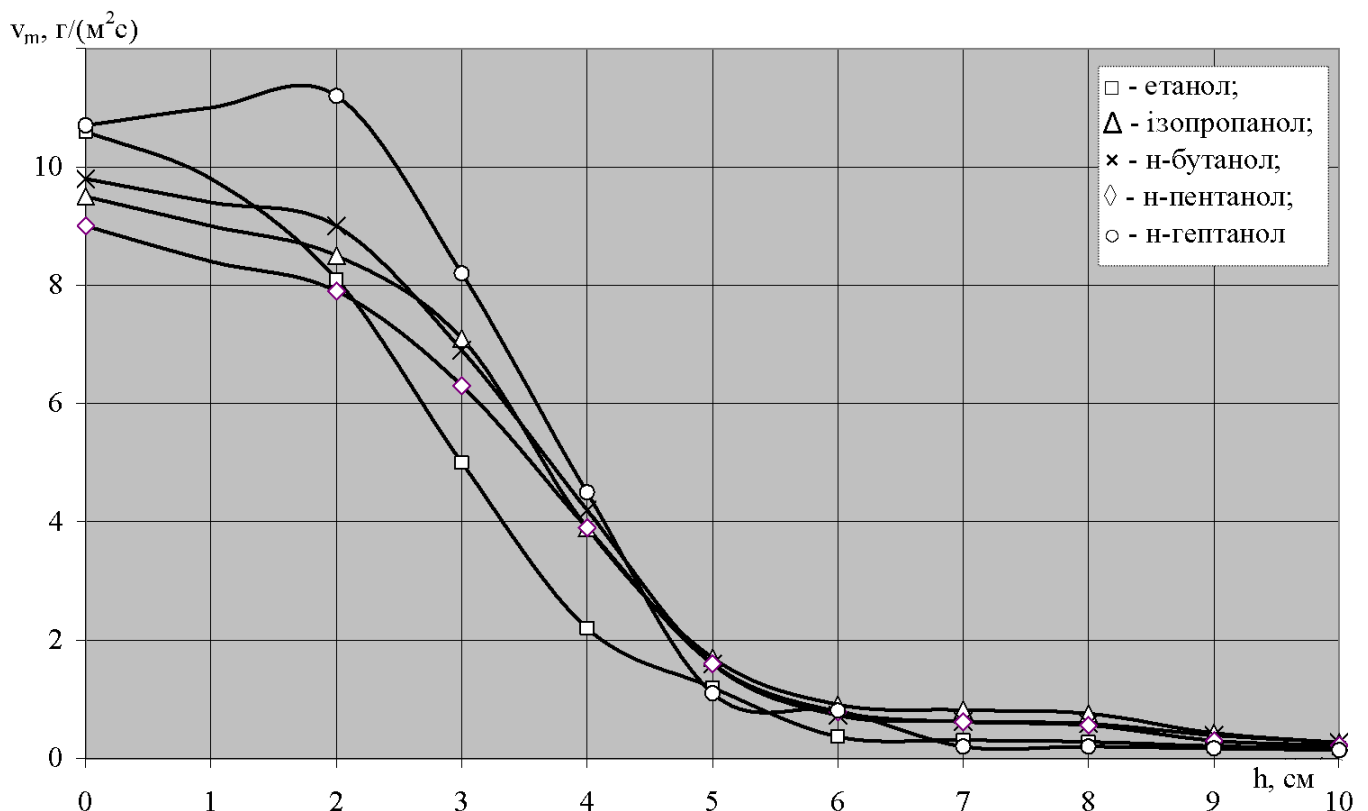


Рис. 6.1. Масові швидкості вигорання (та випаровування з гарячого стану) для $h_{\text{ПС}} = 10$ см) досліджуваних спиртів за різних товщин шару піноскла

У межах такої методики дослідів частина поданого ПС занурюється у рідину під своєю вагою, але плавучість ПС у різних рідинах є різною, а шар рідини 2,5 см для

великих шарів ПС виявляється замалим, тому ПС притоплюється до дна. За таких умов наведено значення загальної товщини шару ПС, яке було подано, як суму шарів ПС нижче та вище рівня рідини.

Дані графіка демонструють для шару ПС 2 см слабке зменшення v_m , а для н-гептанолу й незначне зростання, що може свідчити про різний коефіцієнт змочування ПС рідинами. Для шару ПС 5 см спостерігається найбільш інтенсивне зменшення v_m для всіх ГР. Після накопичення шару ПС 6 см v_m знижується повільно з дуже слабким горінням на локальних осередках, яке припиняється після накопичення шару ПС 9 см для даних ГР. Ступінчасте зменшення v_m в цьому діапазоні шарів ПС відповідає припиненню горіння та переходу в процес випаровування за умов нагрітого стану.

Також звертає на себе увагу нелогічність поведінки V_m для н-спиртів, на що було звернуто увагу в розділі 2.1.4. Очікувалося, що V_m буде пропорційною температурам кипіння ($t_{\text{кип}}$ спирту-ректифікату навіть на $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ менша за $t_{\text{кип}}$ хімічно чистого спирту) або спалаху. Але виявилось, що формування даного параметра набагато складніше – він є результатом сукупності комплексу факторів: $t_{\text{сп}}$, $t_{\text{кип}}$, $t_{\text{сс}}$, нижньої КМПП, молярної маси, а наявність пульсаційності цього параметра в гомологічному ряду вимагає враховувати й температури плавлення. Тому за довідковими даними найбільшу V_m має н-бутанол; у досліді – н-гептанол, що можливо пояснюється кращою змочуваністю вільних бортів. Крім того, інтерпретації результатів досліді заважає додатковий вміст води у технічних спиртах із різною часткою, що визначається точкою азеотропності. Але й тут є аномалія: очікувалося, що вміст води буде зменшувати V_m , оскільки дещо зростають $t_{\text{сп}}$ та $t_{\text{сс}}$, тобто умови утворення горючої пари та її запалювання погіршуються. Скоріш за все вміст води посилює змочуваність сталевих поверхонь вільних бортів, що збільшує площу горіння та V_m (але під час подавання ПС такого ефекту немає).

Під час вигорання поверхня рідини має $t_{\text{кип}}$, але за ізолювання – зменшується. Якщо головним механізмом припинення горіння є охолодження, то відповідний ефект досягається за охолодження поверхні менше, ніж $t_{\text{сп}}$. Однаковий шар ПС надає приблизно однакове охолодження поверхні та ізолювання випаровування, але ці ефекти становлять різну частку від $t_{\text{кип}}$ та нижньої КМПП, тому зниження V_m за накопичення шару ПС не є абсолютно синхронним. Натомість залежність товщини вогнегасного шару ПС для

спиртів від їх $t_{\text{сп}}$ поводить себе більш очікувано та збігається з даними для алканів (полярні та неполярні рідини), рис. 6.2. Для гасіння перших членів рядів одноатомних спиртів (етанолу та ізопропанолу) виявився достатнім менший шар ПС, ніж для більш важких спиртів, хоча технічні етанол та ізопропанол мають менші $t_{\text{сп}}$, що передбачало значні вогнегасні шари ПС. Така аномалія суперечить загальній тенденції, отриманій для вуглеводневих рідин [1, 232]. Дане явище можна пояснити тим, що ці спирти мають менші теплоти згоряння (27200 та 30100 кДж/кг), ніж алкани з аналогічною $t_{\text{сп}}$ (44500–44800 кДж/кг), більше значення нижньої КМПП, $t_{\text{сс}}$ та вміст води. Вміст води створює багато гальмівних факторів на процес горіння рідини: збільшуються $t_{\text{сп}}$ та $t_{\text{сс}}$, нижня КМПП, пара води флегматизує зону горіння, зменшуються теплота згоряння та температура полум'я.

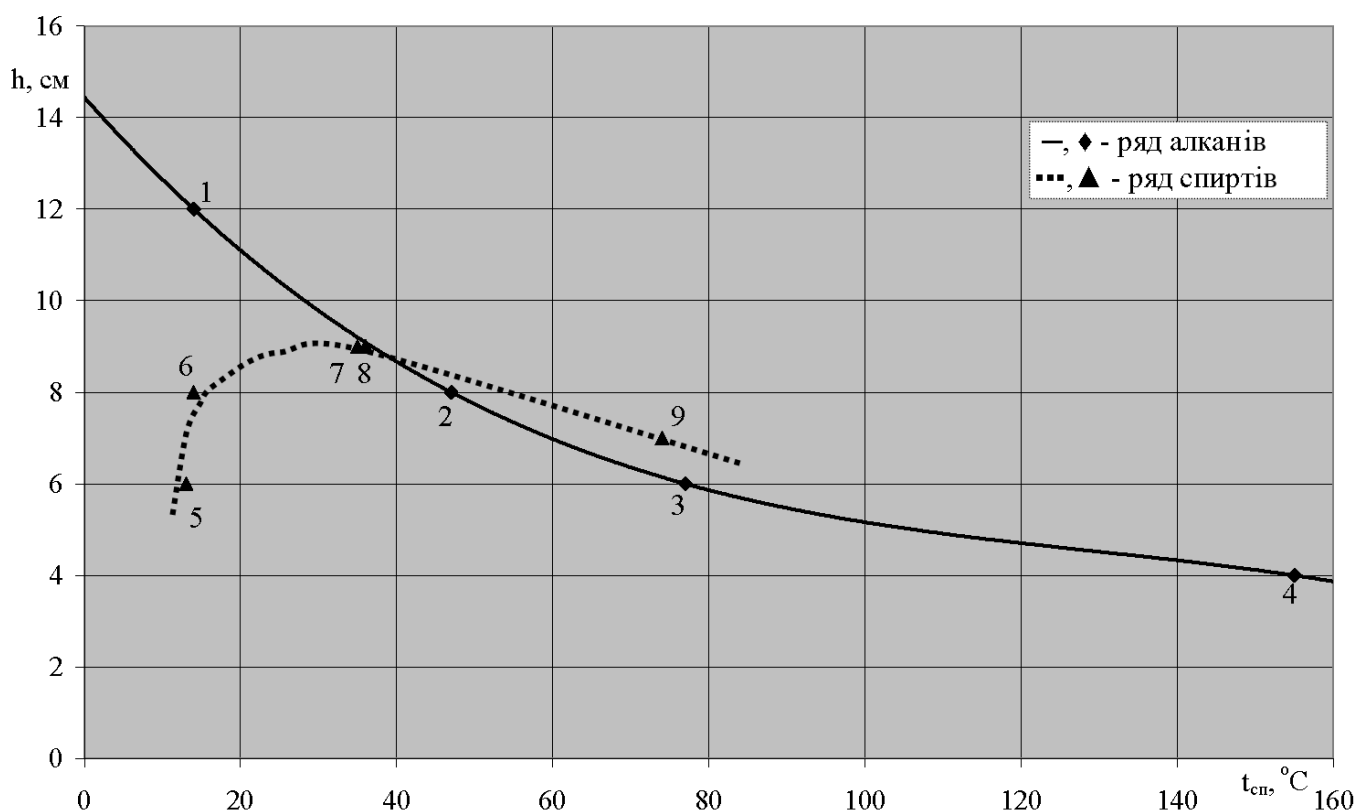


Рис. 6.2. Вогнегасний шар сухого ПС залежно від температур спалаху алканів та спиртів:

1 – н-октан, 2 – н-декан, 3 – н-додекан, 4 – машинне мастило І-20, 5 – технічний етанол, 6 – технічний ізопропіловий спирт, 7 – н-бутанол, 8 – н-пентанол, 9 – н-гептанол

Для спиртів у діапазоні етанол–гептанол вогнегасний шар сухого ПС на лабораторному вогнищі склав 7–9 см, що є близьким показником порівняно з алканами з аналогічними $t_{\text{сп}}$. Шар ПС до 2 см так само не має ізолюючої дії. з урахуванням плавучості та витискання рідини шаром ПС він починав торкатися дна,

коли мав товщину 10 см, при цьому рівень рідини підвищувався з 2,5 до 5 см.

6.2.2.2 Дослідження гасіння рідких вуглеводнів бінарними вогнегасними системами на основі піноскла

Для продовження досліджень у якості ГР було обрано алкани та їх технічні суміші: бензин, уайт-спірит, октан, гас, декан, додекан, індустріальне мастило I-20, дизельне пальне. Методика досліджень змінилася за рахунок додавання операції змочування ПС: заливання ПС водою та притискання вантажем для повного занурювання під шар води. Після 1 хв. такого змочування ПС, здійснювалося його витримання на сітці 5 хв. для вільного стікання надлишку води, який вже не можуть стабільно утримувати зовнішні пори. За таких умов ПС набирає та утримує до 50 % води від своєї загальної маси.

Змінилася й методика оцінювання впливу нарощування шару ПС на поверхні горючої рідини на інтенсивність горіння. Для змоченого ПС неможливо напряду за дослідом визначити масову швидкість вигорання рідини за методикою для сухого ПС, оскільки втрата маси модельного вогнища під час горіння рідини обумовлена як процесом вигорання, так і процесом випарування води зі змоченого ПС. Тому для кількісної характеристики інтенсивності горіння обрано інший параметр на основі даних попередніх досліджень [1], а саме – висоту полум'я, а також частка площі поверхні шару ПС, яка охоплена полум'ям під час слабкого горіння. На підставі таких параметрів для візуальних спостережень сформовано шестибальну систему оцінювання відносної інтенсивності горіння рідин: 5 балів – дуже високе полум'я, його висота порівняна з висотою полум'я на вільній поверхні; 4 бали – високе полум'я, його висота становить близько половини висоти полум'я на вільній поверхні; 3 бали – послаблене полум'я, його висота становить близько 1/10 висоти полум'я на вільній поверхні; 2 бали – слабе полум'я, його висота становить менше 1/10 висоти полум'я на вільній поверхні; 1 бал – дуже слабе полум'я з висотою менше 1/10 висоти полум'я на вільній поверхні, яке спостерігається менше, ніж на половині поверхні шару ПС;

Результат дослідження припинення горіння рідких вуглеводнів та їх технічних сумішей за умови нарощування шару змоченого ПС на лабораторному модельному вогнищі наступний: слабка або дуже слабка інтенсивність горіння спостерігалися за нанесення на рідину, що горить, шару змоченого ПС для машинного мастила – 2 см,

для додекану – 3 см, для дизельного пального – 4 см, для декану – 6 см, для гасу – 7 см, для октану – 8 см, для уайт-спіриту – 12 см, для бензину – 14 см; повне згасання полум'я – за шару змоченого ПС для машинного мастила – 3 см, для додекану – 4 см, для дизельного пального – 5 см, для декану – 7 см, для гасу – 8 см, для октану – 10 см, для уайт-спіриту та бензину остаточне завершення гасіння не досягнуто.

Випробувано завершення гасіння дуже слабкого полум'я над шаром ПС (1 бал інтенсивності) розпилюванням розчинів ГУС ($\text{CaCl}_2(10\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(10\%)$) на поверхню ПС, які реагують у польоті та формують на поверхні шар гелю (витрата $0,2 \text{ г/см}^2$). Дослід показав, що для досліджених ГР (крім особливо легкозаймистих із малою густиною – бензину й уайт-спіриту) використання вологого ПС зменшує вогнегасний шар ПС на 1–2 см, додавання гелю – ще на 1–2 см. Для рідин із більшою $t_{\text{сп}}$ товщина вогнегасного шару для усіх способів використання ПС зменшується. Якщо оцінити зменшення товщини вогнегасного шару на 1–2 см як частку від усього вогнегасного шару, то для більш легкозаймистих рідин вона становить близько 12 %, а для менш горючих рідин – 25 % (машинне мастило І20).

Аналіз отриманих даних дозволив встановити універсальну апроксимаційну залежність, яка прогнозує товщину вогнегасного шару ПС для припинення горіння неполярних рідин на модельному вогнищі на підставі значень $t_{\text{сп}}$ ГР та для різних варіантів застосування вогнегасних систем на основі ПС:

$$h_{\text{заг}} = h_o \left(\frac{273}{T_{\text{сп}}} \right)^k + h_b, \text{ см}; \quad (6.2)$$

де k – коефіцієнт комплексної охолоджуючо-ізолюючої дії ПС для гасіння різних вогнищ пожеж класу «В» (з різною площею горіння); h_b – базовий вогнегасний шар ПС, см; h_o – базовий додатковий шар ПС для гасіння умовної рідини з $T_{\text{сп}} = 273 \text{ К}$, см; $T_{\text{сп}}$ – температура спалаху рідини, К; коефіцієнти рівняння (6.2) для прогнозування гасіння ГР на лабораторному вогнищі сухим ПС $h_b = 3,4 \text{ см}$, $h_o = 11,5 \text{ см}$; змоченим ПС – $h_b = 2,5 \text{ см}$, $h_o = 10 \text{ см}$; змоченим ПС із наступним подаванням ГУС з витратою $0,2 \text{ г/см}^2$ – $h_b = 1,7 \text{ см}$, $h_o = 8 \text{ см}$; для усіх способів застосування ПС під час гасіння пожеж класу «В» $k = 6$.

Бензин та уайт-спірит ($t_{\text{сп}} < 0$) на лабораторному вогнищі виявилось неможливо

загасити лише зернистим ПС без завершення гасіння за допомогою ГУС (не вистачає висоти вільного борта). Тому досліди було продовжено на модифікованому вогнищі пожежі «2В» зі збільшеними бортами [1, 232]. Встановлено, що для гасіння бензину вогнегасний шар змоченого ПС – 65,5 см (більша частина з якого занурюється), а сухого ПС – 50 см; для уайт-спіриту – 32 см змоченого ПС та 24 см сухого ПС. Для рівняння (6.2) коефіцієнти для опису залежності товщини вогнегасного шару для гасіння алканів на модельному вогнищі «2В» на підставі їх $t_{сп}$ становлять: для сухого ПС – $h_b=4,5$ см, $h_o=20$ см, $k=6$; для змоченого – $h_b=3$ см, $h_o=27$ см, $k=7$.

Таким чином, легкокиплячі особливо небезпечні ЛЗР краще гасити сухим ПС, оскільки температуру верхнього шару ГР, нагрітого полум'ям, неможливо знизити до $t_{сп}$ цих рідини вогнегасним засобом зі стандартною температурою. Під час гасіння таких рідин вогнегасний ефект досягається, головним чином, за рахунок ізолюючої дії шару зернистого ПС. Змочене ПС глибше занурюється у ГР, тому для створення ізолюючого шару над поверхнею необхідне подавання більшої кількості ПС. Занурений шар ПС надає охолоджуючу дію, що частково зменшує температуру поверхні рідини, а тому інтенсивності випаровування та горіння. Гасіння алканів класу «ЛЗР» з $t_{сп} < 28$ °С краще здійснювати сухим ПС: вогнегасний шар ПС для бензину можна зменшити з 50 до 12 см (на 76 %) у разі завершення гасіння за допомогою подавання гелю з витратою 0,2 г/см². Для гасіння рідин класу «горючі рідини» з $t_{сп} > 61$ °С більш ефективно вже змочене ПС.

Формула (6.2) працює з тими ж коефіцієнтами і для хімічно чистих спиртів за умови гасіння сухим ПС (надає завищені значення на 1–2 см). Гасіння водорозчинних рідин змоченим ПС або ПС з шаром гелю менш ефективно внаслідок більш інтенсивної дифузії пари таких рідин крізь зазначені вогнегасні водовмісні плавучі системи [13].

6.2.2.3 Визначення плавучості піноскла у спиртах

Розвиток напрямку пожежогасіння рідин на основі твердого плавучого зернистого засобу (ПС) передбачає встановлення певного співвідношення між ізолюючими та охолоджуючими властивостями шару. Під час вигорання поверхня рідини має $t_{кип}$, але за ізолювання – зменшується. Якщо головним механізмом припинення горіння є охолодження, то відповідний ефект досягається за охолодження поверхні менше, ніж $t_{сп}$. Однаковий шар ПС надає приблизно однакове охолодження поверхні та ізолювання

випаровування, але ці ефекти становлять різну частку від $t_{\text{кип}}$ та нижньої КМПП, тому зниження V_m за накопичення шару ПС не є абсолютно синхронним. Вміст води створює багато гальмівних факторів на процес горіння: збільшуються $t_{\text{сп}}$ та $t_{\text{сс}}$, нижня КМПП, пара води флегматизує зону горіння, зменшуються теплота згоряння та температура полум'я, може посилити змочування сталевих поверхонь вільних бортів, що збільшує площу горіння та V_m (але під час подавання ПС такого ефекту немає).

Внаслідок водорозчинності легких спиртів процес їх гасіння пінами, змоченим ПС або ПС з шаром гелю є ускладненим, що вимагає пошуку оптимальних режимів та систем. Вогнегасні властивості систем на основі зернистого ПС визначаються балансом охолоджуючого та ізоляційного впливів. Охолоджуючі властивості обумовлені опусканням частини шару ПС у рідину, що горить. Ізоляційні властивості визначаються шаром ПС, який залишився над рівнем рідини. Для визначення товщини цих шарів ПС необхідно провести дослідження плавучості ПС у різних спиртах. Прямий розрахунок плавучості за даними про густину рідин і ПС є неможливим, оскільки подрібнене ПС має відкриті зовнішні пори, які можуть бути частково або повністю заповнені рідиною.

Досліджено технічні спирти із вмістом води менше 0,2% мас., для етанолу – 4 %, ізопропанолу – 1,5 %. Розчини для утворення ГУС готувалися послідовним розведенням відповідних речовин: для насиченого розчину кальцій хлориду використано CaCl технічний. Надалі за допомогою гравіметричного контролю створено робочі 10 % розчини з насиченого CaCl та рідкого натрієвого скла. Контроль концентрації здійснено за густиною ареометричним методом. Для подачі компонентів ГУС використано побутові фарбопульти ОП-2. Діаметр крапель аерозолу становив 0,2–0,5 мм. Визначення мас речовин здійснено вагами ТНВ-600 з точністю зважування $\pm 0,01$ г.

Для дослідів було обрано подрібнене ПС фракції 1–1,5 см. Характеристики ПС: густина дійсна – 186, уявна – 105 кг/м³; плавучість сухого ПС у воді 0,57; плавучість змоченого ПС у воді 0,54; водоутримання 29 %; теплоємність 0,78 кДж/(кг·К). Створення змоченого ПС проведено за наведеною вище методикою, розділ 6.2.2.2.

Піноскло як пористий матеріал, який має частину закритих пор, що визначає його плавучість. Кількісним показником плавучості (П) обрано відношення висоти

шару ПС, який знаходиться над рівнем рідини, до загальної висоти шару ПС:

$$\Pi = h_{\uparrow}/h = h_{\uparrow}/(h_{\uparrow} + h_{\downarrow}) \quad (6.3)$$

де h – загальна товщина шару ПС; $h_{\uparrow}$ – висота шару ПС над шаром рідини; $h_{\downarrow}$ – висота шару ПС, який опустився у шар рідини. Тоді товщини шару ПС над і під рівнем рідини: $h_{\uparrow} = h \cdot \Pi$, $h_{\downarrow} = h(1 - \Pi)$.

Показником вмісту води у змоченому ПС обрано водоутримання (B), яке має створити додаткову охолоджуючу дію для ПС:

$$B = m_{H_2O}/(m_{H_2O} + m_{ПС}), \quad (6.4)$$

де m_{H_2O} – маса води, $m_{ПС}$ – маса сухого ПС.

Для визначення плавучості ПС у скляний широкий циліндр об'ємом 2 дм³ було розташовано 1 дм³ ГР або води, потім – 1 дм³ зернистого ПС. Визначенню підлягали висота зануреного та над рівнем рідини шарів ПС візуальним методом за допомогою лінійки. Отримані дані щодо плавучості ПС фракції 1–1,5 см за температури 20 °С наведено разом із густинами (ρ) досліджених ГР у табл. 6.3. Для рідин одного гомологічного ряду плавучість сухого ПС виявилася пропорційною густині рідин, але для зволоженого ПС виявлено осциляційність і відсутність прямої пропорційності до густини. Осциляційність даного параметра можна пояснити різним агрегуванням спиртів із водою, що досліджено у розділі 2.2.7.

Таблиця 6.3. Плавучість зернистого сухого (Π_1) і змоченого (Π_2) піноскла у спиртах та воді

Рідина	Густина, ρ , кг/м ³	Плавучість Π_1	Плавучість Π_2
метанол	791,5	0,47	0,45
етанол	789,3	0,47	0,44
пропанол-2	785,1	0,46	0,45
бутанол-1	808,6	0,48	0,46
пентанол-1	814,4	0,48	0,44
гептанол -1	821,9	0,49	0,45
октанол-1	824,6	0,49	0,46
етиленгліколь	1113,0	0,66	0,62
гліцерин	1259,4	0,76	0,74
вода	998,2	0,57	0,54

На рис. 6.3 наведено плавучість ПС у рідинах: *алкани* – пентан, гептан, октан, декан, додекан, петролейний ефір, уайт-спірит, бензин, керосин, дизельне пальне, машинне мастило; *спирти* – метанол, етанол, ізопропанол, н-бутанол, н-пентанол, н-гептанол, н-октанол, етиленгліколь, гліцерин. Плавучість сухого (0,46–0,76) та вологого (0,44–0,74) ПС у спиртах виявилася набагато більшою, ніж в алканах: 0,36–0,58 та вологого 0,31–0,49 відповідно [1], що є пропорційним густинам рідин, рис. 6.3. Якщо порівнювати з алканами з тією самою каркасною довжиною молекули, то у спиртах плавучість ПС набагато більша (бутанол – 0,48, пентан – 0,36); якщо дивитись за близькою густиною – то в алканах плавучість сухого ПС дещо більша (у додекані – 0,48, у метанолі – 0,47), а вологого – дещо менша (у додекані – 0,4, у метанолі – 0,45). Тобто змочуваність ПС алканами більша, ніж спиртами з тією самою густиною. Крім того, метанол, етанол, пропанол-2, етиленгліколь та гліцерин – необмежено розчинні у воді, тому в зовнішніх порах вологого ПС частина води заміщується на горючу рідину. Цей ефект додатково пояснює нелінійність плавучості у спиртах та різницю з алканами.

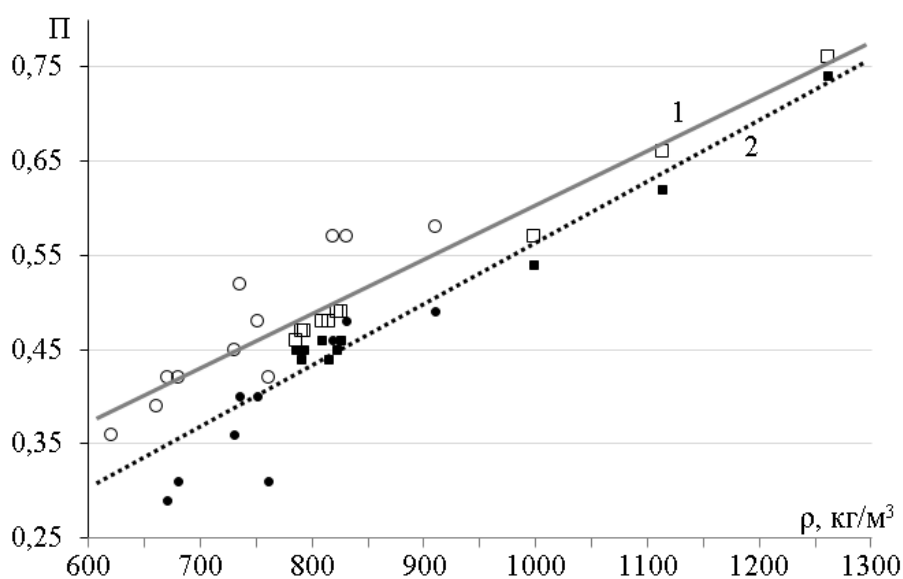


Рис. 6.3. Плавучість піноскла залежно від густини рідин:

1, ○, □ – сухе ПС; 2, ●, ■ – вологе ПС; ○, ● – алкани, □, ■ – спирти

Для горючих рідин існує вогнегасний шар ПС; для більш легких, таких як пентан, він досягає 70 см, тому ПС доцільно застосовувати як базову плавучу негорючу речовину (над шаром якої ще триває послаблене горіння). Простим шляхом покращення вогнегасних властивостей ПС є його попереднє змочування водою або

розчином інгібітора з одноетапним подаванням засобу. Це зменшує плавучість ПС – непритоплену (ізолюючу) частину повного шару і збільшує занурену (охладжуючу). Вологе ПС у 5 разів краще охолоджує поверхню рідини, що горить, ніж сухе, та має вогнегасний шар на 1–2 см менше. Плавучість ПС у спиртах 0,46–0,76 для сухого та 0,44–0,74 для вологого, що більше, ніж в алканах: 0,36–0,58 і 0,31–0,49 [1] відповідно.

Для пентану вологе ПС можна вважати не плавучим. Це показує, що змочуваність ПС алканами більша, ніж спиртами з тією самою густиною. Крім того, охолодження поверхні рідини, що горить, змоченим ПС, будуть різнитися залежно від температури рідини: до 100 °С – повільний нагрів води; до 120 °С – повільне закипання; вище за 120 °С – швидке закипання з розбризкуванням гарячих крапель води. Залежність плавучості сухого та вологого ПС від густини рідини у першому наближенні описано рівняннями: $P_{\text{сух}} = 0,0006\rho + 0,0266$, $P_{\text{вол}} = 0,0007\rho - 0,1297$. Із залежностей найбільше випадає технічна суміш алканів уайт-спірит із густиною 770 кг/м³.

Цікаво також дослідити взаємозв'язок базового параметра пожежогасіння рідин $t_{\text{сп}}$ з плавучістю та з густиною рідини, як пов'язаним параметром, рис. 6.4.

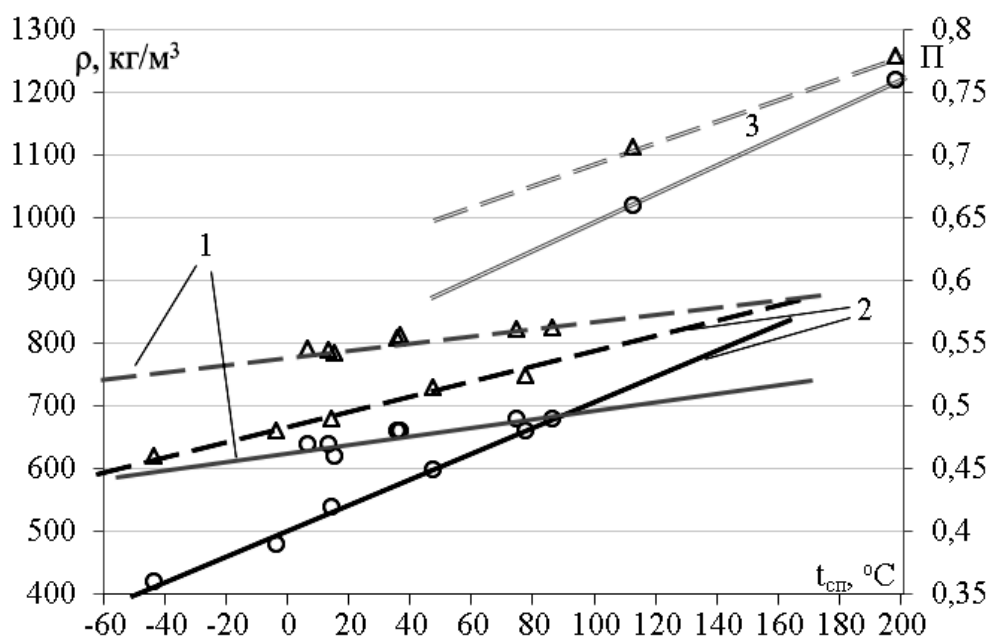


Рис. 6.4. Взаємозв'язок $t_{\text{сп}}$ рідин із їх густиною (---, Δ) та плавучістю сухого ПС (—, $\circ$):

1 – н-спирти від метанолу до октанолю; 2 – н-алкани від пентану до октану;

3 – багатоатомні спирти (етиленгліколь, гліцерин)

Оскільки плавучість ПС визначає механізм та ефективність його застосування

для пожежогасіння, перспективним виглядало отримати спільні залежності. Але цього не було отримано, що свідчить про умовність $t_{\text{сп}}$ як базового параметра для нормування витрати ПС для пожежогасіння. Тим не менш, існують залежності у межах гомологічних рядів: для н-алканів – $\Pi = 0,001(t_{\text{сп}}+60) + 0,3399$, $\rho = 1,1239(t_{\text{сп}} + 60) + 599,21$, кг/м³; для н-спиртів – $\Pi = 0,0003(t_{\text{сп}} + 60) + 0,4521$, $\rho = 0,438(t_{\text{сп}}+60) + 763,41$, кг/м³, де «-60 °C» – умовна найменша температура спалаху рідин.

Таким чином, визначено плавучість ПС у спиртах та алканах нормальної будови та деяких їх технічних сумішах. Плавучість визначає частки ізолюючої та охолоджуючої дії, які працюють за індивідуального шару ПС, а також – масу додаткової вогнегасної речовини, яку може витримати ПС без занурення цієї речовини у горючу рідину. Це може стосуватися таких додаткових засобів як піна, вермикуліт або перліт, гель, гранули CO₂ тощо. Дослідження плавучості ПС показало, що в алканах з аналогічною довжиною молекули вона є меншою, ніж у спиртах, а якщо порівнювати рідини з однаковою густиною – більшою. Продемонстровано залежності плавучості сухого та вологого ПС від густини рідини та відображено їх у математичній формі з невисокою кореляцією $R^2 = 0,9$. Частково це визначається тим, що розглянуті, поряд з індивідуальними рідинами, їх технічні суміші мають варіативність густин, а також можуть мати різну змочуваність поверхні ПС.

Плавучість сухого та вологого ПС відрізняються не настільки сильно, як це передбачає набрана маса води, оскільки ті самі зовнішні відкриті пори, які раніше заповнювалися горючою рідиною, тепер заповнені водою, і різниця плавучості визначається різницею густин води та горючої рідини, та зміненою площею контакту горючої рідини з поверхнею ПС.

На цей час більш досліджено завершення гасіння розпиленням у полум'ї 10 %-х розчинів хлористого кальцію та рідкого скла, які реагують із утворенням на поверхні ПС ізолюючого шару негорючого гелю. Шар ПС частково притоплюється, але гель не повинен торкатися горючої рідини, тому його товщина має бути пропорційною до витрати нанесення гелю: для витрати 0,2 г/см² несучий шар сухого ПС становить 12 см [1]. Хлористий кальцій, крім того, створює на полум'я інгібуючий вплив. Притоплення гелем ПС збільшує товщину охолодженого шару гарячої рідини, але майже не змінює

теплового балансу всередині шару «рідина +ПС». Це означає, що існує ефективна глибина охолодження, яка визначає найменшу витрату ПС для гасіння лише охолодженням: 4–6 см вогнегасного шару ПС (2–3 см зануреної частини), за яких відбувається стабілізація значень для рідин із великими $t_{\text{сп}}$. Можна подавати розпилену воду або розчин інгібітора у полум'я, тоді, крім інгібування, буде задіяно охолодження поверхні ПС та рідини після занурення ПС, як і у разі змочування ПС. Досліджують також покриття шару ПС насипом антипірену або речовинами, що плавляться або спучуються під дією полум'я, що посилює ізолюючий ефект ПС. Можливо завершення гасіння й іншими стандартними засобами: піни середньої кратності, вогнегасний аерозоль, порошки загального та спеціального призначення, негорючі газу.

Таким чином, у роботі уперше проведено аналітичне порівняння плавучості ПС у полярних і неполярних рідинах, індивідуальних та технічних сумішах. Формування базового шару ПС на рідині, що горить, створює достатні умови для надійного завершення гасіння багатьма методами, більшість із яких не забруднюють рідину.

6.2.2.4 Дослідження ізоляційних властивостей засобів на основі піноскла

Піноскло має деякі ізолюючі властивості. В роботі [1] встановлено, що шар ПС з одного боку значно сповільнює швидкість випаровування бензину, з іншого – за малих шарів ПС до 2 см за рахунок ефекту змочування горіння посилюється. За повної товщини шару ПС 10 см швидкість випаровування бензину зменшується майже в 4 рази. Для спиртів такі дослідження не проводилися.

За кількісну характеристику теплоізоляційного ефекту шару ПС, як і в [22], прийнято зміну масової швидкості випаровування рідини $v_{\text{ме}}$, яку визначають за результатами вимірювань втрати маси у досліді за формулою (6.1); $v_{\text{мб}}$ є основним параметром, який визначає швидкість вигорання рідини, оскільки стадія випаровування є граничною для процесу горіння рідин.

За описаною вище методикою визначено $v_{\text{ме}}$ спиртів за зміни товщини шару ПС за умови $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, рис. 6.5. Графічні залежності показують, що зі збільшенням товщини шару сухого ПС до 2 см відбувається лише незначне зниження $v_{\text{ме}}$ спирту. При подальшому збільшенні товщини шару ПС до 10 см спостерігається швидке зниження $v_{\text{ме}}$ метанолу та етанолу. Найбільше зниження $v_{\text{ме}}$ н-пропанолу, н-бутанолу

та н-пентанолу має місце для товщини шару ПС від 2 до 6 см. Для цих спиртів подальше збільшення товщини шару ПС призводить до незначного зниження v_{me} . Загалом можна зробити висновок, що шар ПС товщиною 10 см зменшує v_{me} спиртів у 4–6 разів. Також відмітимо, що зі зростанням молярної маси спирту v_{me} зменшується.

Покращити ізоляційні властивості шару ПС можна нанесенням на нього шару гелю. Експериментально досліджено ізолювання випаровування спиртів [1]: метанолу, етанолу, пропанолу-2, пентанолу-2, пропанолу-1, бутанолу-1, пентанолу-1. Застосовано склад ГУС: $\text{CaCl}_2(10\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(10\%)$ з витратою нанесення на сітку $0,13\text{--}0,14 \text{ г/см}^2$, що на гладкій поверхні формує шар товщиною 1,3 мм.

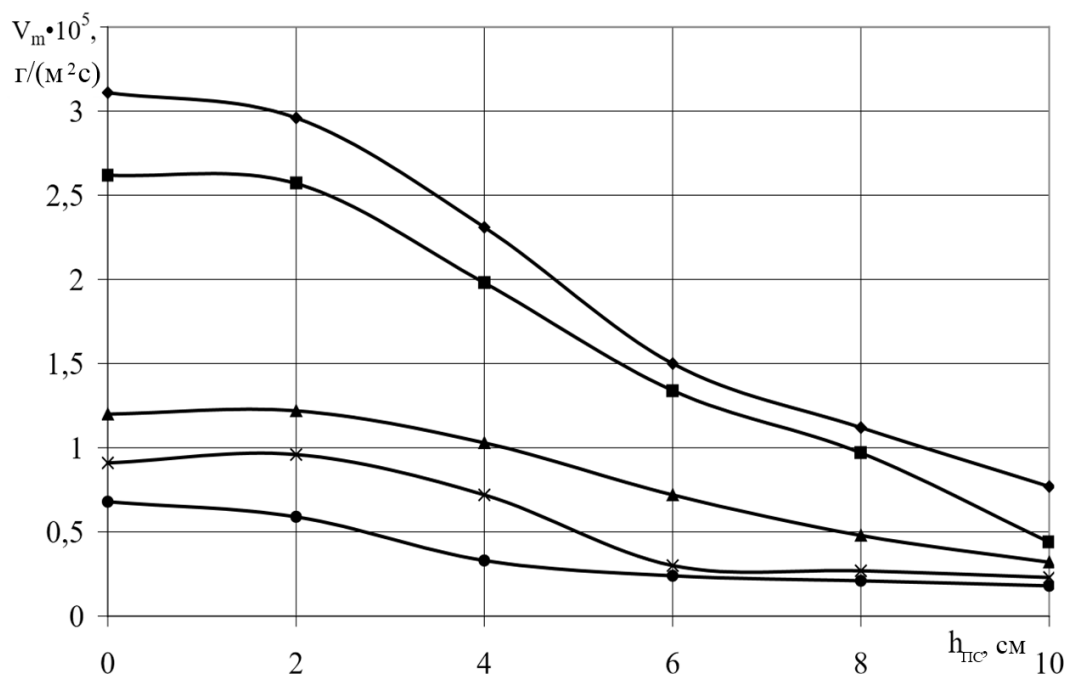


Рис. 6.5. Залежність масової швидкості випаровування спирту від товщини шару сухого піноскла: $\diamond$ - метанол , $\blacksquare$ - етанол , $\blacktriangle$ - пропанол-2 , $\times$ - бутанол-1 , $\bullet$ – пентанол-1

Ефективність ізолювання визначено за коефіцієнтом сповільнення випаровування:

$$K = \Delta m_1 / \Delta m_2, \quad (6.5)$$

де Δm_1 та Δm_2 – втрати маси спирту з вільної поверхні та крізь шар гелю.

Для досліджених спиртів отримано сповільнення випаровування: для етанолу – у 2,4 рази, для пропіленгліколю – 2,5, для н-бутанолу – 2,8, для н- пентанолу – 4,8. Таким чином, шар гелю товщиною 1,3 мм сповільнює v_{me} водорозчинних спиртів у

2–3 рази, малорозчинних у воді – у 5 разів.

За спостереженнями, починаючи з витрати нанесення гелю $0,65\text{--}0,7\text{ г/см}^2$, на поверхні шару гранул ПС утворюється суцільний шар гелю та досягаються високі ізоляційні властивості по відношенню до пари рідин. За меншої витрати проміжки між гранулами ПС не повністю заповнюються гелем. Враховуючи, що густина гелю близько 1100 кг/м^3 , а насипна щільність ПС 105 кг/м^3 , то для утримання відповідної маси ізолюючого шару гелю потрібно додатково 7 см шару ПС.

Значення v_{me} виявилися розташованими у логічній послідовності: метанол як спирт із найменшою температурою кипіння, випаровував найшвидше, відповідно пентанол – найповільніше, рис. 6.4. Значення v_{mb} не підкоряються логічній послідовності, рис. 2.6 та 6.2: гептанол вигорав найшвидше, метанол та етанол із вмістом води – швидше за чисті рідини. Таке явище можна пояснити певним балансом між теплотами згоряння та t_{cc} повітряних сумішей пари рідин, а також відмінностями у кластерній будові під час виникнення полум'яного горіння.

За наведеними даними можна зробити декілька зауважень стосовно залежностей для v_{mb} : 1) існує коливальний характер залежності для «парних» і «непарних» молекул внаслідок різної упаковки у надмолекулярну будову; 2) коливальність v_{mb} в ряду алканів нормальної будови менш інтенсивна, ніж для н-спиртів, оскільки алкани мають менш сильну міжмолекулярну взаємодію; 3) до певної кількості атомів карбону в молекулі є зростання залежності для v_{mb} , а далі – спадання; 4) для ізомерних молекул – сполуки з однією метильною групою поведуть себе як більш довгі з менш вираженим ефектом коливальності, а з кількома – мають неочікувану велику v_{mb} , незважаючи на велику t_{cc} ; 5) v_{me} не має ознак коливальності, що свідчить про пероксидну кластерну будову саме у полум'ї. Зростання M та $t_{кип}$ визначає гальмування випаровування, зниження t_{cc} – прискорює процес запалювання. Оскільки в метанолу мала v_{mb} , можна говорити, що фактор великої t_{cc} впливає більше, ніж мала M . При стабілізації значень t_{cc} для довгих молекул у гомологічному ряду [55] переважає фактор збільшення M . Менша v_{mb} має відповідати кластерам більшої довжини або з більшим координаційним числом. Найбільшу v_{mb} мають спирти та алкани з кількістю атомів карбону в молекулі 4–7. Молекули з непарною кількістю карбонів мають менші значення v_{mb} від очікуваного.

6.2.2.5 Дослідження охолоджуючих властивостей засобів на основі піноскла

Будь-який засіб пожежогашіння створює певну охолоджуючу дію на нагріте середовище. У роботі [1] на основі моделювання динаміки охолодження рідини шаром сухого ПС показано, що ефект охолодження забезпечується двома механізмами. Спочатку відбувається механічне перемішування поверхневого шару рідини з менш гарячими нижніми шарами, викликане подачею гранул ПС на поверхню рідини. Далі відбувається теплообмін між гранулами з рідиною, що їх оточує. Це призводить до відведення тепла від поверхневого шару рідини. Час встановлення теплової рівноваги між ПС і рідиною ~ 1 хв.

Результати розрахунку охолоджуючого ефекту сухого ПС як теплообміну між сухим ПС і рідиною підтверджено дослідями [13, 244]. Але провести теоретичний розрахунок охолодження змоченим ПС можливо лише, якщо відома частка води, яка випарувалася або втрачена іншим шляхом. Для водорозчинних спиртів це важко зробити. Для слаботорозчинних у воді спиртів ефект охолодження змоченого ПС можна оцінити за результатами для алканів [244]: зволожене подрібнене ПС створює у 3,9–5,4 рази більший охолоджуючий ефект, ніж сухе.

Для визначення охолоджуючої дії засобів на основі ПС було проведено експеримент із подавання на нагрітий октанол-1 ($t_{\text{кип}}=195$ °C), у тому числі зі зволоженням та з додаванням шару гелю, нанесеного з витратою $0,7$ г/см², табл. 6.4.

Таблиця 6.4. Зниження температури октанолу-1 (Δt) масою сухого та мокрого піноскла

Температура октанолу-1, °C	80	100	120	140
	ефект охолодження, Δt , °C			
Сухе піноскло	4,0	4,8	6,3	8,2
Сухе піноскло + гель	4,0	4,9	6,5	8,4
Зволожене піноскло	18,2	23,1	31,8	47,4
Зволожене піноскло + гель	18,6	23,5	32,3	47,8

Дані табл. 6.4 показують, що нанесення суцільного шару гелю на поверхню шару ПС лише у незначній мірі збільшує ефект охолодження для нагрітого октанолу-1, а зволожене ПС для спиртів надає у 4,5–5,5 разів більший ефект охолодження, ніж сухе. Шар гелю не має прямої охолоджуючої дії на ГР, оскільки забезпечується відсутність

контакту. Але гель притоплює ПС й охолоджує його поверхневий шар, що допомагає припиненню горіння і запобігти повторному займанню пари спирту. Збільшення товщини шару гелю збільшує глибину занурення шару ПС. У разі гасіння водорозчинних спиртів вологим ПС з'являється фактор поглинання пари спирту водою.

6.2.2.6 Комплексні вогнегасні властивості сухого та змоченого піноскла

За основу методики дослідження гасіння лабораторних вогнищ спиртів була взята методика, описана у Розділі 6.2.2.1. Після 3 хв. вільного горіння осередку (та після 1 хв. з шаром ПС) на поверхню спирту засипалося сухе або зволожене ПС вимірними порціями для нарощування шару ПС по 0,5 см аж до припинення горіння. На рис. 6.6 наведено залежності товщини шару сухого та мокрого ПС, які забезпечують гасіння спиртів, відповідно до їх $t_{сп}$.

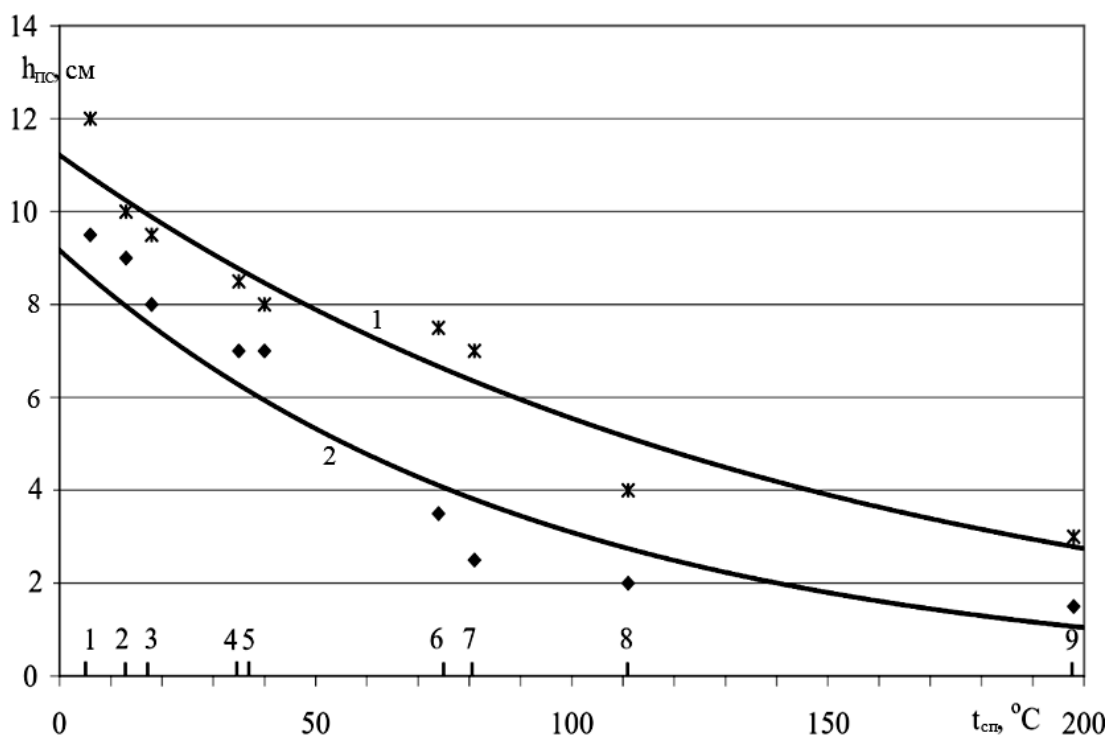


Рис. 6.6. Залежність вогнегасного шару сухого «ж» h_1 і мокрого «♦» h_2 піноскла для гасіння спиртів від їх температури спалаху: 1) метанол, 2) етанол, 3) пропанол-2, 4) бутанол-1, 5) пентанол-1, 6) гептанол-1, 7) октанол-1, 8) етиленгліколь, 9) гліцерин

Помітна осциляційність залежностей, що раніше було відмічено для масових швидкостей вигорання, рис. 2.6. Але відсутня аномальність цієї залежності у вигляді

менших масових швидкостей вигорання для легкокиплячих спиртів. Тобто під час наближення шару ПС до вогнегасної товщини процес вигорання відбувається вже за принципом випаровування – більшу швидкість випаровування мають більш легкокиплячі спирти, рис. 6.5. В цьому можна бачити екрануючу роль шару ПС.

Візуальні спостереження за процесом гасіння спиртів вологим ПС дозволили встановити факт інтенсивного вскипання верхнього шару висококиплячих спиртів (від гептанолу-1 до гліцерину). У цьому випадку над поверхнею спирту утворювався аерозоль із крапель води. Це призводило до ефекту розрідження горючих парів спиртів і, відповідно до полегшення процесу гасіння.

Аналіз наведених залежностей свідчить, що зі збільшенням $t_{\text{сп}}$ спиртів для їх гасіння необхідна менша товщина шару як сухого, так і зволоженого ПС. У всіх випадках необхідний для гасіння шар змоченого ПС на 1,5–3 см менше, ніж шар сухого ПС. Кращі вогнегасні властивості змоченого ПС обумовлені його значно більшою охолоджуючою здатністю. Наведені графічні залежності для спиртів апроксимуються рівняннями:

$$\text{для сухого ПС} \quad h_{\text{ПС}(1)} = 9,78e^{-0,0109t_{\text{сп}}}, \text{ см}; \quad (6.6 \text{ а})$$

$$\text{для змоченого ПС} \quad h_{\text{ПС}(2)} = 11,297e^{-0,0070t_{\text{сп}}}, \text{ см}. \quad (6.6 \text{ б})$$

Відхилення експериментальних значень товщин вогнегасних шарів ПС від апроксимаційних кривих не перевищує 1 см для сухого ПС та 1,5 см для змоченого.

Досліди з гасіння спиртів сухим і вологим ПС з нанесенням шару гелю проведено на тому ж лабораторному модельному вогнищі, що і без гелю. Спочатку наносився шар ПС порціями до зменшення висоти полум'я до 5 см. Потім побутовим фарбопультот ОП-2 на поверхню ПС наносився шар гелю з ГУС: $\text{CaCl}_2(10\%)+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(10\%)$. Але навіть за умови нанесення невеликої кількості гелю з витратою 0,1–0,2 г/см² у всіх випадках спостерігалось припинення горіння. Такі досліді проведено для всіх спиртів, крім етиленгліколю та гліцерину. Це дозволяє гасити спирти шаром ПС на 1–1,5 см меншим, порівняно з аналогічними дослідідами без нанесення шару гелю. Вологе ПС має більший ефект охолодження, пара води розбавлює зону горіння, вода з притопленого шару ПС розбавлює горючі водорозчинні рідини. Тому можна рекомендувати для гасіння вуглеводнів із $t_{\text{сп}} > 28^\circ\text{C}$ базовий шар вологого ПС фракції 1,0–1,5 см – 6 см, що достатньо

для припинення горіння більшості вуглеводнів та їх похідних або потребує завершення гасіння неорганічним гелем з витратою нанесення $0,2 \text{ г/см}^2$; для вуглеводнів із $t_{\text{сп}} < 28 \text{ }^\circ\text{C}$ базовий шар вологого піноскла становить 12 см, що достатньо для припинення горіння або потребує для деяких речовин нанесення гелю з витратою $0,2 \text{ г/см}^2$.

6.2.2.7 Розробка бінарного засобу для гасіння пожеж класу «В» на основі піноскла

Найбільш поширеним способом гасіння пожеж у резервуарах із горючими та легкозаймистими рідинами є застосування водного розчину піноутворювача на основі ПАР шляхом пінної атаки [193, 245]. Основними недоліками такого способу є труднощі з подаванням піни на великі відстані та віднесення її конвекційними потоками продуктів горіння, екологічні проблеми.

Існують альтернативні способи гасіння нафти і нафтопродуктів. Наприклад, запропоновано наносити на поверхню рідини, що горить, шарі з гранул вогнетривкого пористого матеріалу діаметром 10–50 мм, оброблених вогнегасним засобом на основі солей карбонатної та силікатної кислот із товщиною робочого шару 1–5 мм [59]. До його недоліків належить: складність і багатостадійність технології виготовлення вогнезахисного засобу, неможливість повторного використання, висока вартість і токсичність компонентів засобу. Близьким аналогом є спосіб пожежогасіння рідин [246] з нанесенням ізолюючого шару гелю на плавучий негорючий носій. Але слід зауважити, що зазначене гелеве покриття має густину, більшу, ніж у рідини, що горить, та, ніж у легкого носія, тому він глибше занурюється у рідину, яка може вийти на поверхню гелю, і гасіння пожежі буде сповільнюватися.

Наступним кроком у розвитку даного напрямку пожежогасіння є спосіб гасіння горючих рідин плавучою зернистою системою [247], яка справляє комбіновану ізолюючо-охолоджуючу дію. Спосіб полягає в тому, що в зону горіння подається основний компонент вогнегасної системи, а саме легкий нетоксичний носій (зернисте ПС фракцією 10–15 мм), попередньо змочений водою у кількості 50–60 % за масою ПС. Вогнегасний ефект у разі застосуванні даного способу досягається в основному за рахунок охолодження рідини, що горить. Недоліком запропонованого способу

гасіння є мала ефективність екранування рідини від зони горіння, внаслідок малих значень товщини ПС над поверхнею рідини.

Удосконалена модель способу гасіння горючих рідин описаною вогнегасною системою передбачає просочування ПС водним розчином рідкого скла як 5–25 % по масі. При цьому охолодження рідини, що горить здійснюється за рахунок відбору тепла зануреними компонентами бінарної системи, охолодження зони горіння – за рахунок випаровування води з поверхні ПС, а підвищення ефективності ізоляції поверхні рідини – за рахунок спучування шару рідкого скла на поверхні шару ПС. На поверхні рідини така бінарна система частково занурюється під дією власної ваги. Ця частина вогнегасного шару виконує охолоджуючу функцію по відношенню до поверхні рідини, що зменшує інтенсивність її випаровування та горіння. Друга частина вогнегасного шару залишається над поверхнею рідини. За умови досягнення у цьому шарі температури 100–110 °С рідке скло спучується і заповнює нещільності засипу ПС, що посилює ефект ізоляції для виходу пари у зону горіння, краще екранує поверхні рідини від зони горіння [59].

У разі гасіння легкозаймистих та горючих рідин із $t_{\text{сп}} > 28$ °С припинення горіння відбувається переважно за рахунок охолодження зони горіння та рідини, що горить. Тому ефект остаточного пожежогасіння досягається за загальної товщини шару бінарної спученої системи 40–250 мм.

У разі гасіння особливо небезпечних легкозаймистих рідин із $t_{\text{сп}} < 28$ °С ефект остаточного пожежогасіння досягається в основному за рахунок ізоляції рідини, що горить, від зони горіння. Тому загальна товщина шару бінарної спученої системи перевищує 250 мм, залежно від $t_{\text{сп}}$ рідини.

Застосування даного способу дозволяє підвищити ефективність гасіння пожеж класу «В», скоротити час гасіння, знизити витрати вогнегасних речовин та зменшити імовірність повторного виникнення горіння на поверхні рідини.

6.2.3 Дослідження балансу ізолюючо-охолоджуючих властивостей систем, які подають на поверхню рідини

Дослідженню підлягають системи пожежогасіння рідин на основі ПС та складові дії цих засобів: охолодження поверхні та ізоляція випаровування. Краще ізолювання забезпечують гелі, але вони не є плавучими та слабо працюють для водорозчинних спиртів. Тому ПС доцільно використовувати як плавучу основу бінарних засобів [1] з певною результуючою охолоджуючо-ізолюючою здатністю, що можна використовувати як для пожежогасіння, так і для зменшення розмірів зони загазованості [22, 236]. Кожний компонент бінарного засобу має власну охолоджуючу та ізолюючу здатність. Тому для встановлення потрібного балансу цих властивостей необхідно дослідити їх окремий внесок та у сукупності, а також особливості роботи на поверхні полярних і неполярних рідин. Індикаторами дії вогнегасного засобу та його компонентів є наявність та кількісна характеристика явищ охолодження поверхні рідини та сповільнення випаровування.

На першому етапі досліджень проведено ізолювання випаровування полярних і неполярних рідин шаром гелю без ПС на сітці з чарунками 1 мм. Гель утворено з різними витратами під час одночасного розпилювання 10 % розчинів рідкого скла та хлористого кальцію. Виміряно зменшення маси ємності з рідиною у часі та за різних температур, розраховано коефіцієнт гальмування випаровування як відношення зменшення маси рідини з вільної поверхні та маси рідини за подачі гелю.

На другому етапі проведено ізолювання випаровування бінарним шаром «гель+ПС» із нанесенням гелю на плавучий шар дробленого ПС [238]. Краще ізолювання за умови підгонки форми забезпечує листове ПС, але його незручно подавати та щільно розташовувати, тому використовують зернисте закритопористе ПС фракції 1–1,5 см. Але шар ПС товщиною до 2 см не ізолює, бо змочується та прискорює випаровування, а для системи «гель +ПС» шар ПС притоплюється і так само майже не ізолює.

На третьому етапі визначено охолоджуючі властивості ПС та бінарних засобів «ПС+ гель», «ПС+ вода» по відношенню до полярних і неполярних рідин. Виміряно зменшення температури поверхні розігрітих рідин. Результуючим дослідом було гасіння шаром ПС полярних та неполярних рідин із близькими показниками (M , $t_{\text{кип}}$, $t_{\text{сп}}$) для вибору такого, що надає найбільшу кореляцію зі значенням вогнегасного шару ПС.

6.2.3.1 Дослідження ізолюючої складової під час гальмування випаровування

Стосовно співвідношення охолоджуючої та ізолюючої складової певних засобів по відношенню до поверхні рідин необхідно виділити наступні фактори. По-перше, засіб, що контактує з поверхнею рідини та має меншу температуру, буде створювати охолоджуючий ефект. За зменшення температури поверхні буде зменшуватися інтенсивність випаровування. Припинення горіння охолодженням досягається, якщо температура поверхні рідини стає меншою, ніж $t_{сп}$. По-друге, більшість ізолюючих речовин подають на поверхню з температурою навколишнього середовища, але $t_{сп}$ багатьох легкозаймистих рідин є меншою. Тому звичайні засоби пожежогасіння можуть охолодити поверхню у кращому випадку до стандартної температури, що надає лише часткове гальмування випаровування. Достатнє гальмування випаровування для таких рідин без застосування ізолюючих систем із поширених засобів створює лише твердий CO_2 , температура якого є меншою, ніж $t_{сп}$ будь-яких рідин та $t_{пл}$ багатьох рідин (хоча для деяких речовин навіть у твердому стані зберігається випаровування у небезпечних концентраціях, наприклад, у бензену [66]). Але досягнення такої температури і сам процес виділення CO_2 потребують значних енергетичних та матеріальних затрат. По-третє, засіб охолодження поверхні повинен бути легшим за рідину, що горить, тобто бути плавучим. У будь-якому разі за зменшення температури поверхні або усього об'єму рідини зменшується інтенсивність випаровування.

Стандартним параметром гальмування випаровування для пін є ізолююча здатність, яку визначають за найменшим шаром піни, що запобігає запалюванню, або за часом, за який над піною даної товщини утворюється нижня КМПП пари [55, 82]. Але гальмування випаровування можна тестувати й за зміною інтенсивності випаровування за подачі певних засобів. У разі відкритого простору інтенсивність випаровування має відмінність у значеннях залежно від температури рідини та висоти вільного борту, що показує формула Стефана (інтенсивність випаровування є оберненопропорційною відстані від рідини до краю борту) [248]. За випаровування крізь ізолюючий шар до означених ефектів додаються властивості цього шару та рідини, що випаровується: водорозчинність, змочувальна здатність до поверхні (змінюється площа змоченої рідиною поверхні ПС), швидкість дифузії парів, температура шару, дисперсність плавучого шару або пін. Для

характеристики інтенсивності створення небезпеки за фактичної площі аварійного розливу можна використовувати параметр «швидкість випаровування».

Зведених даних щодо інтенсивності випаровування широкої номенклатури рідин за різних температур існує небагато. В якості інтенсивності випаровування за температур, близьких до $t_{\text{кип}}$, можна також використовувати параметри «інтенсивність вигорання» та «масова швидкість вигорання» $v_{m(b)}$. При цьому $v_{m(b)}$ можна умовно вважати граничним випадком $v_{m(e)}$ для умов за $t_{\text{кип}}$ рідини. Встановлено, що $v_{m(e)}$ для бензину за стандартних умов виявляється приблизно на два порядки меншою за $v_{m(b)}$ [1]. Але існують відмінності у теплових умовах знаходження рідини, що буде впливати на розбіжності формування $v_{m(b)}$ та $v_{m(e)}$: на процес вигорання впливає інтенсивність теплового потоку від полум'я до поверхні рідини, що змінює процес випаровування. На інтенсивність випаровування навіть в одному гомологічному ряду також впливає явище «парних-непарних» молекул за кількістю атомів карбону в ланцюгу вуглеводню. Наприклад, зигзагоподібна залежність спостерігається для $v_{m(b)}$ в гомологічних рядах як алканів, так і спиртів [16, 23].

Тому було проведено вимірювання гальмування випаровування шаром гелю на сітці над поверхнею рідини, за параметром «коефіцієнт сповільнення випаровування» (K_1 – за годину, K_{24} – за добу) на прикладі рідин із різною розчинністю у воді за температур 15–25 °С. В досліді шляхом кінцевого зважування визначено втрату маси ємності з рідиною з ізолюючим шаром гелю і без після вказаного часу витримування. Значення $K = 1$ означає відсутність сповільнення випаровування, $K < 1$ – прискорення випаровування (спостерігається за $h_{\text{ПС}}=1\text{--}2$ см), $K > 1$ – сповільнення випаровування.

В табл. 6.5 наведено досліджені значення K_{24} для органічних рідин за стандартних умов і витрати нанесення гелю 0,4 г/см², а також дані стосовно $t_{\text{кип}}$, $t_{\text{пл}}$ та $t_{\text{сп}}$, розчинності рідин у воді γ та необхідного безпечного рівня фактичної концентрації пари за показниками ГДК та нижньої КМПП. Як свідчать наведені дані, граничні параметри запалювання та токсичності пари наведених рідин відрізняються на 3–4 порядки, що визначає різні вимоги для пожежогасіння або запобігання виникненню горіння рідин на відкритому просторі та для ліквідації зони токсичної загазованості.

Таблиця 6.5. Характеристики досліджуваних рідин [66] та коефіцієнт K_{24} для гелю

Рідина (М, г/моль)	Розчин- ність	K_{24} за 25 °С	Температура, °С			НКМПП, %	ГДК _{рз} (клас)	
			$t_{пл}$	$t_{сп}$	$t_{кип}$		%	мг/м ³
бензин (100*)	~0	26	-60*	-30*	190*	0,76–1,3	0,0034	100 (IV)
ізопропанол (60)	необмеж.	2,5	-89,5	14	82,3	2,23	0,0004	10 (III)
ізопентанол (86)	2,7	3	-117,2	43	131,1	1,46	0,0092	360 (IV)
метанол (30)	необмеж.	2,5	-98	6	64,9	6,98	0,00038	5 (II)
дихлоретан (99)	0,86	12	-35,5	9	83,5	5,6	0,00025	10 (II)
бензен (78)	0,18	31	5,6	-11	80,1	1,43	0,00015	5 (II)

* – умовні усереднені значення, 190 °С – температура кінця перегонки.

На рис. 6.7 проаналізовано співвідношення властивостей досліджуваних рідин (метанол, дихлоретан, ізопропанол, ізопентанол, бензен, бензин) відносно кількості атомів карбону в молекулі: $t_{кип}$, $t_{пл}$, $t_{сп}$, γ та показника нижньої КМПП ϕ_n (для бензину використано умовні усереднені значення; також враховано, що t_{tr} бензену в наноматрицях становить «-33 °С», що можна врахувати замість $t_{пл}$ [249]).

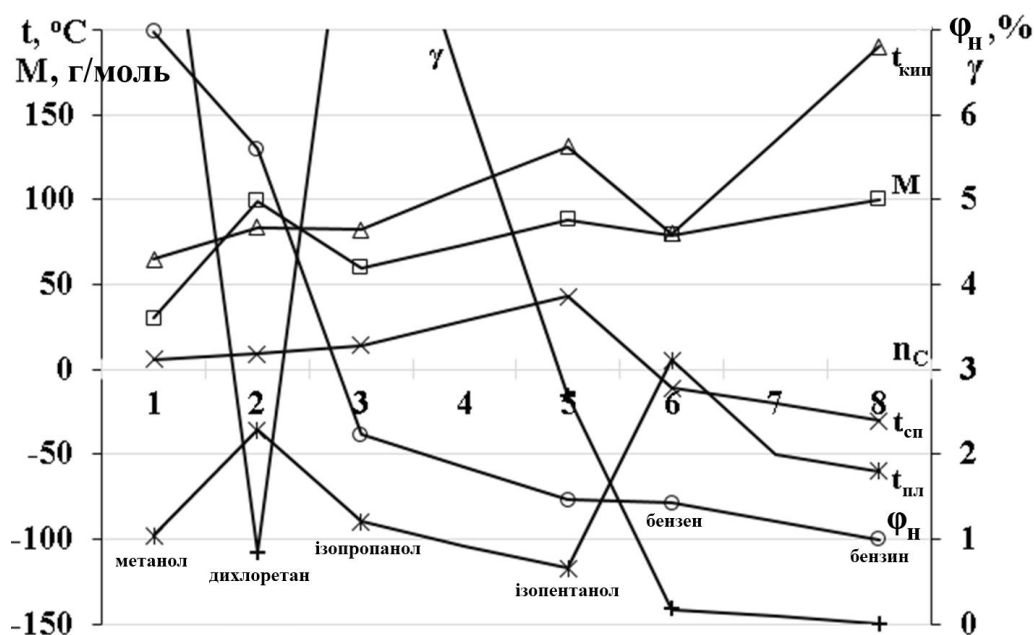


Рис. 6.7. Властивості досліджуваних рідин за кількістю атомів карбону в молекулі

Необхідно відмітити декілька тенденцій: більша М спричиняє зменшення розчинності; бензен має аномально малу $t_{кип}$; водонерозчинні рідини мають меншу різницю між $t_{сп}$ та $t_{пл}$; дихлоретан має занижену $t_{пл}$ як для своєї М; збільшення М збільшує $t_{сп}$, але водночас знижується нижня КМПП, що зменшує $t_{сп}$.

Існує деякий мінімальний коефіцієнт сповільнення випаровування, достатній

для гасіння. Його величину можна оцінити за відношенням фактичної концентрації насиченої пари до критичної, яку необхідно забезпечити: $K = \varphi_{\text{нп}} / \varphi_{\text{кр}}$. Так, для гасіння бензину з $\varphi_{\text{н}} = 1\%$ за умови кипіння поверхневого шару під час горіння $K = 100/1 = 100$; для метанолу з $\varphi_{\text{н}} = 6,98\%$ $K = 100/6,98 = 14,3$. Ефект охолодження зменшує вимоги до ізоляції, залежить від типу охолоджуючого засобу та властивостей рідини. Якщо для бензину охолодження поверхні, яка має $t_{\text{кип}}$, складе $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ тиск насиченої пари зменшиться до 53 кПа , тоді залишається забезпечити ізоляцією $K = 53/1 = 53$.

Зміна інтенсивності випаровування рідин крізь ізолюючий шар гелю має багато факторів впливу, які, у свою чергу, залежать від властивостей рідини, що контактує із засобом ізоляції, наявності ПС, товщини та щільності шару гелю, температури середовища. Щоб частково зменшити такий різноманітний вплив на процес ізоляції для подальшого дослідження параметра K було обрано рідини з близькими $t_{\text{кип}}$: бензен – $80,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, ізопропанол – $83,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1,2-дихлоретан – $82,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ [66]. Але вказані рідини мають різні $t_{\text{пл}}$ та $t_{\text{сп}}$, що говорить про різну залежність тиску насиченої пари від температури та нижні КМПП. Більше того, бензен має $t_{\text{сп}}$ меншу за $t_{\text{пл}}$, тобто він сублімує ще із твердого стану. Повні результати дослідження механізму ізолювання в часі (τ) процесу випаровування шаром гелю за витрат нанесення (F) до $0,4\text{ г/см}^2$ для рідин із різною водорозчинністю (γ), але близьким значенням $t_{\text{кип}}$, показано на рис. 6.8.

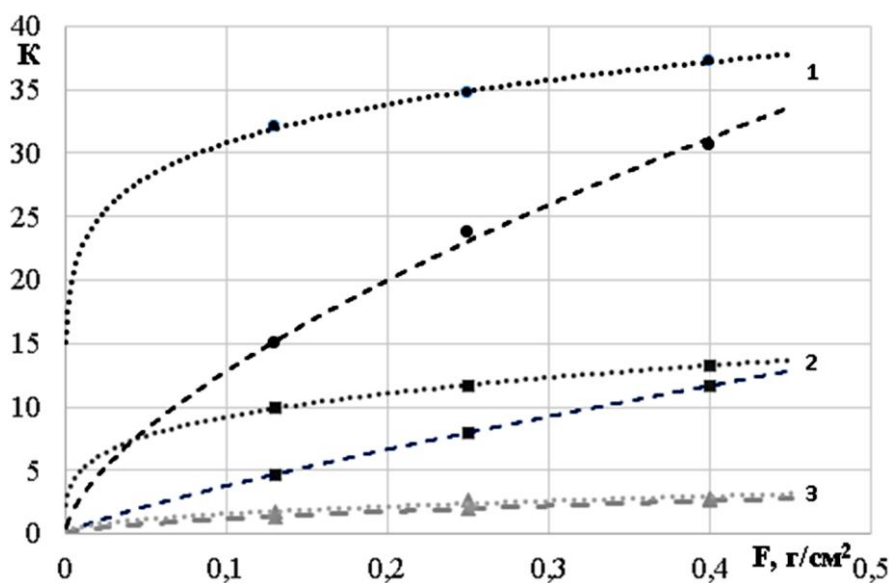


Рис. 6.8. Коефіцієнт гальмування випаровування гелем для рідин із різною водорозчинністю:

1 – бензен, 2 – 1,2-дихлоретан, 3 – ізопропанол; – 1 год, ---- 24 год

Експериментальні дані, рис. 6.8, свідчать, що гелі, як і піни загального призначення, краще ізолюють водонерозчинні рідини. Тобто гель як водовмісний засіб транспортує крізь себе водорозчинну рідину від області з більшою в область із меншою концентрацією. Це зменшує K з 30 для неполярних рідин до 4 для полярних, але зі стабільним у часі сповільненням випаровування. Для полярних рідин позитивну дію означеної бінарної системи можна позначити як стабільне у часі гальмування випаровування. Для покращення ізоляції можна використати рішення для утворення спеціальних пін – додавання полісахаридів у розчини перед утворенням гелю.

Дані рис. 6.8 також показують, що показник K зі збільшенням часу витримування зменшується. Також необхідно зауважити, що через добу витримування шару гелю, отриманого з малою витратою подачі ($0,1 \text{ г/см}^2$), його ізолююча здатність за параметром K зменшується приблизно у два рази. Але за витрати $0,45 \text{ г/см}^2$ такий ефект є вже меншим та становить до 25 %. Також аналіз залежностей для гальмування випаровування гелем дозволяє передбачити, що збільшення витрати подавання до $0,45 \text{ г/см}^2$ мінімізує втрату в часі ізолюючої здатності шару гелю за випробувань протягом доби. Тенденції, відображені на рис. 6.8, свідчать, що за витрат подавання гелю, більших за $0,45 \text{ г/см}^2$, різниця між параметрами K_1 та K_{24} буде у межах похибки вимірювання.

Отримані дані описано ступеневими залежностями: для бензену – $K_1=42,101F^{0,1356}$ та $K_{24}=56,115F^{0,6412}$; для 1,2-дихлоретану – $K_1=16,882F^{0,2622}$ і $K_{24}=24,551F^{0,811}$; для ізопропанолу – $K_1=4,5223F^{0,4587}$ і $K_{24}=4,4416F^{0,5787}$. З урахуванням того, що за витрати гелю 0 г/см^2 параметр K теж становитиме «0», дані залежності можна узагальнити формулою:

$$K = \left(10^{-4}\right)^F + \left(4,44 + \frac{\tau^{0,12}}{0,09\gamma^{2,5} + 0,026}\right) F^{0,11 + \left(0,45 - \frac{0,6579}{(0,6\gamma^{1,5} + 1,5)}\right) \tau^{\left(\frac{0,45}{0,5\gamma + 0,37}\right)}}, \quad (6.7)$$

яка прогнозує гальмування випаровування в часі для рідин із $t_{\text{кип}}=80\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$ та різною водорозчинністю за температур $15\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$ та витрат утворення гелю до $0,45 \text{ г/см}^2$ з кореляцією $R=0,998$ й середнім відхиленням у 0,52 відносних одиниці (за « K » до 40).

Вплив температури на процес ізолювання виявився неоднозначним [250]. Для аналізу отримані дані наведено у вигляді залежностей на рис. 6.9, на яких показано зміну

параметрів K відносно цього показника за температури $15\text{ }^{\circ}\text{C}$; тому для усіх рідин за цієї температури відносний коефіцієнт гальмування випаровування склав $k=1$.

Очікувалось, що для температури рідини $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ коефіцієнти K_1 та K_{24} будуть більшими, ніж для температур 20 та $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, за яких дифузія повинна відбуватися інтенсивніше. Але така залежність спостерігається не для всіх речовин, що можна пояснити різними змінами у кластерній будові різних рідин за однакової зміни температури. Хоча $t_{\text{кип}}$ рідин, обраних для порівняння, близькі, в них різняться $t_{\text{пл}}$, що говорить про різний коефіцієнт кластеризації. Було розроблено залежність за показником «легкість плавлення» $n_M = n_{\text{Секв}} M^{0,2}$ [16], що дозволяє визначати коефіцієнт кластеризації за формулою (1.11): $t_{\text{пл}} = 101,85 \ln(n_M) - 452,37$, $^{\circ}\text{C}$. Тоді $t_{\text{пл}}$ бензену ($5,6\text{ }^{\circ}\text{C}$) передбачає будову гексамеру, для 1,2-дихлоретану та ізопропанолу – тетрамеру (що корелює з даними спектрального аналізу [68]), але 1,2-дихлоретан має більшу M .

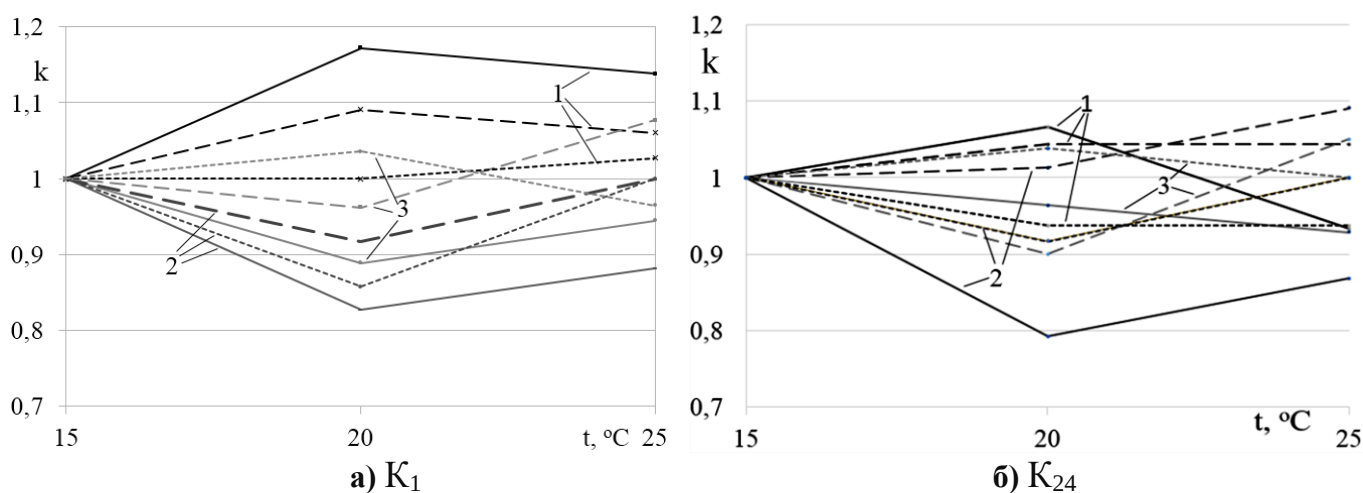


Рис. 6.9. Зміна відносного коефіцієнта гальмування випаровування гелем за температур 15 , 20 та $25\text{ }^{\circ}\text{C}$: 1 – бензен, 2 – 1,2-дихлоретан, 3 – ізопропанол; витрата утворення гелю: — — — — $0,13\text{ г/см}^2$, — — — — $0,26\text{ г/см}^2$, — — — — $0,4\text{ г/см}^2$

Співвідношення балансу впливів у залежності від полярності рідини, її температури, витрати гелю для утворення ізолюючого шару та часу роботи такого покриття показано на рис. 6.10. На відміну від модельного нанесення гелю на сітку, за тих самих витрат, для випадку плавучого зернистого носія (ПС) суцільного шару гелю не утворюється внаслідок нерівності зовнішньої поверхні [1]. Тому для досягнення того самого ізолюючого ефекту необхідні збільшені витрати утворення гелю, рис. 6.11.

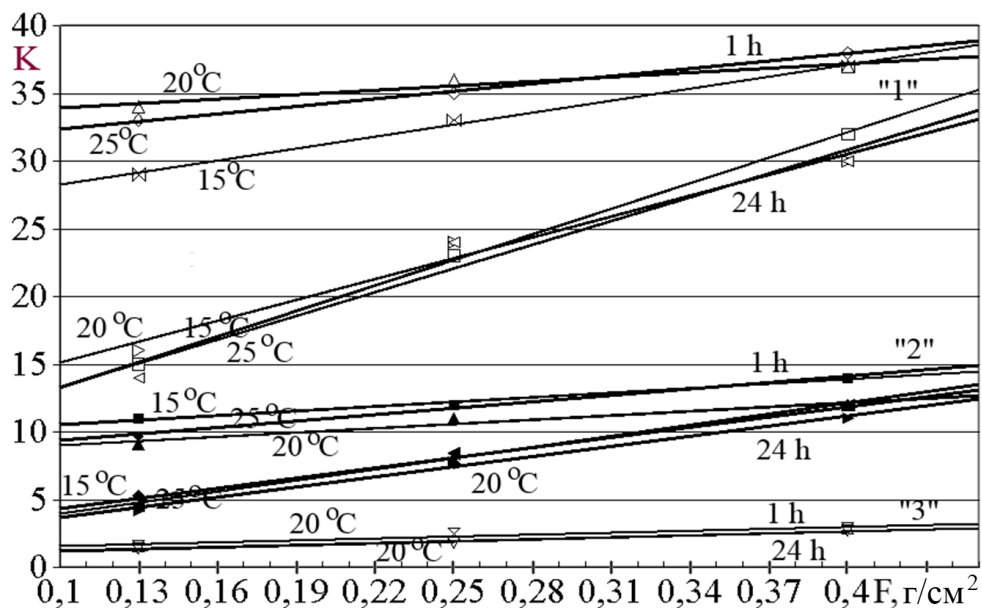


Рис. 6.10. Сповільнення випаровування гелем для рідин із різною водорозчинністю:
1 – бензен, 2 – 1,2-дихлоретан, 3 – ізопропанол

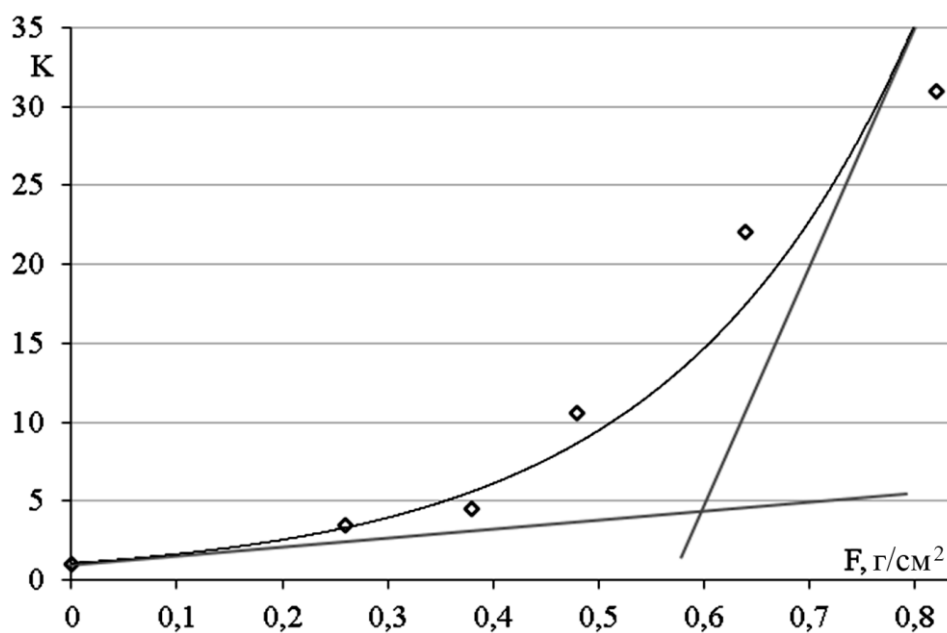


Рис. 6.11. Сповільнення випаровування бензину нанесенням гелю на піноскло

Так, до витрати нанесення гелю $0,6 \text{ г/см}^2$ спостерігається повільне зростання показника K , а за більших витрат – різке зростання, що свідчить про зміну механізму ізоляції. За малих значень F можна говорити про наявність не перекритих гелем каналів випаровування між частинками ПС, а за більших – про утворення суцільного шару гелю. Тоді перша частина цієї залежності відбиває посилення ізолюючої дії за рахунок звуження каналів випаровування між частинками ПС, а друга – нарощування

шару гелю. У момент формування суцільного шару гелю досягається значення показника $K=20$, а за умов шару гелю, більшого за 1,5 мм, – більше за 30, що співпадає з умовами дослідження суцільного шару гелю на сітці, рис. 6.10. Відповідність існує тому, що за притоплення шаром гелю ПС його ізолююча дія зникає, і він виконує лише роль плавучого носія з наявністю охолоджуючої дії. Експериментальні дані описує залежність: $K=0,986 \cdot 1,092^{50F}$ з $R^2=0,977$. Найбільш тривалий та якісний ізоляційний ефект забезпечує вогнегасна система, яка складається із зернистого ПС фракції 1–1,5 см шаром 15 см та гелю із суцільним шаром 1,5 мм, який утворюється за інтенсивності подавання компонентів $0,8 \text{ г/см}^2$. У досліді також встановлено, що шар сухого ПС 2 см майже не гальмує випаровування бензину ($K \approx 1$).

Суттєвий вплив на сповільнення випаровування гелем справляє водорозчинність рідини, яку ізолюють. На рис. 6.12 показано залежність параметра K_{24} від розчинності органічних рідин у воді та їх $t_{\text{кип}}$ за стандартних умов та витрати нанесення гелю $0,4 \text{ г/см}^2$.

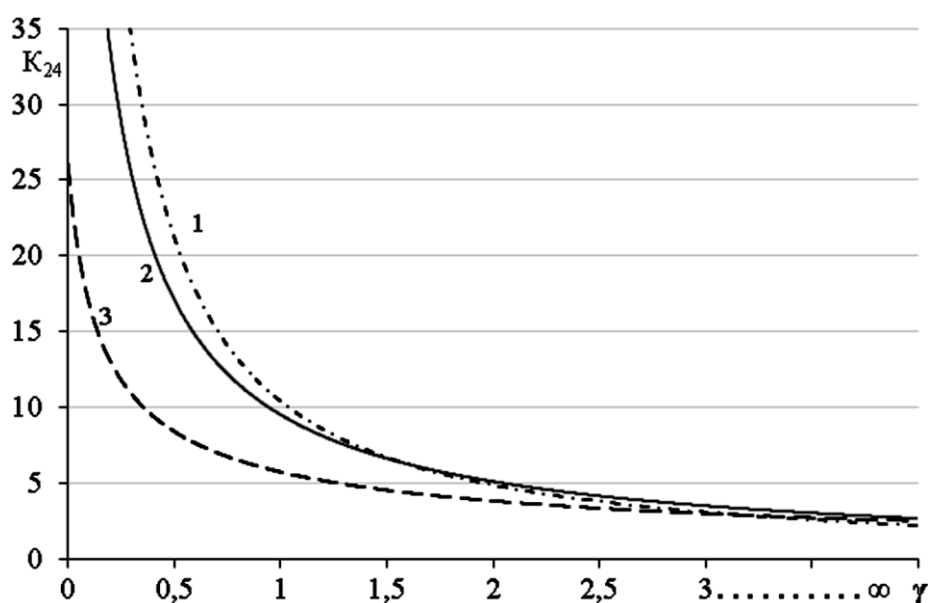


Рис. 6.12. Зміна K_{24} гелю від водорозчинності рідин γ , а також M : 1 ~ 60; 2 ~ 80; 3 ~ 200 г/моль

Сукупність залежностей на рис. 6.12 для коефіцієнта сповільнення випаровування K_{24} можна приблизно описати рівнянням:

$$K_{24} = \frac{600}{t_{\text{кип}}} \gamma^{\left(-\frac{70}{t_{\text{кип}}} + \frac{t_{\text{кип}}}{1+100\gamma} \right)}, \quad (6.8)$$

де γ – відносна розчинність; $t_{\text{кип}}$ – температура кипіння, °C.

На підставі аналізу результатів наведеного дослідження, можна дійти висновку, що за відносної водорозчинності більше, ніж «2», ізолюючої дії бінарної системи «ПС+гель» у більшості випадків недостатньо для пожежогасіння або суттєвого зменшення зони загазованості.

6.2.3.2 Дослідження охолоджуючої складової дії піноскла на гальмування випаровування

Головна частина охолоджуючої дії, яку створює система на основі ПС на гарячу рідину, визначається теплоємністю того шару ПС, який занурено у рідину. Порівняння дії ПС, твердої вуглекислоти, піни, твердіючої піни або «легкої води» на поверхню рідини показує, що охолодження поверхні реалізується більш ефективно у разі ПС, оскільки тверда вуглекислота, піна та «легка вода» контактують лише з тонким зовнішнім шаром поверхні рідини. Крім того, CO_2 у вигляді «снігу» або «гранул у киплячому шарі» після фазового переходу втрачається у навколишній простір ще у холодному стані, тобто не повною мірою реалізується охолоджуюча здатність. Затримання флотації гранул CO_2 з дна ємності на поверхню рідини має місце за їх більшого початкового розміру, але при цьому охолоджувати доводиться весь об'єм рідини. А ось ПС не втрачається з поверхневої зони, що запобігає швидкому масообміну між охолодженим шаром та основною масою рідини, охолоджуюча дія ПС реалізується максимально.

Серед засобів охолодження поверхні рідини, які занурюються частково, твердіюча піна у момент подачі притоплюється лише на 20 % [251], сухе ПС – на 40–60 %, змочене – на 60–80 % [1]. Можна очікувати, що більша охолоджуюча здатність буде у змоченого ПС, внаслідок більшого за площею контакту із прогрітим шаром рідини. Під час охолодження поверхневого шару він починає занурюватись і температура поверхні усереднюється. Занурена частина ПС ускладнює дифузію рідини вглиб та перемішування, що підвищує ефективність охолоджуючого ефекту для поверхневого шару, порівняно з іншими засобами, наприклад, із піною. Впровадження змочування ПС, крім більш глибокого занурення, додає важливого внеску в ефект охолодження у вигляді тепловтрат від прогрітого шару рідини на нагрів та випаровування маси води. Недоліком

твердіючої піни також є те, що вона у твердому стані є горючою речовиною, тому більше підходить не для пожежогасіння, а для ізоляції аварійних розливів рідин.

Визначено охолоджуючу дію сухого та вологого ПС за товщини шару 12 см, притисканням його до дна ємності з утворенням шару рідини 7,5 см (розігріті полярна та неполярна рідини із близькими $t_{\text{кип}}$, н-октанол – 195 °С, н-додекан – 216 °С [66]), рис. 6.13. Тобто занурена (охолоджуюча) частина шару ПС була однаковою. Наведені на графіка дані показують більші охолоджуючі властивості змоченого ПС у 5–6 разів. Але, незважаючи на різні ефекти охолодження рідини за умови застосування сухого та змоченого ПС, різниця для цих засобів у разі подавання на поверхню н-октанолу та н-додекану ($\Delta\Delta t$) залишається приблизно однаковою, що говорить про наявність певного стабільного теплового ефекту. Таке явище можна пояснити тим, що октанол має більшу теплоту випаровування (71 проти 65 кДж/моль за 25 °С [66]).

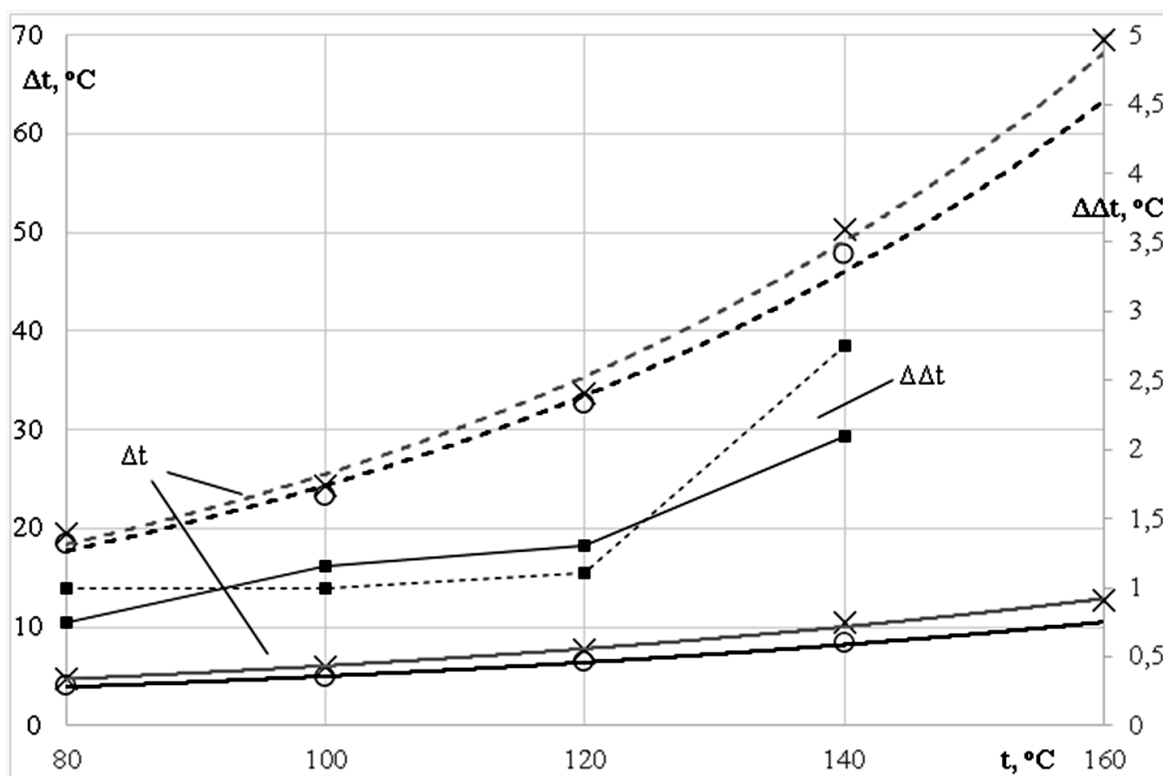


Рис. 6.13. Охолодження поверхні нагрітих полярної та неполярної рідини сухим (суцільна лінія) та вологим (пунктирна лінія) піносклом: × - н-додекан, ○ - н-октанол

Охолоджуючий ефект вологого ПС по відношенню до н-додекану в діапазоні температур рідини 80–160 °С можна описати рівнянням $\Delta t = 12,2e^{0,0172t-1} \text{ } ^\circ\text{C}$ з $R=0,998$; для н-октанолу дане рівняння набуває вигляду $\Delta t = 12,0e^{0,017t-1} \text{ } ^\circ\text{C}$ з $R=0,997$; або,

враховуючи незначну різницю між даними формулами, можна в якості загальної формули застосувати вираз для н-додекану з $R=0,996$:

$$\Delta t = 12,2e^{0,0172t-1}, \text{ } ^\circ\text{C}; \quad (6.9a)$$

$$\text{або для більш широкого діапазону температур } \Delta t = 13(0,04t - 3) + 25, \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (6.9б)$$

Охолоджуючий ефект сухого ПС по відношенню до н-додекану в діапазоні температур 80–160 $^\circ\text{C}$ можна описати рівнянням $\Delta t = 4,4e^{0,013t-1}$ $^\circ\text{C}$ з $R=0,997$; для н-октанолу дане рівняння набуває вигляду $\Delta t = 3,8e^{0,013t-1}$ $^\circ\text{C}$ з $R=0,998$; у якості загальної формули працює перший вираз із $R=0,967$:

$$\Delta t = 4,1e^{0,013t-1}, \text{ } ^\circ\text{C}; \quad (6.10a)$$

$$\text{або для більш широкого діапазону температур } \Delta t = 3,8(0,02t - 1,5) + 4,5, \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (6.10б)$$

Охолоджуючої дії сухого ПС 4–12 $^\circ\text{C}$ достатньо для гасіння означених рідин лише у разі, якщо їх температура у незначній мірі перевищує $t_{\text{сп}}$; дії вологого ПС – 20–70 $^\circ\text{C}$ повністю достатньо для гасіння н-додекану і н-октанолу, якщо їх температура є меншою за 110 $^\circ\text{C}$ (110 – 30 = 80 $^\circ\text{C}$, а 160 – 70 = 90 $^\circ\text{C}$, рис. 6.13; $t_{\text{сп}}$ додекану – 77 $^\circ\text{C}$, октанолу – 86 $^\circ\text{C}$). Але гасіння досягається і за більших температур рідин внаслідок наявності ізолюючих властивостей ПС і флегматизації полум'я парою води, що інтенсивно випаровує з ПС. У такому разі горіння припиняється раніше, ніж поверхневий шар рідини встигає охолودитись до $t_{\text{сп}}$. Для гасіння легкокиплячих рідин цих ефектів недостатньо.

У досліді також встановлено, що додавання вогнегасного шару гелю на ПС без торкання гелем рідини змінює охолоджуючу здатність ПС у межах похибки. Так, для додекану охолоджуюча здатність сухого ПС є меншою, ніж для сухого ПС із шаром гелю з максимальним відхиленням до 0,3 $^\circ\text{C}$ та із середнім – 0,18 $^\circ\text{C}$; охолоджуюча здатність змоченого ПС менша, ніж для змоченого ПС із шаром гелю з максимальним відхиленням до 0,75 $^\circ\text{C}$ та із середнім – 0,39 $^\circ\text{C}$. Для н-октанолу охолоджуюча здатність сухого ПС є меншою, ніж для сухого ПС із шаром гелю з максимальним відхиленням до 0,1 $^\circ\text{C}$ та із середнім – 0,06 $^\circ\text{C}$; охолоджуюча здатність змоченого ПС є меншою, ніж для змоченого ПС із шаром гелю з максимальним відхиленням до 0,25 $^\circ\text{C}$ та із середнім –

0,21 °C. Це пояснюється тим, що описаний режим подачі ПС і гелю забезпечував ізолюючу функцію гелю, яка зберігається лише за умови відсутності контакту гелю з поверхнею ГР. Занурення сухого ПС гелем надає додатковий охолоджуючий ефект по відношенню до застосування сухого ПС та надає ізоляцію: збільшує охолодження у 5–6 разів та дозволяє зменшити вогнегасний шар ПС на 2–3 см. Тобто притоПЛення гелем ПС збільшує товщину охолодженого шару гарячої рідини, але майже не змінює теплового балансу в середині шару «рідина +ПС». Це означає, що існує ефективна глибина охолодження, яка визначає найменшу витрату ПС для гасіння охолодженням. Але під час гасіння гель створює ще й екрануючу дію від випромінювання полум'я.

Звертає на себе увагу, що процеси охолодження поверхні рідини, що горить, змоченим ПС будуть відрізнятися в залежності від температури цієї рідини: до 100 °C – повільний нагрів води, до 120 °C – повільне закипання, вище за 120 °C – швидке закипання з можливістю розбризкування крапель води з температурою 100 °C. Даний дослід дозволяє оцінити отримані раніше дані стосовно гасіння органічних рідин різних гомологічних рядів змоченим ПС на предмет встановлення ізолюючо-флегматизуючої частки дії води, яка забезпечується додатково до охолоджуючого ефекту змоченого ПС.

6.2.3.3 Порівняльний аналіз гасіння сухим піносклом рідин різних гомологічних класів

Проведені дослідження показали, що саме комбінація охолоджуючих та ізолюючих властивостей вогнегасного засобу визначає ефективність його застосування для гасіння пожеж рідин та для зменшення зони загазованості у вигляді зменшення $V_{m(e)}$ або $V_{m(b)}$.

На рис. 6.14 показано порівняння зменшення $V_{m(b)}$ для висококиплячих полярної і неполярної рідин (октан, декан, додекан, гептанол) за рахунок подачі сухого ПС. При цьому додекан та гептанол мають близькі $t_{сп}$: 77 °C та 74 °C; але різні $t_{кип}$: 216 °C та 176 °C, а також молярні маси – 170 та 116 г/моль (табл. 6.6).

Для проведення аналізу на графіка наведено дані з ізоляції випаровування декану, який має $t_{сп}=47$ °C, $t_{кип}=174$ °C (близько до гептанолу), молярну масу – 142 г/моль; дані щодо гасіння октану (молярна маса є близькою до гептанолу – 114 г/моль), але $t_{сп}=14$ °C, $t_{кип}=126$ °C. Серед досліджуваних рідин найбільшу густину та плавучість сухого ПС має

н-гептанол. Ефект гасіння та вогнегасний шар зернистого ПС на графіках визначався за моментом зменшення $v_{m(b)}$ до $0,5 \text{ г/(с·м}^2\text{)}$. Додаткова дія ПС полягає в екрануванні прогріву поверхні рідини від теплового випромінювання полум'я.

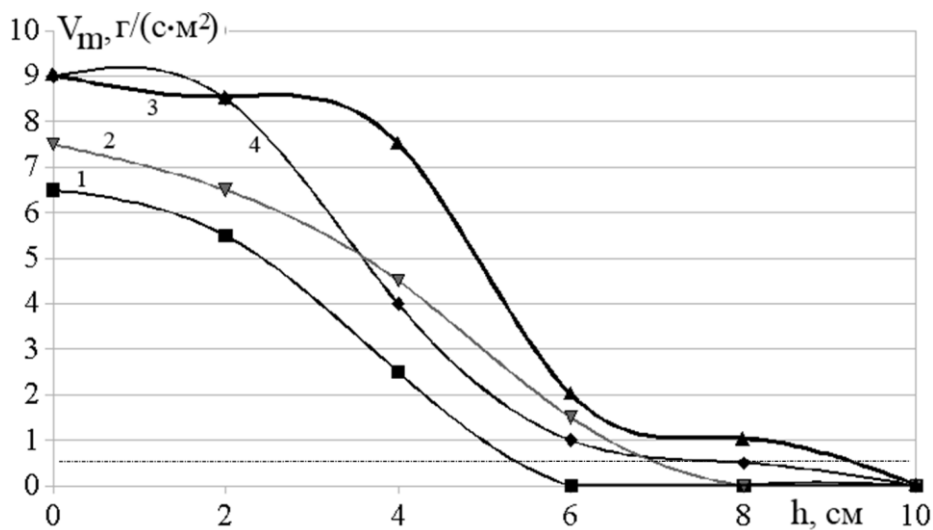


Рис. 6.14. Зменшення масової швидкості вигорання полярних та неполярних рідин за збільшення шару піноскла: 1 – н-додекан; 2 – н-декан; 3 – н-октан; 4 – н-гептанол

Таблиця 6.6. Характеристики порівнюваних рідин

Параметр	н-гептанол	н-октан	н-декан	н-додекан
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	176	126	174	216
$t_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	74	14	47	77
$t_{\text{сс}}, ^\circ\text{C}$	275	215	210	202
$t_{\text{кип}} - t_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	102	112	127	139
$\Delta t_{\text{охПС}}, ^\circ\text{C (5.10)}$	14,74	7,73	14,36	24,7
$P_{\text{нп}}, \text{кПа}$	64,4	84,1	72,2	54,3
$\varphi_{\text{н}}, \% / K_{\text{гальм}}$	1 / 64,4	0,9 / 93,4	0,7 / 103,1	0,63 / 86,2
$M, \text{г/моль}$	116	114	142	170
$\rho, \text{кг/м}^3$	821,9	680	730	750
β	8	12,5	15,5	18,5
$n_{\text{С+ОН}}$	8	8	10	12
$n_{\text{С экв}} \text{ у рідині}$	29	16	20	24
$n_{\text{С экв}} \text{ у полум'ї}$	12	17	15,5	16,5
$\Pi / h_{\text{ПС}}, \text{см}$	0,49 / 8–10	0,42 / 10–12	0,45 / 8	0,48 / 5–6

Більша $t_{\text{сп}}$ полегшує ефект гасіння охолодженням поверхні рідини шаром ПС. Більша $t_{\text{кип}}$ збільшує стартову температуру поверхні для охолодження під час гасіння. Більша $t_{\text{сс}}$ напряму не пов'язана з температурою погасання полум'я, але ускладнює повторне запалювання від гарячої поверхні. Більший β визначає більшу потребу в кисні, що ускладнює горіння та полегшує гасіння. Більша M пов'язана з описаними

факторами, але не корелює з β молекул із різним вмістом кисню. Під час гасіння н-гептанолу та н-додекану ПС основний механізм – гасіння охолодження поверхні рідини, а для н-октану і н-декану – ізоляція випаровування (хоча обидва механізми працюють у комплексі). З огляду на більшу плавучість ПС у н-гептанолі, ніж у н-октані, – за однакового шару ПС ізолююча частина буде більшою для гептанолу. Враховуючи дані з розділу 6.2.2.2, найменший вогнегасний шар ПС за збільшення $t_{сп}$ становить 4–6 см (2–3 см зануреної частини), що є межею, до якої можна поширити результати дослідження охолодження притопленим шаром ПС товщиною 12 см.

Залишковий $K_{гальм}$ після дії охолодження поверхні рідини шаром ПС є більшим для н-декану, але це не визначило найважчі умови для його гасіння, що можна пов'язати з великою M та більш повільною дифузійною парою крізь шар зернистого ПС. Чим меншою є $t_{кип}$ рідини у гомологічному ряду, тим більшими є залишкові $P_{нп}$ та $K_{гальм}$, тим кластерна будова рідини є ближчою до мономерного стану (як для гексану). Тобто ізолююча здатність ПС пов'язана з молярною масою, а охолоджуюча (крім безпосередньо теплоємності) – з $t_{кип}$ та густиною рідини. Враховуючи комплексну дію ізолюючих засобів пожежогасіння, що контактують із охопленою полум'ям поверхнею, не може бути однозначного показника, з яким буде корелювати вогнегасна здатність засобу для широкого діапазону рідин.

Існує діапазон значень шару ПС для ймовірного досягнення ефекту загасання гептанолу та октану, який корелює зі збільшеним діапазоном ефекту слабкого горіння, яке може випадковим чином згаснути й за дещо менших шарів ПС, а може зі слабким проявом відбуватися й за дещо більших шарів ПС. Процес вигорання йде вже за механізмом випаровування. Ефект подовження слабкого горіння за збільшення шару ПС можна пов'язати зі зникненням гідродинамічного опору у вузьких каналах між частинками даної фракції ПС за даного тиску пари горючої рідини та її концентрації. Тоді остаточне погасання за подавання сухого ПС є наслідком екранування поверхні рідини шаром ПС від теплового випромінювання полум'я. Цей ефект має бути сильнішим під час подавання сухого ПС у разі застосування білого ПС.

Різницю процесу пожежогасіння за нарощування шару сухого ПС для полярних і неполярних рідин із близькими фізичними властивостями показує рис. 6.14. Так,

близькість $t_{сп}$ додекану та гептанолу не створила однакового вогнегасного шару ПС (6 см проти 10 см), хоча $t_{сп}$ є цільовою межею охолодження поверхні. Близькість $t_{кип}$ декану та гептанолу наблизила графіки $v_{m(b)}$, але менша M та різні кути змочування ПС визначили те, що $v_{m(b)}$ з вільної поверхні декану – менша, і гасіння спостерігається за меншого шару ПС (8 см). Близькість M (та довжин мономерів) гептанолу й октану дали кореляцію (вогнегасний шар ПС – 10 см), але різний механізм гасіння визначив різні профілі графіків. Також для цих сполук спостерігається однакова каркасна довжина молекул, що говорить про те, що під час початку гасіння, коли поверхня рідини має $t_{кип}$, випаровування відбувається у мономерному стані.

Тому в якості критерію, за яким визначають режим застосування цільових вогнегасних засобів та інтенсивність їх подавання для гасіння рідин, краще використовувати не $t_{сп}$, як прийнято, а $t_{кип}$ або M . Таку залежність можна пояснити тим, що інтенсивність випаровування під час горіння та витрата засобів гасіння на ізоляцію та охолодження поверхневого шару пов'язані саме з цими параметрами. Так, $t_{кип}$ є важливою тому, що у момент початку гасіння поверхня рідини має таку або близьку температуру, а $t_{сп}$ за сенсом є температурою формування нижньої КМПП пари за умов зберігання рідини, а не фактором інтенсивності випаровування під час вигорання (для більшості рідин нижня КМПП становить до 3 %). Але більш докладний аналіз такого взаємозв'язку показав, що у такі висновки укладаються не усі горючі рідини. Тому був проведений додатковий аналіз із пошуком іншого характерного параметра, який би більш чітко міг би розділити режими пожежогасіння різних рідин, рис. 6.15. Для уточнення переважаючого впливу, за умови гасіння шаром ПС, у даній роботі побудовано залежність для $h_{ПС}$ від характерних параметрів полярних та неполярних рідин: M , $t_{пл}$, $t_{кип}$, $t_{сп}$, $\Delta t = t_{кип} - t_{пл}$, $n_{Секв}$.

Однаковий $h_{ПС}$ для гасіння досягнуто за близьких M , але із залежності випадають багатоатомні спирти. Непогана кореляція виявлена для $\Delta t = t_{кип} - t_{пл}$, але наближеність чи віддаленість температур рідини від $t_{пл}$ викликає різну кількість кластерів даного розміру та інтенсивність випаровування. Більшу кореляцію з $h_{ПС}$ отримано для $n_{Секв}$: $R^2=0,98$. Довжину кластерів $n_{Секв}$ визначено за методикою, яка ґрунтується на значенні $t_{пл}$ [16], розділ 1.4: для більшості речовин – димери, для етанолу та ізопропанолу – тримери, для метанолу та етиленгліколю – тетрамери, для гліцерину – пентамер. Але для рідин із

великими $t_{\text{кип}}$ отримано менші вогнегасні шари, ніж очікувалося. Це тому, що внаслідок екранування шаром ПС їх поверхня мала температуру, меншу за $t_{\text{кип}}$. Водночас для алканів за $t_{\text{кип}}$ можна говорити про випаровування у вигляді мономерів. Ці явища було умовно враховано шляхом корекції коефіцієнта кластеризації та відповідної $n_{\text{Секв}}$. Прийнято октан і декан як мономери; гептанол, октанол та додекан – як суміш мономерів та димерів, спирти від метанолу до пентанолу – за схемою, викладеною вище, для етиленгліколю – тример, для гліцерину – тетрамер. Частка різних кластерних структур може різнитися за конкретних умов гасіння. Тобто напряду довжиною кластерів у рідкому, твердому станах або у полум'ї для шуканої кореляції користуватися не можна, оскільки спостерігається різний механізм гасіння рідин ПС у залежності від їх $t_{\text{кип}}$.

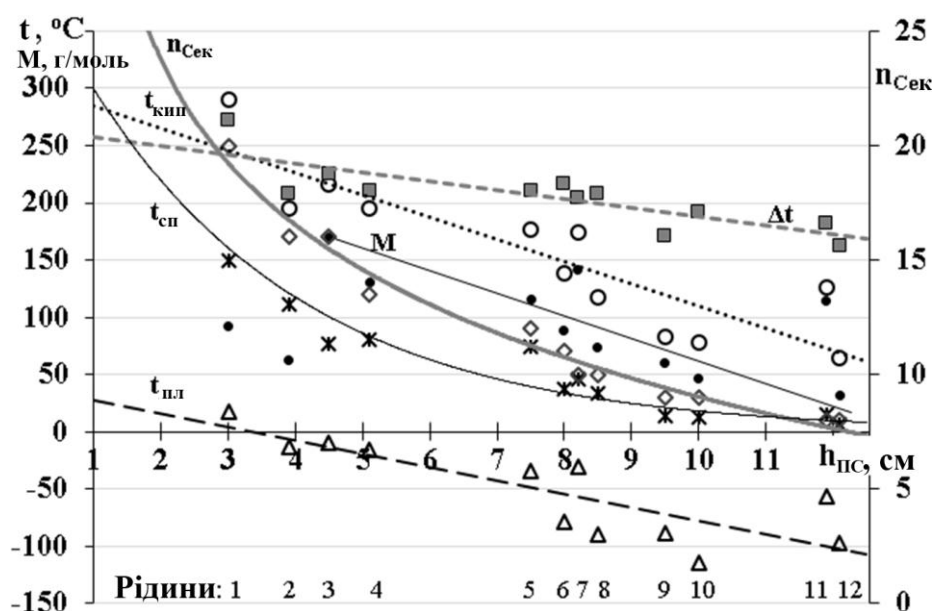


Рис. 6.15. Вогнегасний шар сухого піноскла як функція властивостей рідин: неполярні: 3 – н-додекан, 7 – н-декан, 11 – н-октан; полярні: 1 – гліцерин, 2 – етиленгліколь, 4 – н-октанол, 5 – н-гептанол, 6 – н-пентанол, 8 – н-бутанол, 9 – ізопропанол, 10 – етанол, 12 – метанол

Очікувалося, що може бути кореляція вогнегасного шару ПС та інших ізолюючих засобів гасіння пожеж класу «В» з масовою швидкістю вигорання, але виявилось, що для спиртів до н-гептанолу існує аномалія: замість зменшення цього параметра – він зростає [15]. Масову швидкість вигорання $v_{\text{м(б)}}$ можна вважати масовою швидкістю випаровування за $t_{\text{кип}}$, яка інтенсифікована за рахунок теплового потоку від полум'я до поверхні рідини. На інтенсивність випаровування навіть в одному гомологічному ряду також впливає явище парних-непарних молекул за кількістю атомів карбону в ланцюгу

вуглеводню. Зигзагоподібна залежність спостерігається для $V_{m(b)}$ в гомологічних рядах як *n*-алканів, так і *n*-спиртів [15]. Раніше зигзагоподібність залежностей у гомологічному ряду для певних фізико-хімічних параметрів було пояснено чергуванням кластерної будови, що змодельовано для твердого та рідкого станів, полум'я та водних розчинів [21]. У табл. 6.6 наведено прогнозовані каркасні довжини молекул досліджуваних речовин, у рідкому стані та у полум'ї. Кореляція з вогнегасним шаром ПС є більш помітною для молекулярного стану, що можна пояснити тим, що процес вигорання йде у стані кипіння. Але для таких речовин, як гліцерин та етиленгліколь, цей принцип не працює (каркасні довжини – 5 та 4, а вогнегасні шари сухого ПС – 3 та 4 см).

Раніше було помічено [15, 38], що водні розчини метанолу та етанолу вигорють швидше за чисті рідини, що передбачає більш важкі умови гасіння. Але вогнегасний шар ПС для них є зменшеним [1]. Можна припустити, що водовмісні кластери за $t_{\text{кип}}$ та під дією теплового потоку полум'я розкладаються інтенсивніше за кластери чистого спирту. З огляду на сказане вище, було проведено додаткове дослідження процесу гасіння сухим ПС деяких алканів, спиртів, гліколей та за вмісту в рідині води, з метою пошуку кореляції з довжинами надмолекулярних структур, рис. 6.16.

Процес вигорання рідин супроводжується переходом від кластерів рідкого до газоподібного стану з утворенням пероксидних комплексів у повітрі. Тому однозначно визначити, яка з цих структур переважає у впливі на процес вигорання, на даний момент немає можливості. Обраний підхід передбачає для алканів, починаючи з октану, димерну будову, для спиртів – тетрамерну (для метанолу – гексамерну), для гліцерину та етиленгліколю – гептамерну, для пентану, гексану, гептану – мономерну, технічний етанол змодельовано теж як тетрамер із додаванням 4 ланок проміжних молекул води, технічний ізопропанол – водний димер спирт-димеру (тетрамер з 2 ланками молекул води).

За результатами обробки дослідних даних стосовно гасіння пожеж класу «В» на лабораторному вогнищі отримано наступну залежність для вогнегасного шару ПС залежно від еквівалентної довжини кластерів $n_{\text{Секв}}$, а також кореляцію $t_{\text{сп}}(n_{\text{Секв}})$:

$$h_{\text{ПС}} = 20,212e^{-0,053n_{\text{Ce}}}, \text{ см}, R^2 = 0,89, \quad (6.11)$$

$$t_{\text{сп}} = 7,6972n_{\text{Ce}} - 92,769, ^\circ \text{C}, R^2 = 0,93. \quad (6.12)$$

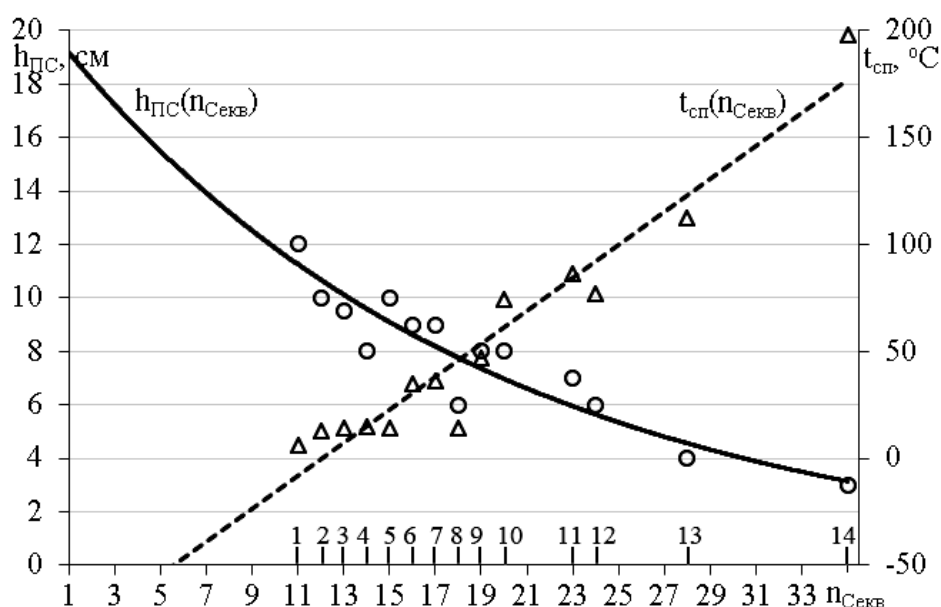


Рис. 6.16. Кореляція еквівалентної довжини кластерів у рідині з товщиною вогнегасного шару ПС (—, ○) та температурою спалаху (---, Δ): 1 – метанол, 2 – етанол, 3 – ізопропанол, 4 – ізопропанол (1,5 % води), 5 – н-октан, 6 – н-бутанол, 7 – н-пентанол, 8 – етанол (4 % води), 9 – н-декан, 10 – н-гептанол, 11 – н-октанол, 12 – н-додекан, 13 – етиленгліколь, 14 – гліцерин

Головна похибка даної методики визначається тим, що принципи моделювання будови кластерів є опосередкованими, а не прямими. Найбільше із залежностей випадає технічний етанол, який містить найбільше води. Причому варіативність моделювання кластеру тут не допомагає: мала $t_{сп}$ передбачає не довгий кластер, малий вогнегасний шар ПС – довгий кластер. Слабка кореляція наведених на рис. 6.15 залежностей у вигляді формул (6.11) та (6.12) визначається ще й тим, що момент гасіння має певну ймовірнісну складову. В залежності від випадковості укладання частинок ПС у шар та утворення каналів між ними, момент гасіння може статися за дещо меншого або більшого шару ПС.

Таким чином, надійним плавучим негорючим ізолюючим засобом для рідин є ПС. Ізолюючу здатність ПС можна підвищити шляхом покриття його поверхні неорганічними гелями; охолоджуючу – шляхом змочування водою. Одночасне використання цих заходів виявилось неможливим. Ефект ізоляції гелем значно послаблюється для полярних водорозчинних рідин, але залишається стійким у часі. Тобто водорозчинна рідина, яка дифундує крізь гель, формує над його поверхнею концентрацію пари, пропорційну до її вмісту в утвореному з гелем розчині. Охолоджуюча здатність ПС виявилася незалежною від водорозчинності рідин, але значно збільшується за змочування ПС водою.

6.2.4 Рекомендації щодо гасіння пожеж рідин шляхом керування балансом ізолюючої та охолоджуючої складових ізолюючого засобу пожежогасіння

Якими б не були ізолюючі та охолоджуючі засоби, їх дія на поверхню рідини проявляється у зменшенні інтенсивності випаровування, що можна протестувати за коефіцієнтом гальмування випаровування K , який встановлюють за ступенем зменшення масової швидкості випаровування $v_{m(e)}$ або вигорання $v_{m(b)}$. Супутнім ефектом подачі таких засобів може бути зменшення температури поверхні рідини, якщо температура засобу є меншою, а також наявні певні ендотермічні ефекти.

Визначальною різницею у разі застосування плавучих засобів гальмування випаровування є властивості рідини, яку ізолюють та охолоджують: легкість кипіння ($t_{\text{кип}}$ є меншою або більшою за $100\text{ }^{\circ}\text{C}$), полярність, водорозчинність. Бажано мати єдиний засіб для ефективного охолодження або ізоляції поверхні цих рідин. Таким плавучим засобом є піноскло (ПС), але воно має низьку ізолюючу та охолоджуючу здатність. Ізолюючу здатність ПС підвищено шляхом ущільнення «каналів» між зернами на його поверхні неорганічним гелем; охолоджуючу – шляхом змочування водою. Одночасне використання цих заходів є малоефективним, оскільки змочене ПС має зменшену плавучість для утримання гелю. Стосовно подавання означених бінарних засобів на поверхню полярних та водорозчинних рідин, то було виявлено схожі проблеми зі стандартними засобами пінного пожежогасіння. Так, піни загального призначення руйнуються під дією таких рідин, що вимагає додавання полісахаридів. Гель як водовмісний засіб та змочене ПС повинні мати схожі за походженням проблеми застосування. Перевірка ізолюючої здатності гелю для полярних і неполярних рідин із різною водорозчинністю та близькими $t_{\text{кип}}$ підтвердило таке припущення. Серед досліджених рідин бензен як найменш водорозчинна рідина отримав найбільший коефіцієнт гальмування випаровування (близько 30), ізопропанол як необмежено розчинний у воді – найменший (до 3), що є малоефективним для ізоляції. Однак таке гальмування випаровування виявилось стійким у часі, що зберігає можливість застосування цього засобу і для полярних рідин.

Повністю ідентичні умови для проведення даного дослідження забезпечити важко температур $15\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$ досліди здійснено у різних частинах шкали $P_{\text{нп}}$ для кожної рідини.

Для бензену це 50–58 % шкали, для 1,2-дихлоретану – 42–51 %, для ізопропанолу – 60–67 %, тобто випаровування відбувається у різних частинах залежності зростання $P_{\text{нп}}$ від температури. Пара бензену за таких умов створює тиск 20–25 кПа, 1,2-дихлоретану – 5–10 кПа, ізопропанолу – 1,3–4 кПа [56]. Тобто дифузія молекул рідин крізь водовмісний ізолюючий шар відбувалася за різного $P_{\text{нп}}$, тому створювався різний тиск на ізоляційну систему. Випаровування водорозчинної рідини крізь водовмісний шар можна описати так: рідина утворює над поверхнею ізолюючого водовмісного шару концентрацію пари пропорційно до її вмісту в утвореному з ним розчині. Скоріше за все працюють обидва механізми проходження пари (дифузія парів та вторинне випаровування), але чим товще водовмісний шар, тим більшою стає частка другого механізму (зростає час досягнення рівноважного стану в розчині з гелем); а під час ізоляції піною – у кожному шарі бульбашок за висотою піни встановлюється концентрація пари, пропорційна до компонентного складу попереднього рідкого ізолюючого шару плівки бульбашки.

Наближеність чи віддаленість досліджуваних температур від $t_{\text{пл}}$ означає наявність у рідині різної кількості надмолекулярних утворень різного розміру у вигляді кластерів (чим ближча температура рідини до $t_{\text{пл}}$, тим більшою є кількість цих структур). Від температури для різних рідин також існує різна залежність зміни змочуваності рідиною ПС, зміна розчинності у воді; утворення більш крупних кластерів гальмує їх дифузію крізь гель. Певним чином у даному температурному діапазоні змінюються і властивості води. Крім того, можна очікувати, що гель буде створювати об'ємну «сітку», яка для певних молекул або кластерів може виконувати функцію селективної мембрани.

Перевірка охолоджуючої здатності ПС для полярних та неполярних рідин із різною водорозчинністю, але близькими $t_{\text{кип}}$ показало відсутність впливу цього фактору. Натомість суттєва різниця помічена у разі подавання сухого або змоченого ПС. У діапазоні нагріву рідин до 160 °С, що незначною мірою менше за їх $t_{\text{кип}}$, охолоджуючий ефекту сухого ПС склав до 12 °С, а вологого ПС – до 70 °С. Подача вологого ПС за умов досліду наближала температуру поверхневого шару до $t_{\text{сп}}$ (близько 80 °С), за умов флегматизації зони залишкового горіння паром води, яка виділялася з ПС, відбувалося гасіння.

Однак такого охолоджуючого ефекту не вистачає для достатнього гальмування випаровування легкокиплячих рідин. Так, у разі застосування охолоджуючого засобу для припинення горіння, вільну поверхню рідини необхідно охолодити до температури, меншої за $t_{сп}$ (для бензину по гексану – це « $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ »); для забезпечення нетоксичних концентрацій – до температур, близьких до $t_{пл}$ (для бензину по гексану – це « $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ »); а для деяких рідин – до менших температур, ніж $t_{пл}$ (бензен має $t_{пл}=5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, а $t_{сп} = -11\text{ }^{\circ}\text{C}$). Одночасне використання змочування та покриття гелем виявилось важко застосованим.

Ефект ізоляції гелем значно послаблюється для полярних водорозчинних рідин, але залишається стійким у часі. Тобто водорозчинна рідина, яка випаровує крізь гель, формує над його поверхнею концентрацію пари пропорційно до її вмісту в утвореному з гелем розчині. Охолоджуюча здатність ПС виявилася незалежною від водорозчинності рідин, але у значній мірі збільшується за змочування ПС водою.

Для легкокиплячих рідин виявилось ефективніше застосовувати ізоляційні засоби, а для важкокиплячих – охолодження поверхні. Шар ПС до 2 см майже не має ізолюючої дії, а сповільнення випаровування $K \approx 1$. Ізолювання слаботорозчинних у воді рідин забезпечує неорганічний гель (неполярних рідин у 30 разів, полярних – у 4 рази): тривалий та надійний ізоляційний ефект досягається для бінарної системи: ПС фракції 1–1,5 см шаром 15 см та нанесення на нього гелю шаром 1,5 мм ($0,8\text{ г/см}^2$). Даний процес описано формулою (6.7) для $K < 40$, температур $15\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$, витрат утворення гелю – до $0,45\text{ г/см}^2$.

Встановлено, що однаковий ефект пожежогасіння важкокиплячих рідин сухим ПС досягається для рідин із близькою M . Так, для гептанолу $M = 116\text{ г/моль}$, а для октану – 114 г/моль , тому їх гасіння забезпечує шар сухого ПС – 10 см, але це спостереження не працює для багатоатомних спиртів. Близький ефект пожежогасіння досягається для рідин із близькою $t_{кип}$: для гептанолу – $176\text{ }^{\circ}\text{C}$, а декану – $174\text{ }^{\circ}\text{C}$, їх гасіння потребує шару сухого ПС – 10 і 8 см відповідно. Досягнуто спрощення гасіння важкокиплячих неполярних рідин, а також підвищення ефективності гасіння полярних рідин шляхом подачі ПС у змоченому вигляді, що інтенсифікує охолодження поверхневого шару та додає ефект флегматизації полум'я парою води. По відношенню до застосування сухого ПС впровадження змочування збільшує охолоджуючий ефект у 5–6 разів і дозволяє зменшити вогнегасний шар ПС на 2–3 см.

Необхідний для гасіння шар змоченого ПС на 1,5–3 см є меншим, ніж шар сухого ПС. Отримано аналітичні залежності (6.2) та (6.6) для товщини вогнегасного шару сухого та змоченого ПС від $t_{сп}$ спиртів. Нанесення додаткового шару гелю з питомою поверхневою витратою 0,1–0,2 г/см² дозволяє гасити спирти шаром ПС на 1–1,5 см меншим, порівняно з гасінням вологим ПС.

Інтенсивність подавання вогнегасних засобів для гасіння пожеж класу «В» зазвичай оцінюють за значенням $t_{сп}$, яка є цільовою межею охолодження поверхні, табл. 6.7. Для з'ясування кореляції значення вогнегасного ізолюючо-охолоджуючого шару сухого ПС із характерними температурами рідин ($t_{сп}$, $t_{кип}$) було проведено додаткове дослідження щодо визначення зменшення $V_{m(b)}$ висококиплячих рідин за нарощування шару сухого ПС. Дослід показав, що близькі залежності отримано для рідин із близькими $t_{кип}$ або M . Тому можна рекомендувати витрату подавання ПС за цими параметрами для гасіння полярних та неполярних рідин, але більш точне визначення витрати ПС вдалося змодельовати за параметром довжини кластеру.

Таблиця 6.7. Внески охолоджуючої та ізолюючо-флегматизуючої дії в ефект пожежогасіння змоченим піносклом

Горюча рідина	$t_{кип}$, °C	Δt , °C	$t_{ох}$, °C	$t_{сп}$, °C	$P_{нп}$ залиш, кПа	$\varphi_{нп}$, %	φ_n , %	$K_{поч}$	$K_{залиш}$	$h_{ПС}$, см
Октан	126	51,5	74,5	14	11,7	11,6	0,9	111,1	12,9	10
Декан	174	76,5*	97,5	47	9,4	9,3	0,7	142,9	13,23	7
Додекан	216	98,0*	118	77	3,5	3,4	0,63	158,7	5,4	4
Мастило І-20	350	168,0*	182	200	0,5	0,5	0,56	178,6	0,89	3
Дизпаливо	209	94,5*	114,5	48	8,0	7,9	0,6	166,7	13,2	5
Гас	236	108,5*	127,5	57	6,5	6,4	0,6	166,7	10,7	8
Метанол	64,5	19,5*	45,0	6	46,7	46,2	7,0	14,3	6,6	9,5
Етанол	78,5	27,0	51,5	13	33,5	33,2	3,6	27,8	9,2	9
Ізопропанол	82,3	28,5	53,8	14	31,0	30,7	2,2	45,5	13,9	8
Н-бутанол	117	47,0	70,0	35	13,3	13,1	1,8	55,6	7,3	7
Н-пентанол	138	58,0	80,0	48	10,9	10,8	1,5	66,7	7,2	7
Н-гептанол	176	77,5*	98,5	74	5,0	4,9	1,0	100,0	4,9	3,5
Н-октанол	195	87,5*	107,5	86	4,2	4,2	0,9	111,1	4,7	2,5
Гліцерин	290	137*	153,0	198	1,6	1,6	2,6	38,5	0,62	1,5
Етиленгліколь	197	88,5*	108,5	111	3,7	3,7	4,3	23,3	0,86	2

* - екстрапольовано за межі експериментально дослідженого діапазону температур.

За умов пожежі класу «В» поверхня рідини має $t_{кип}$, концентрація насиченої пари – 100 %, а за $t_{сп}$ – φ_n . Тому мінімальний коефіцієнт гальмування випаровування для гасіння рідини буде відношенням $100/\varphi_n$. Якщо гальмування випаровування здійснює ізолюючий

засіб, що контактує з поверхнею речовини, то він буде створювати й охолоджуючу дію, яка буде мати власну частку в параметрі K . Так, для гасіння бензину з $\varphi_n=1\%$ необхідно забезпечити $K=100/1=100$; для метанолу з $\varphi_n=6,98\%$ – $K=100/6,98=14,3$. Ефект охолодження залежить від типу охолоджуючого засобу та властивостей рідини. Так, змочене ПС охолоджує поверхню рідини на $20\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$. Для бензину охолодження на $20\text{ }^\circ\text{C}$ зменшує тиск насиченої пари до 53 кПа , тоді ізоляція має забезпечити $K=53/1=53$. Досягнення нетоксичних концентрацій необхідно відлічувати від температури зберігання рідини. За стандартних умов для бензину $\varphi_{\text{нп}} = 27\%$, оскільки $\text{ГДК}_{\text{рз}}=0,0034\%$ необхідно забезпечити $K=27/0,0034=7941$; для метанолу $\varphi_{\text{нп}} = 17\%$, $\text{ГДК}_{\text{рз}}=0,00038\%$, необхідно забезпечити $K=17/0,00038=44737$. Але можна зосередитись на зменшенні розмірів зони загазованості. Якщо гасіння бензину досягається системою «ПС $12\text{ см} + \text{гель } 0,2\text{ г/см}^2$ », то забезпечується $K > 53$, але через годину $K=37$, через добу $K=28$. Це менше, ніж необхідно для ліквідації токсичного середовища. Але для такого сповільнення випаровування розмір парогазової хмари бензину для аварійного розливу 100 м^2 зменшиться з 2916 м до 593 м , що можна вважати розмірами, що входять у межі підприємства.

Можна визначити частини охолоджуючої та ізолюючо-флегматизуючої дії за досягнутих умов пожежогасіння n -алканів та n -спиртів, табл. 6.7. У таблиці показано: початкова температура рідини під час гасіння – $t_{\text{кип}}$, охолоджуючий ефект змоченого ПС для даної температури рідини – Δt , досягнута температура рідини після охолодження – $t_{\text{ох}}$, тиск насиченої пари та її фактична концентрація після охолодження – $P_{\text{нп}}$ та $\varphi_{\text{нп}}$, $t_{\text{сп}}$ рідини, менше за яку полум'я загасає, потрібні коефіцієнти гальмування випаровування на початок гасіння та після охолодження поверхні – $K_{\text{поч}}$, $K_{\text{залиш}}$.

Аналіз табл. 6.7 ґрунтується на розрахованому ефекті (6.9б) охолодження поверхні рідини змоченим ПС на Δt . Жирним виділено рідини, для гасіння яких достатньо ефекту охолодження змоченим ПС, усі інші мають частку $P_{\text{нп}}$, яку необхідно ліквідувати для досягнення значення, яке визначає концентрацію пари, меншу за нижню КМПП. Це забезпечують додаткові ефекти комплексної дії змоченого ПС: ізолююча дія ПС і розбавлюючо-охолоджуюча дія пари води на полум'я. Залишкова частка діапазону $P_{\text{нп}}$ могла корелювати з вогнегасним шаром змоченого ПС; вона розраховувалася виходячи з потрібних коефіцієнтів сповільнення випаровування від стану кипіння, враховуючи,

що стан $K = 1$ вже не потребує заходів гасіння: $K_{P_{\text{нп залиш}}} = (K_{\text{залиш}} - 1)100 / (K_{\text{поч}} - 1)$, %. Але виявилось, що цей показник не працює: для метанолу залишилось зменшити $P_{\text{нп}}$ на 40 кПа – начебто для гасіння складна задача, тим не менш гасіння досягається відносно легко. Це пояснюється тим, що метанол має високу нижню КМПП, тому сповільнити випаровування залишилось у 6,6 разів. Більшу кореляцію надав потрібний коефіцієнт залишкового сповільнення випаровування. На його підставі з урахуванням залишкового $P_{\text{нп}}$, створено формулу для оцінки вогнегасного шару змоченого ПС, яка працює з $R = 0,83$ та середнім відхиленням до 10 %: $h_{\text{ПС}} = K_{\text{залиш}}(P_{\text{нп залиш}}^{0,4})/4 + 1,5$, см.

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 6

1. Розроблено рекомендації, викладено відповідні методики для проведення розрахунків та необхідних експериментальних досліджень у напрямках запобігання виникнення горючого середовища та джерел запалювання у ньому. Наведено методики розрахунку температури спалаху та температурних меж поширення полум'я індивідуальних органічних рідин та їх сумішей. Описано методики розрахунку флегматизуючої концентрації для горючих газів, які містять кисень. Наведено методику розрахунку безпечних умов для речовин органічного походження основних гомологічних класів. Наведено методику оцінки зміни небезпеки вимушеного запалювання за зміни температури системи та концентрацій горючої речовини. Описано методики оцінки небезпеки виникнення та попередження самозаймання твердих речовин.

2. Показано, що зменшення інтенсивності випаровування є найбільш простим шляхом припинення масштабного горіння рідин, що можна досягти охолодженням або ізолюванням поверхні рідини. Відповідний засіб має забезпечити надійність ізоляції та охолодження поверхні, негорючість, стійкість до дії теплового випромінювання, полярних рідин, під час контакту зі стінками, в часі, не мати впливу на людей, довкілля, рідину та обладнання; бажаною властивістю є плавучість – для самостійного утримання на поверхні рідини. Підвищення ефективності застосування засобу пожежогасіння рідин передбачає пошук балансу між його охолоджуючими та ізолюючими властивостями, що бажано передбачати на підставі певних фізико-хімічних параметрів речовини.

3. Аргументовано, що значною проблемою для пожежогасіння є припинення горіння полярних рідин та сумішевих палив внаслідок їх водорозчинності та здатності до руйнування стандартної вогнегасної піни. Для гасіння полярних та неполярних рідин підходить плавуча вогнегасна система на основі піноскла, яке є стійким негорючим ізолюючим засобом. Але він має незначну ізолюючу й охолоджуючу дію: ізолюючу – підвищують шляхом нанесення шару неорганічного гелю, охолоджуючу – шляхом змочування водою. Ці засоби використовують воду, тому потрібне додаткове дослідження для з'ясування впливу вмісту води на ефективність гасіння полярних рідин бінарними засобами на основі піноскла. І змочування, і покриття гелем в ефективних кількостях притоплюють піноскло, тому одночасно ці засоби для покращення

вогнегасної здатності піноскла можна застосовувати лише в обмежених кількостях.

4. Для спиртів у діапазоні «етанол–гептанол» вогнегасний шар сухого піноскла на лабораторному вогнищі склав 7–9 см, що є близьким показником порівняно з алканами з аналогічними температурами спалаху. Шар піноскла до 2 см так само майже не має ізолюючої дії. Занижені значення вогнегасних шарів мали спирти із вмістом води. Різниця у вогнегасних шарах для рідин із однаковими температурами спалаху визначається різним балансом теплоти згоряння та нижньої концентраційної межі поширення полум'я. Змочування водою піноскла для гасіння рідин із температурою спалаху, більшою за 28 °С, дозволяє зменшити вогнегасний шар на 1–2 см, додавання гелем – ще на 1–2 см. Змочування водою піноскла для гасіння рідин із температурою спалаху, меншою за 28 °С, є неефективним внаслідок неможливості охолодити поверхню рідини до температури, меншої за температуру спалаху; тому необхідні або великі шари піноскла – до 50 см для бензину, або додавання гелю з витратою 0,2 г/см² за значення товщини несучого шару піноскла 12 см. Розроблено формулу (5.2), яка на підставі значення температури спалаху прогнозує товщину вогнегасного шару піноскла для різних систем його застосування із впровадженням відповідних коефіцієнтів розрахунку.

5. Баланс ізолюючо-охолоджуючих властивостей піноскла визначається його плавучістю у даній рідині та водоутриманням у разі зволоження. Плавучість виявилася в межах 44–76 %, для змоченого піноскла плавучість виявилася меншою, ніж у сухого, на 1–4 %, але з наявністю осциляційної непослідовності. Плавучість визначає частки ізолюючої та охолоджуючої дії. Коефіцієнт гальмування випаровування холодних спиртів піносклом виявився в межах 4–5 (охолоджуючої дії зануреної частини піноскла немає); для гелю на сітці шаром 1,3 мм з витратою подавання 0,13 г/см² – 2,5–5 (менше для більш водорозчинних спиртів). Зволожене піноскло для нагрітих спиртів справляє у 4,5–5,5 разів більший ефект охолодження, ніж сухе; покриття піноскла гелем у незначній мірі посилює цей ефект. Внаслідок екранування поверхні рідини, що горить, піносклом процес вигорання з механізму вигорання переходить у механізм випаровування.

6. Існує теоретичний мінімальний коефіцієнт сповільнення випаровування, достатній для гасіння рідини, який можна оцінити за відношенням фактичної концентрації насиченої пари до критичної, яку необхідно забезпечити: $K = \varphi_{\text{нп}} / \varphi_{\text{кр}}$, для

гасіння бензину $K=100$, для метанолу $K=14,3$. Охолодження поверхні або забезпечує таку вимогу, або залишає частку, яку можна забезпечити ізоляцією поверхні. У разі ізолювання випаровування гелем рідин, які мають близькі температури кипіння, але різну водорозчинність, за умови нанесення гелю на сітку з витратою $0,4 \text{ г/см}^2$, для бензену отримано $K=35$, для 1,2-дихлоретану – $K=13$, для ізопропанолу – $K=2,5$. Розроблено формулу (6.7), яка прогнозує гальмування випаровування у часі для рідин із $t_{\text{кип}}=80\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$ та різною водорозчинністю за температур $15\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$ та витрат утворення гелю до $0,45 \text{ г/см}^2$ з кореляцією $R=0,998$ та середнім відхиленням у $0,52$ відносних одиниці. Відмічено аномалії та асинхронність зміни параметра « K » для різних температур середовища, що пояснено різною надмолекулярною будовою: за методикою Розділу 1 для бензену передбачено гексамер, для 1,2-дихлоретану та ізопропанолу – тетрамери. Для отримання аналогічних результатів ізолювання гелем на піносклі формування суцільного шару досягається за витрати $0,7 \text{ г/см}^2$.

7. Серед усіх засобів поверхневої дії на рідину, що горить, піноскло найбільш ефективно охолоджує увесь прогрітий поверхневий шар. Охолоджуючий ефект сухого та вологого піноскла на рідини із близькими температурами кипіння виявився близьким, а деяка різниця є пропорційною відмінностям у теплотах випаровування. Охолоджуючий ефект вологого піноскла $20\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$ є достатнім для гасіння n -додекану та n -октанолу, якщо температура поверхні є меншою за $110 \text{ }^\circ\text{C}$, але гасіння досягається й за більших температур рідин внаслідок наявності ізолюючих властивостей у піноскла та флегматизації полум'я парою води. Додавання вогнегасного шару гелю змінює охолоджуючу здатність піноскла в межах похибки дослідів. З чотирьох рідин – октан, декан, додекан та гептанол, – які мали близькі або температури кипіння, або спалаху, або молярну масу, найбільш близьку залежність зменшення масової швидкості вигорання за нарощування шару піноскла отримано для октану та гептанолу, які мають близькі молярні маси. Але більш широке дослідження дозволило з найбільшою точністю апроксимувати вогнегасний шар сухого піноскла за параметром еквівалентної довжини кластеру.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі, яка є завершеним науковим дослідженням, одержано нові науково обґрунтовані результати, які у сукупності забезпечують вирішення важливої науково-прикладної проблеми у сфері пожежної безпеки, а саме розвиток наукових основ прогнозування параметрів пожежовибухонебезпечності вуглеводнів та їх похідних.

У результаті проведення теоретичних та експериментальних досліджень сформульовано наступні висновки:

1. Проаналізовано принципи визначення фізико-хімічних властивостей вуглеводнів та їх похідних, встановлено, що з 6 рівнів, які формують параметри виникнення та припинення горіння, у сучасній методології не враховують у розрахунках надмолекулярну будову. Встановлено, що властивості у гомологічних рядах мають лінійний або експоненційний характер, але з аномаліями у вигляді коливальності. Виявлено подібність між залежностями для температур плавлення, спалаху, кипіння і самоспалахування н-алканів, що свідчить про принципову подібність надмолекулярних структур для різних станів речовини. Прийнято в якості базового припущення, що речовини з однаковою еквівалентною довжиною і молярною масою кластера будуть мати однакове значення певного параметра.

2. Виявлено закономірності та розроблено апроксимаційні моделі для опису властивостей речовин органічного походження на підставі кількості атомів карбону в молекулі з коефіцієнтом достовірності апроксимації $R^2 = 0,99$: теплоти випаровування, в'язкості, поверхневого натягу, характерних температур. Виявлено принципові закономірності для прогнозування на цій основі параметрів їх пожежовибухонебезпечності: температур спалаху та самоспалахування. Проведено моделювання будови кластерів для алканів, алкенів, алкінів, циклоалканів, спиртів для водного розчину, твердого та рідкого станів. Розроблено теоретичні моделі для прогнозування температур плавлення, густини та розчинності у воді вуглеводнів та їх похідних на підставі впровадженого показника «легкість плавлення», які працюють із $R^2=0,99$ та дозволяють оцінювати параметри кластеру.

3. Розроблено методику розрахунку температури спалаху рідин різних гомологічних класів на підставі значень теплот випаровування, температур кипіння та нижньої КМПП, яка працює з коефіцієнтом кореляції $R = 0,996$. Розроблено новий принцип розрахунку ТМПП та температури спалаху сумішей горючих рідин, у тому числі з вмістом

води. Встановлено критерій негорючості водних розчинів: існує така температура суміші і такий вміст води у розчині, за яких концентрація її пари дорівнює флегматизуючій і горіння стає неможливим. Запропоновано підходи для розрахунку флегматизації газового простору кисневмісними сумішами негорючих газів. Розроблено формули для розрахунку енергій запалювання та насичення з урахуванням зміни КМПП, температури системи та найменшого вибухонебезпечного зазору. Встановлено, що достатність енергії для запалювання є обернено пропорційною достатності температури. Розроблено нову методику визначення середньої довжини молекули основних класів похідних вуглеводнів та узагальнену формулу розрахунку температури самоспалахування, яка працює для масиву з 350 сполук 10 гомологічних рядів із $R = 0,98$. Розроблено і запатентовано прилад для диференційно-термічного аналізу, оцінки схильності до самозаймання твердих матеріалів та пожежовибухонебезпечності їх пилу з фіксацією динаміки теплових ефектів і відповідних температур. Запатентовано спосіб запобігання мікробіологічному самозайманню речовин рослинного походження іонізуючим опроміненням.

4. Обґрунтовано методологію ідентифікації надмолекулярної будови та запропоновано алгоритм застосування кластерних моделей для опису виникнення пожежовибухонебезпечності речовин органічного походження. Показано наявність осциляційності на прикладі *n*-алканів для максимального тиску вибуху, мінімальної енергії запалювання, нормальної швидкості поширення полум'я, ширини області вибухонебезпечних концентрацій та прискорення зміни температури спалаху. Прийнято, що під час ініціювання полум'яного горіння, як і під час самозаймання твердих горючих систем, на першому етапі утворюються пероксидні комплекси, конфігурація яких визначає подальші ланцюгові процеси. Пояснено явище азеотропності під час самоспалахування сумішей речовин органічного походження утворенням нестандартних кластерів і розроблено методику корекції розрахунків. Запропоновано проводити прогнозування схильності речовин органічного походження до самоспалахування за довжиною найменшого пероксидного кластеру речовини, а також використати дану модель для прогнозування властивостей вибухових речовин. Описано стан ініціювання горіння як утворення газового розчину речовини органічного походження у кисні у вигляді пероксидних комплексних сполук, які мають більшу молярну масу, температури плавлення та кипіння, а тому і здатність до конденсації у підготовчій зоні фронту полум'я, що формує його товщину.

5. Проведено моделювання пероксидних кластерів алканів із $n_c = 1-20$. Встановлено відповідність дискретності параметрів процесу горіння до ступінчастої зміни параметрів кластерів органічних речовин. Розроблено методики прогнозування пожежовибухонебезпечності вуглеводнів та їх похідних: температур самоспалахування, антидетонаційного коефіцієнта та меж виникнення і поширення горіння з коефіцієнтом кореляції не менше, ніж 0,99. Розроблено показник схильності до детонації K_D на підставі показника «легкості плавлення»: якщо $K_D > 1$ – органічна речовина має вибухові властивості, $K_D < 1$ – не має. Для вибухових речовин на підставі показника K_D розроблено формули, які описують швидкість детонації з $R = 0,97$. Розраховано, що за тисків у фронті полум'я та внаслідок кратної молярної маси алкілпероксидних кластерів значно зростають температури фазових переходів і створюються умови для конденсації у підготовчій зоні. Отримано дані для товщини фронту полум'я та радіуса мінімальної незгасаючої сфери за теорією конденсації у підготовчій зоні, які збігаються з відомими дослідженнями.

6. Досліджено режими пожежогасіння рідин органічного походження засобами на основі піноскла. Визначено теоретичний достатній баланс охолоджуючих та ізолюючих властивостей вогнегасного засобу для пожежогасіння конденсованих речовин органічного походження як досягнення необхідного коефіцієнта сповільнення випаровування: $K = \varphi_{\text{нп}} / \varphi_{\text{кр}}$. Показано, що для гасіння полярних та неполярних рідин ефективним засобом пожежогасіння є плавуча вогнегасна система на основі зернистого піноскла, яке має плавучість у спиртах 44–76 %, а у змоченому стані – на 1–4 % менше. Отримано вогнегасний шар сухого піноскла для спиртів на лабораторному вогнищі 7–9 см, як і для алканів із аналогічними температурами спалаху. Встановлено, що покращення охолодження поверхні рідин досягається змоченням піноскла водою, що зменшує вогнегасний шар на 1–2 см, додаткове подавання гелю з витратою 0,7 г/см² – ще на 1–2 см. Отримано ефект охолодження вологим піносклом 20–70 °С, що достатньо для гасіння н-додекану і н-октанолу з температурами до 160 °С. Показано, що близький ефект гасіння рідин сухим піносклом досягається для сполук із близькими молярними масами, кількістю каркасних атомів та модифікованим показником еквівалентної довжини кластеру. Розроблено рекомендації щодо зниження пожежовибухонебезпечності речовин органічного походження за показниками: температура спалаху, температура самонагрівання, температура самоспалахування, мінімальна енергія запалювання, флегматизуюча концентрація, режими надійного пожежогасіння рідин.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Дадашов І.Ф., Кіреєв О.О., Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Гасіння горючих рідин твердими пористими матеріалами та гелеутворюючими системами: монографія. Харків: НУЦЗ України, 2021. 218 с.
2. Трегубов Д.Г., Горела Ю.С., Коврегін В.В. Прогноз пожежної небезпеки сумішей горючих рідин на відкритому просторі. *Проблеми пожежної безпеки*. 2010. № 27. С. 211-216
3. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Гонар С.Ю. Визначення температури самоспалахування кетонів різної будови. *Проблеми пожежної безпеки*. 2012. № 32. С. 168–174.
4. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Розбавлення пароповітряного простору парою негорючого компонента. *Проблеми пожежної безпеки*. 2013. № 33. С. 183–187.
5. Трегубов Д.Г. Застосування методу термічного випробування матеріалів у обертовій камері. *Проблеми пожежної безпеки*. 2013. № 34. С. 161–166
6. Трегубов Д.Г. Узагальнений розрахунок температури самоспалахування деяких класів органічних сполук. *Проблеми пожежної безпеки*. 2014. № 35. С. 201–204.
7. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Шаршанов А.Я. Прогноз ефективності флегматизації горючих систем кисневмісними сумішами. *Проблеми пожежної безпеки*. 2015. № 37. С. 228–234.
8. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Гонар С.Ю. Прогноз температури самоспалахування розчинників. *Проблеми пожежної безпеки*. 2015. №38. С. 194–197.
9. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Зв'язок пожежної небезпеки алкан-похідних сполук з середньою довжиною їх молекул. *Проблеми пожежної безпеки*. 2016. №39. С. 269–263.
10. Трегубов Д.Г. Прогноз температури спалаху рідин за теплотою випаровування та нижньою КМПП. *Проблеми пожежної безпеки*. 2016. № 40. С. 190–194.
11. Трегубов Д.Г. Залежність концентраційних меж поширення полум'я від енергії джерела запалювання та температури середовища. *Проблеми пожежної безпеки*. 2017. № 42. С. 180–186.
12. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Кіреєв О.О. Вплив кластерної будови технічних сумішей рідин на значення характерних температур. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2018. № 2(28). С. 99–110.

13. Дадашов І.Ф., Трегубов Д.Г., Кіреєв О.О., Корчагіна А.П. Гасіння горючих рідин вогнегасною системою на основі змоченого гранульованого піноскла. *Проблеми пожежної безпеки*. 2019. №45. С. 34–40.
14. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Соколов Д.Л., Трегубова Ф.Д. Осциляційність характерних температур n-алканів внаслідок кластерної будови речовини. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2020. №32. С. 14–30.
15. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Соколов Д.Л., Трегубова Ф.Д. Ідентифікація кластерної будови вуглеводнів за температурами плавлення. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2021. №34. С. 94–109.
16. Трегубов Д.Г., Шаршанов А.Я., Соколов Д.Л., Трегубова Ф.Д. Прогнозування найменших надмолекулярних структур алканів нормальної та ізомерної будови. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2022. №35. С. 63–75.
17. Tregubov D., Minska N., Slepuzhnikov E., Hapon Yu., Sokolov D. Substances explosive properties formation. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2022. №36. С. 41–53.
18. Трегубов Д.Г. Концентраційні характеристики виникнення горіння на підставі пероксидної теорії. *Пожежна безпека*. 2022. № 41. С. 110–118.
19. Трегубов Д.Г. Пероксидно-кластерний механізм ініціювання самоспалахування. *Цивільний захист та пожежна безпека*. 2023. №1(15). С. 4–17.
20. Трегубов Д.Г., Трефілова Л.М., Слепужніков Є.Д., Соколов Д.Л., Трегубова Ф.Д. Співвідношення властивостей у гомологічних рядах вуглеводнів. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2023. №2(38). С. 96–118.
21. Tregubov D., Trefilova L., Minska N., Hapon Yu., Sokolov D. Nonlinearities correlation of n-alkanes and n-alcohols physicochemical properties. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2024. №1(39). С. 4–24.
22. Kireev A., Tregubov D., Safronov S., Saveliev D. Study Insulating and Cooling Properties of the Material on the Basis of Crushed Foam Glass and Determination of its Extinguishing Characteristics with the Attitude to Alcohols. *Materials Science Forum*. 2020. № 1006. P. 62–69.
23. Tregubov D., Tarakhno O., Deineka V., Trehubova F. Oscillation and Stepwise of Hydrocarbon Melting Temperatures as a Marker of their Cluster Structure. *Solid State Phenomena*. 2022. Vol. 334. P. 124–130.

24. Tregubov D., Slepuzhnikov E., Chyrkina M., Maiboroda A. Cluster Mechanism of the Explosive Processes Initiation in the Matter. *Key Engineering Materials*. 2023. Vol. 952. P. 131–142.

25. Tregubov D., Dadashov I., Nuianzin V., Khrystych O., Minska N. Relationship Between Properties of Floating Systems and Flammable Liquids in the Stopping Their Burning Technology. *Key Engineering Materials*. 2023. Vol. 954. P. 145–155.

26. Tregubov D., Kireev O., Slepuzhnikov E, Borsuk O., Dadashov I. Flame Front Model with the Clusters Condensation. *Defect and Diffusion Forum*. 2024. Vol. 437. P. 39–48.

27. Спосіб термомеханохімічної оцінки якості коксу: пат. 116026 Україна, МПК G01N 3/00, МПК G 01N 25/20 / Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Жернокльов К.В. № u 2016 01225; заявл. 12.02.2016; опубл. 25.01.2018, Бюл. № 2.

28. Трегубов Д.Г. Принципи визначення коефіцієнта участі у вибуху газів і парів. *VII Всеукраїнська науково-технічна конференція «Об'єднання теорії та практики – залог підвищення боєздатності оперативно-рятувальних підрозділів», 22.12.2010.* Харків: НУЦЗ України, 2010. С. 229–231.

29. Трегубов Д.Г., Матухно А.В. Розрахунок температури спалаху рідин. *VIII Всеукраїнська науково-технічна конференція «Об'єднання теорії та практики – залог підвищення боєздатності оперативно-рятувальних підрозділів», 22.12.2011.* Харків, НУЦЗ України, 2011. С. 134–136.

30. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Особливості розрахунку температури самоспалахування ефірів і кетонів. *Науково-практ. конф. «Наглядова діяльність у сфері пожежної та техногенної безпеки», 21.03.2012.* Харків: НУЦЗ України, 2012. С. 50–52.

31. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Пожежо-технічна експертиза хімічного самозаймання. *Всеукраїнська науково-технічна конференція «Об'єднання теорії та практики – залог підвищення боєздатності оперативно-рятувальних підрозділів», 21.03.2013.* Харків: НУЦЗ України, 2013. С. 302–305.

32. Трегубов Д.Г. Визначення умов теплового самозаймання. *Науково-практична конференція «Наукове забезпечення діяльності оперативно-рятувальних підрозділів», 12.03.2014. Ч.2.* Харків: НУЦЗ України. 2014. С. 107–108.

33. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Шаршанов А.Я. Прогноз ефективності флегматизації горючих систем технічними кисневмісними сумішами. *Всеукр. науково-*

практична конф. з міжнар. участю «Надзвичайні ситуації: безпека та захист», 9–10.10.2015. Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗ України, 2015. С. 335–339.

34. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Оцінка схильності матеріалів до самозаймання методом калориметрії. *Міжнародна НПК «Пожежна та техногенна безпека. Теорія, практика та інновації»*, 20–21.10.2016. Львів: ЛДУБЖД, 2016. С. 193–196.

35. Трегубов Д., Тарахно О. Визначення залежності параметрів запалювання від температури. *Науково-практичний семінар «Проблеми цивільного захисту: управління, попередження, аварійно-рятувальні та спеціальні роботи»*, 19.04.2017. Харків: НУЦЗ України, 2017. С. 51–53.

36. Трегубов Д. Залежність ширини області вибухонебезпечних концентрацій від характеристик джерела запалювання та середовища. *Всеукр. НПК «Пожежна безпека: проблеми та перспективи»*, 1–2.03.2018. Харків: НУЦЗ України, 2018. С. 24–26.

37. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Гридньов М.В. Проблеми термінології в області самовільного загоряння. *X Міжнародна науково-практична конференція «Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій»*, 11–12.04.2019. Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗ України, 2019. С. 216–220.

38. Дадашов І.Ф., Трегубов Д.Г., Макаренко В.С. Нелінійність масової швидкості вигорання. *XII Міжнародна науково-методична конференція EAS «Безпека людини у сучасних умовах»*, 3–4.12.2020. Харків: НТУ ХПІ, 2020. С. 198–201.

39. Трегубов Д.Г., Трегубова Ф.Д. Необхідність врахування нелінійності характерних температур у гомологічних рядах вуглеводнів. *XXIX Міжнар. науково-практична конференція «MicroCAD-2021. Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я»*, 18–20.05.2021. Харків: НТУ «ХПІ», 2021. С. 252.

40. Гапон Ю.К., Трегубов Д.Г., Слепужніков Є.Д., Липовий В.О. Керування кластерною будовою металевих покриттів шляхом електрохімічного співосадження металів. *Міжнародна науково-практична конференція «Problems of Emergency Situations»*, 19.05.2022. Харків: НУЦЗ України, 2022. С. 126–127.

41. Трегубов Д.Г., Кіреєв О.О., Дадашов І.Ф. Пошук балансу між охолоджуючими та ізолюючими властивостями плавучого вогнегасного шару для гасіння рідин. *Круглий стіл «Об'єднання теорії та практики – запорука підвищення готовності оперативно-рятувальних підрозділів до виконання дій за призначенням»*, 28.10.2022. Харків: НУЦЗ

України, 2022. С. 68–70.

42. Трегубов Д.Г., Трегубова Ф.Д. Надмолекулярна будова речовини як визначальний чинник параметрів вибухопожежної небезпеки. *Всеукр. науково-практ. конференція з міжнародною участю «Актуальні проблеми пожежної безпеки та запобігання НС в умовах сьогодення»*, 12.10.2022. Львів: ЛДУ БЖД, 2022. С. 277–281.

43. Трегубов Д.Г., Слепужніков Є.Д., Чиркіна М.А. Дослідження конденсованих хімічних систем, схильних до самовільного виникнення горіння. *Круглий стіл «Запобігання виникненню надзвичайних ситуацій, реагування та ліквідація їх наслідків»*, 23.02.2023. Харків: НУЦЗ України, 2023. С. 78–79.

44. Трегубов Д.Г., Слепужніков Є.Д., Чиркіна М.А., Майборода А.О. Моделювання надмолекулярних особливостей процесів ініціації вибуху. *Міжнародна НПК «Problems of Emergency Situations»*, 19.05.2023. Харків: НУЦЗ України, 2023. С.338–339.

45. Трегубов Д.Г., Трегубова Ф.Д. Взаємозв'язок властивостей речовини з параметрами пожежної небезпеки. *XIV Міжнародна науково-практична конференція «Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій»*, 27.04.2023. Черкаси: ЧІПБ НУЦЗ України, 2023. С. 202–204.

46. Трегубов Д.Г., Трефілова Л.М. Нелінійність зміни параметрів пожежної небезпеки у гомологічному ряду н-алканів. *Proceedings of the III International Scientific and Theoretical Conference «Technologies and strategies for the implementation of scientific achievements»*, 28.04.2023. Stockholm, Kingdom of Sweden: Eur. Sci. Platf., 2023. P. 40–43.

47. Трегубов Д.Г., Трегубова Ф.Д. Кореляції параметрів пожежної небезпеки вуглеводнів із іншими властивостями речовини. *XV Міжнар. НПК «Проблеми екології та енергозбереження»*, 21–22.09.2023. Миколаїв: НУК ім. адм. Макарова, 2023. С.137–141.

48. Трегубов Д.Г., Кіреєв О.О., Дадашов І.Ф. Коефіцієнт гальмування дифузії як головний параметр ізолюючих засобів пожежогасіння. *Круглий стіл: «Об'єднання теорії та практики – запорука підвищення готовності оперативно-рятувальних підрозділів до виконання дій за призначенням»*, 27.10.2023. Харків: НУЦЗ України, 2023. С.44–45.

49. Трегубов Д. Г., Трегубова Ф. Д. Високоенергетичні конденсовані горючі системи. *IV International Scientific and Theoretical Conference «Technologies and strategies for the implementation of scientific achievements»*, 10.11.2023. Stockholm, Kingdom of Sweden: Int. Center of Sci. Research. P. 64–66.

50. Трегубов Д.Г., Чиркіна-Харламова М.А., Гапон Ю.К., Змага Я.В. Прогнозування параметрів пожежної небезпеки алканів на підставі моделювання кластерної будови полум'я. *Міжнародна науково-практична конференція «Problems of Emergency Situations»*, 16.05.2024. Харків: НУЦЗ України, 2024. С. 257–258.

51. Трегубов Д.Г., Крупський С.С. Можливість процесів конденсації під час гомогенного горіння. *XXXII Міжнародна науково-практична конференція «MicroCAD-2024. Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я»*, 22–25.05.2024. Харків: НТУ «ХПІ», 2024. С. 636.

52. Трегубов Д.Г. Дослідження залежності мінімальної енергії запалювання від температури. *Проблеми пожежної безпеки*. 2007. №21. С.275–278.

53. Трегубов Д.Г. Теплота випаровування, як фактор визначення пожежної небезпеки горючих рідин. *Проблеми пожежної безпеки*. 2008. №24. С. 212–214.

54. Трегубов Д.Г., Сухар Є.В. Розрахунок параметрів пожежної небезпеки сумішей горючих рідин. *Проблеми пожежної безпеки*. 2009. №26. С. 147–153.

55. Тарахно О.В., Трегубов Д.Г., Жернокльов К.В., Коврегін В.В. Основні положення процесу горіння. Виникнення процесу горіння. Навчальний посібник. Харків: НУЦЗ України, 2020. 408 с.

56. Трегубов Д.Г., Дадашов І.Ф., Мінська Н.В., Гапон Ю.К., Чиркіна-Харламова М.А. Фізико-хімічні основи розвитку та гасіння пожеж горючих рідин: посібник. Харків: НУЦЗ України, 2024. 216 с.

57. Спосіб компенсаційного диференційно-термічного аналізу теплових ефектів: пат. 82249 UA, МПК G01K 17/04 / Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Жернокльов К.В.; заявл. і патентовл. НУЦЗ України; u2013 01866; заявл. 15.02.2013; опубл. 25.07.2013, Бюл. №14.

58. Спосіб оцінки схильності зернистих матеріалів до самонагрівання: пат. 98931 Україна, МПК G01N 25/20 / Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Жернокльов К.В.; заявл. та патентовл. НУЦЗ України; u 2014 13114; заявл. 08.12.2014; опубл. 12.05.2015. Бюл. №9.

59. Спосіб гасіння горючих та легкозаймистих рідин бінарною системою на основі гранульованого піноскла: пат. 139094 Україна, МПК A62C 3/06 / Кіреєв О.О., Тарадуда Д.В., Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Демент М.О.; заявл. та патентовл. НУЦЗ України; заявл. 06.05.2019; опубл. 26.12.2019, бюл. № 24.

60. Спосіб профілактики самовільного виникнення горіння та збереження

рослинних матеріалів: пат. 151986 Україна, МПК А62С 3/04 / Трегубов Д.Г. та ін.; заявл. і патентовл. НУЦЗ України; у 2021 06685; заявл. 25.11.2021; опуб. 12.10.2022. Бюл.№41.

61. Національна доповідь про стан техногенної та природної безпеки в Україні у 2013 році. Київ: УНДІ ЦЗ ДСНС України, 2014. 542 с.

62. Ковальов О.С., Трегубов Д.Г. Аналіз стану хімічної безпеки на Україні у світі аварій на підприємствах з обертанням аміаку. *Науковий вісник будівництва*. 2013. №74. С. 390–394.

63. Тарахно О.В., Трегубов Д.Г., Жернокльов К.В. та ін. Теорія розвитку й припинення горіння. Практикум, ч. II. Х.: НУЦЗ України, 2010. 506 с.

64. ДСТУ 8829:2019. Пожежовибухонебезпечність речовин і матеріалів. Номенклатура показників і методи їхнього визначення [Чинний від 01.01.2020]. Київ: ДП «УкрНДНЦ» 2020. 75 с.

Search for Species Data by Chemical Name. *NIST Chemistry WebBook*. U.S. Department of Commerce. Doi: 10.18434/T4D303.

66. Quickly find chemical information from authoritative sources. *Pubchem*. U.S. National Library of Medicine. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.

67. Kahwaji S., White M. Organic Phase Change Materials for Thermal Energy Storage: Influence of Molecular Structure on Properties. *Molecules*. 2021. № 26. P.6635.

68. Doroshenko I. Yu. Spectroscopic study of cluster structure of n-hexanol trapped in an argon matrix. *Low Temperature Physics*. 2017. Vol.3. №6. P. 919–926.

69. Millet D. B. et al. Sources and sinks of atmospheric formic acid. *Atmos. Chem. Phys*. 2015. № 15. P. 6283-6304.

70. Boot M., Tian M., Hensen E., Mani S. Impact of fuel molecular structure on autoignition behavior: design rules for future high performance gasolines. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2017. Vol. 60. P. 1–25.

71. Weiss, C. K., Toca-Herrera J. L. Colloid Chemistry. Bingen: University of Applied Sciences, 2018. 232 p.

72. Wan M., Song J., Yang Y., Gao L., Fanga W. Development of coarse-grained force field for alcohols: an efficient meta-multilinear interpolation parameterization algorithm. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021. №23. P. 1956–1966.

73. Yaxin A., Karteek K., Sanket A. Development of New Transferable Coarse-

Grained Models of Hydrocarbons. *J. Phys. Chem.* 2018. № 122. Vol. 28. P.7143–7153.

74. Dai L., Chakraborty S., Wu G., Ye J, La Y. H., Ramanarayan H. Molecular simulation of linear octacosane via a CG10 coarse grain scheme. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2022. № 24(9). P. 5351–5359.

75. Song J., Wan M., Yang Y., Gao L., Fang W. Development of accurate coarse-grained force fields for weakly polar groups by an indirect parameterization strategy. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021. № 23(11). P. 6763–6774.

76. Conway O., An Y., Bejagam K., Deshmukh S. Development of transferable coarse-grained models of amino acids. *Mol. Syst. Des. Eng.* 2020. № 5. P. 675.

77. Pervaje A.K., Walker Ch.C., Santiso E.E. Molecular simulation of polymers with a SAFT- γ Mie approach. *Molecular Simulation*. 2019. № 45. P. 1223–1241.

78. Біла Н.С., Тюрін Є.А., Бредіхіна Н.С. Аналіз методів боротьби з ендогенними пожежами та шляхи покращення протипожежних заходів в умовах ДП «Вугільна компанія «Краснолиманська»». *II міжнар. науково-практична конференція «Проблеми розвитку гірничо-промислових районів»*. Покровськ: ДВНЗ «ДонНТУ», 2019. С. 52–70.

79. Jovanović, J., Grozdanić, D. Reliable prediction of heat of vaporization of n-alkanes at 298.15 K. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2010. №75(7). P. 997–1003.

80. Santos, R., Leal, J. A Review on Prediction Methods for Molar Enthalpies of Vaporization of Hydrocarbons: The ELBA Method as the Best Answer. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2012. №41. 043101.

81. Laguna A. Modern Supramolecular Gold Chemistry: Gold-Metal Interactions and Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. 505 p.

82. Glassman I., Yetter R. A. Combustion. London: Elsevier, 2014. 757 p.

83. Фурс Т., Гулай О., Шемет В. Способи підвищення детонаційної стійкості бензинів у контексті технічних вимог сьогодення. *InterConf*. 2021. №42. С. 979–986.

84. ДСТУ 2272-2006. Пожежна безпека. Терміни та визначення основних понять. Наказ № 162 від 29.06.2006 р. Чинний від 1.10.2006 р. К.: Держст., 2006. 32 с.

85. ДСТУ 2272-1993. ССБП. Пожежна безпека. Терміни та визначення. Наказ №169 від 12.11.1993. Чинний від 01.01.1995. К.: Держстандарт, 1995. 27 с.

86. ДСТУ 8828:2019. Пожежна безпека. Загальні положення. К.: ДП «УкрНДНЦ», 2020. 87 с.

87. Shaffer J., Luna S., Wang W., Egolfopoulos F., Askari O. On the ignition kernel formation and propagation: an experimental and modeling approach. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2023. Vol. 56. 225501.
88. Gross D., Robertson A.F. Self-ignition temperatures of materials from kinetic-reaction data. *JR of the National Bureau of Standards*. 1958. Vol. 61(5). P. 413–417.
89. Setchkin N.P. Determination of the self-ignition temperature of combustible liquids. Report of national bureau of standards. 1952. 72 p.
90. Ha D.M. Prediction and measurement of autoignition temperature of toluene and butanol system. *Journal of the Korean Society of Safety*. 2016. №30. P. 99–110.
91. Hood O.P. Factors in the spontaneous combustion of coal. *Naval Engineers Journal*. 2009. Vol.36(1). P. 106–109.
92. Drebenstedt C., Argimbaev K. R. Korkinsk brown coal open pit as a case study of endogenous fires. *International J. of Eng. Transactions A*. 2021. Vol. 34 (1). P. 292–304.
93. Yamashita K., Saburi T., Wada Y., Asahara M., Mogi T., Hayashi A.K. Visualization of spontaneous ignition under controlled burst pressure. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42(11). P. 7755–7760.
94. Тарахно О., Жернокльов К., Баланюк В. Лабораторний практикум з курсу: Теорія розвитку та припинення горіння. Харків: АЦЗУ, 2004. 196 с.
95. Merchant S.S. et al. Understanding low-temperature first-stage ignition delay: Propane. *Comb. and Flame*. 2015. V.162(10). P. 3658–3673.
96. Мулява М., Кіт О. Щодо хімізму світіння при самозайманні та окисненні етилену. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. 2009. №50. С. 294–298.
97. Goldsborough S., Hochgreb S., Vanhove G. et al. Advances in rapid compression machine studies of low-and intermediate-temperature autoignition phenomena. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2017. Vol.63. С. 1–78.
98. Pan J., Shu G. et al. Interactions of flame propagation, auto-ignition and pressure wave during knocking combustion. *Combustion and Flame*. 2016. Vol.164. P. 319–328.
99. Тарахно О.В. Теоретичні основи пожежовибухонебезпеки: підручник. Харків: АЦЗУ, 2005. 315 с.
100. Davis S. G., Pagliaro J. L. et al. Flammability and explosion characteristics of mildly. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2017. P. 245–259.

101. Тарахно О. В., Жернокльов К. В., Трегубов Д. Г. та ін. Теорія розвитку та припинення горіння. Практикум, І ч. Х.: НУЦЗ України, 2010. 709 с.

102. Keshavarz M. H., Gharagheizi F., Ghanbarzadeh M., Iran. J. A simple correlation for prediction of autoignition temperature of various classes of hydrocarbons. *Chemical Soc.* 2013. Vol.10(3). P. 545–557.

103. Keshavarz N., Jafari M., Esmaeilpour K., Samiee M. New and reliable model for prediction of autoignition temperature of organic compounds containing energetic groups. *Process Safety and Environmental Prot.* 2018. Vol.113. P. 491–497.

104. Nazari B., Keshavarz M., Mobarhan M. The simplest method for reliable prediction of AIT of organic hydroxyl compounds to assess their process safety in industrial applications. *Process Safety and Env. Protection.* 2021. Vol.148. P. 283–290.

105. Lozano S. et al. Autoignition temperature: comprehensive data analysis and predictive models. *QSAR in Environmental Research.* 2020. Vol.31(8). P. 597–613.

106. Aouichaoui A., Al R., Abildskov J., Sin G. Comparison of Group-Contribution and Machine Learning-based Property Prediction Models with Uncertainty Quantification. *Computer Aided Chemical Engineering.* 2021. Vol.50. P. 755–760.

107. Marcarie C., Abildskov J. Group-contribution based property estimation and uncertainty analysis for flammability-related properties. *Sin J. of Haz. Mat.* 2016. P. 781–795.

108. Gharagheizi F. An accurate model for prediction of autoignition temperature of pure compounds. *Journal Hazard. Mater.* 2011. Vol. 189(1–2). P. 211–221.

109. Jingjie S., Liping C., Wanghua C. Prediction on the auto-ignition temperature using substructural molecular fragments. *Procedia Eng.* 2014. Vol.84. P. 879–886.

110. Lazzús J. A. Neural network-particle swarm modeling to predict thermal properties. *Math. Comp. Model.* 2013. Vol.57(9–10). P. 2408–2418.

111. Wu H., Hu Zh., Dong X., Zhang S., Cao Zh., Lin Sh. Numerical Investigation of Negative Temperature Coefficient Effects on Sooting Characteristics in a Laminar Co-flow Diffusion Flame. *ACS Omega.* 2021. Vol.6. P. 15156–15167.

112. Bounaceur R., Alexandre G. et al. Prediction of Auto-Ignition Temperatures and Delays for Gas Turbine Applications. *J. of Eng. for Gas Turbines and Power.* 2015. P. 121–141.

113. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Коврегін В.В. Спрощення та підвищення точності розрахунку температури самоспалахування складних ефірів. *Проблеми*

пожежної безпеки. 2014. № 36. С. 266–271.

114. Нестеренко С.В. Хімічні технології одержання лакофарбових покриттів: конспект лекцій. Харків: ХНУМГ, 2020. 84 с.

115. Andronov V., Pospelov B., Rybka E. Increase of accuracy of definition of temperature by sensors of fire alarms in real conditions of fire on objects. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol.4(5–82). P. 38–44.

116. Ha D. M. Prediction of Autoignition Temperature of n-Propanol and n-Octane Mixture. *Journal of the Korean Institute of Gas*. 2013. Vol.17(2). P. 21–27.

117. Pospelov B., Andronov V., Rybka E., Meleshchenko R., Gornostal S. Analysis of correlation dimensionality of the state of a gas medium at early ignition of materials. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol.5(10). P. 25–30.

118. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Рогачук Д.М. Шляхи визначення залежності параметрів запалювання від температури. *Проблеми пожежної безпеки*. 2017. № 41. С. 275–278.

119. Шаршанов А., Посник А. Математичне моделювання розльоту іскор горючих матеріалів. *Проблеми пожежної безпеки*. 2013. №34. С. 275–278.

120. Саранчук В.И., Русчев Д. Д., Семененко В. К. Окисление и самовозгорание твердого топлива. К.: Наукова думка, 1994. 264 с.

121. Brown M.E. Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications. Grahamstown: Rhodes University, 2001. 264 p.

122. Трегубов Д.Г., Мирошніченко Д.В., Улановський М.Л. Деякі аспекти методики визначення реакційної здатності та термомеханічних властивостей коксу. *Вуглехімічний журнал*. 2004. № 1–2. С. 28–33.

123. Differential microcalorimeter: patent 3263484 United States, МПК G01N 25/20 / E.S. Watson et al.; заявл. та патентовл. Perkin-Elmer, US.; заявл. 04.04.1962; опуб. 21.08.1966.

124. Apparatus and method for power compensation in a differential scanning calorimeter: patent 4848921 United States, МПК G01N 25/00 / W. Kunze; заявл. та патентовл. Bodenseewerk Perkin-Elmer&Co., GmbH; заявл. 09.22.1986; опуб. 07.18.1989.

125. Каменська Т.А., Рудницька Г.А., Пономарьов М.Є. Фізична хімія. Хімічна термодинаміка: навч. посіб. Київ : КПІ ім. І. Сікорського, 2021. 257 с.

126. Rowley J.R. Flammability Limits, Flash Points, and Their Consanguinity: Critical Analysis, Experimental Exploration, and Prediction. A dissertation for the degree of Doctor of Philosophy. Provo: Brigham Young University, 2010. 252 p.

127. Piana M., Stecher K., Ogrodnik A. and Kämmerer P. Laboratory course in physical chemistry for fundamental studies. Munchen: Technische Universität, 2016. 500 p.

128. Трегубов Д.Г., Жернокльов К.В., Горела Ю.С. Визначення температурних меж поширення полум'я багатокomпонентних сумішей горючих рідин. *Проблеми пожежної безпеки*. 2007. № 22. С. 190–193.

129. Бронишевський Б.П., Хрупина О.Л. *Лабораторний практикум зі спеціальної хімії*. Харків: ХПТУ, 1972. 72 с.

130. Kustov M., Kalugin V., Tutunik V., Tarakhno O. Physicochemical principles of the technology of modified pyrotechnic compositions to reduce the chemical pollution of the atmosphere. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2019. №1. P. 92–99.

131. Dubinin D., Korytchenko K., Lisnyak A. et al. Numerical simulation of the creation of a fire fighting barrier using an explosion of a combustible charge. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol.6(10-90). P. 11–16.

132. Korytchenko K., Ozerov A., Vinnikov D., Skob Y., Dubinin D., Meleshchenko R. Numerical simulation of influence of the non-equilibrium excitation of molecules on direct detonation initiation by spark discharge. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2018. Vol.116(4). P. 194–199.

133. Pospelov B., Andronov V., Rybka E., Popov V., Romin A. Experimental study of the fluctuations of gas medium parameters as early signs of fire. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol.1(10–91). P. 50–55.

134. Pospelov B., Andronov V., Rybka E., Meleshchenko R., Borodych P. Studying the recurrent diagrams of carbon monoxide concentration at early ignitions in premises. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol.3(9–93). P. 34–40.

135. Olson A.S., Jameson A.J., Kyasa S.K., Evans B.W. Dussault P.H. Reductive Cleavage of Organic Peroxides by Iron Salts and Thiols. *ACS omega*. 2018. Vol.3(10). P. 14054–14063.

136. Кайм С. Д. Кореляційна теорія нанокрапель і нанопор. Одеса: ВМВ, 2016. 95 с.

137. Kaim S.S., Kaim S.D., Rojek R. Mechanism of «Hot Points» Generation in

Fronts of Detonation Waves in Condensed Energetic Materials, *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2009. Vol.7(4). P. 1201–1226.

138. Partom Y. Revisiting shock initiation modeling of homogeneous explosives. *Journal of Energetic Materials*. 2013. Vol.31(2). P. 127–142.

139. Reichel M., Krumm B., Vishnevskiy Yu., Blomeyer S., Schwabedissen J., Stammler H.-G., Karaghiosoff K. Solid-State and Gas-Phase Structures and Energetic Properties of the Dangerous Methyl and Fluoromethyl Nitrates. *Angewandte Chemie International Edition*. 2019. № 58(51). P. 18557–18561.

140. Shapovalov S.A. The association processes of protolytic forms of dyes in solutions. Self-association. Kharkiv: NTU, 2012. 218 p.

141. Litinskii G.B. Statistical thermodynamics of mixtures of polar liquids in the model of hindered rotation of molecules. *J. of Physical Chem.* 2008. Vol. 82. № 9. P. 1475–1479.

142. Alonso J.A. Structure and Properties of Atomic Nanoclusters. Imperial College Press, 2011. 492 p.

143. Yin S., Bernstein E. Gas phase chemistry of neutral metal clusters: distribution, reactivity and catalysis. *Int. J. Mass Spectrom.* 2012. Vol. 49. 321–322. 272 p.

144. Gálvez-Nogales E. Agro-based clusters in developing countries: staying competitive in a globalized economy. Rome, FAO UN, 2010. 60 p.

145. Saublens C. Regional research intensive clusters and science parks. Belgium: EC. 2010. 102 p.

146. Batagan L., Boja C., Cristian I. Intelligent educational systems, support for an education cluster. *Proceedings of the 5th european computing conference (Paris, France, april 28-30, 2011)*. WSEAS, 2011. P. 468–473.

147. Saito T. Inorganic Chemistry. CSIPP, 2014. 194 p.

148. Boronski J.T., Seed J.A. et al. A crystalline tri-thorium cluster with σ -aromatic metal–metal bonding. *Nature*. 2021. Vol.598. P. 72–75.

149. Gun'ko V.M., Nasiri R., Sazhin S.S. A study of the evaporation and condensation of n-alkane clusters and nanodroplets using quantum chemical methods. Scientific Reports. *Fluid Phase Equilibria*. 2014. № 366. P. 99–107.

150. Reichardt C., Welton T. Solvents and solvent effects in organic chemistry. Wiley-VCH, 2011. 711 p.

151. Schmidt R., Griesbaum K. Hydrocarbons. Wiley-VCH, 2014. 64 p.
152. Fingas M. Studies on the evaporation regulation mechanisms of crude oil and petroleum products. *Advances in Chem. Engineering and Science*. 2012. Vol.2(2). P. 246–255.
153. Shykov A.A. et al. Analytical and graphic interrelation of n-alkanes melting and boiling temperatures. *BChJ*. 2010. Vol.17. № 2. P. 50–53.
154. Hao P., Dong Z., Xiang L., Yulong D. n-Alkanes phase change materials and their microencapsulation for thermal energy storage: a critical review. *Energy Fuels*. 2018. Vol. 32. P. 7262–7293.
155. Hydrocarbons – Physical Data. Engineering ToolBox. URL: https://www.engineeringtoolbox.com/material-properties-t_24.html (дата звернення: 10.12.2024).
156. Logvinkov S.M., Ostapenko I.A., Borisenko O.N., Skorodumova O.B., Ivashura A.A. Prediction of melting paths of wollastonite-containing compositions. *China's Refractories*. 2020. Vol.29(3). P. 13–18.
157. Melting points of hydrocarbons, alcohols and acids. *Engineering ToolBox*. URL: https://www.engineeringtoolbox.com/melting-temperature-hydrocarbons-alkane-alkene-benzene-aromatic-alcohol-acid-naphthalene-d_1965.html.
158. Črepnjak M., Tratnik N., Pleteršek P. Predicting melting points of hydrocarbons by the Graovac-Pisanski index. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2018. №26 (5). P. 239–245.
159. Boese R., Weiss H.-Ch., Bläser D. The Melting Point Alternation in the Short-Chain n-Alkanes: Single-Crystal X-Ray Analyses of Propane at 30 K and of n-Butane to n-Nonane at 90 K. *Angewandte chemie*. 1999. №38(7). P. 988–992.
160. Atume E. T. Absolute Prediction of the Melting and Freezing Points of Saturated Hydrocarbons Using Their Molar Masses and Atume's Series. *Advanced Journal of Chemistry*. 2020. 3(2). P. 122–130.
161. Li H., Higashi H., Tamura K. Estimation of boiling and melting points of light, heavy and complex hydrocarbons by means of a modified group vector space method. *Fluid Phase Equilibria*. 2006. №239(2). P. 213–222.
162. Thalladi V. R., Boese R. Why is the melting point of propane the lowest among n-alkanes? *New Journal Chem*. 2000. №24. P. 579–581.
163. Hapon Y., Chyrkina M., Tregubov D., Romanova O. Co-Mo-W

galvanochemical alloy application as cathode material in the industrial wastewater treatment processes. *Materials Science Forum*. 2021. Vol.1038. P. 251–257.

164. Yang K., Cai Zh., Jaiswal A., Tyagi M., Moore J.S., Zhang Y. Dynamic Odd–Even Effect in Liquid n-Alkanes near Their Melting Points. *Angewandte Chemie*. 2016. №55(45). P. 14090–14095.

165. Laszlo P. *Logique de la synthese organique*. 1993. Vol.1. P. 208.

166. Gaston N. Cluster melting: new, limiting, and liminal phenomena. *Advances in Physics*. 2018. Vol.3(1). 1401487.

167. Li Z., Chen H.T. et al. Unraveling the atomic structure, ripening behavior, and electronic structure of supported Au₂₀ clusters. *Sci. Adv.* 2020. Vol. 6(1). eaay4289.

168. Hapon Yu., Tregubov D., Slepuzhnikov E., Lypovyi V. Cluster Structure Control of Coatings by Electrochemical Coprecipitation of Metals to Obtain Target Technological Properties. *Solid State Ph.* 2022. Vol. 334. P. 70–76.

169. Skorodumova O., Tarakhno O., Chebotaryova O., Bezuglov O., Emen F.M. The use of sol-gel method for obtaining fire-resistant elastic coatings on cotton fabrics. *Materials Science Forum*. 2021. Vol. 1038. P. 468–479.

170. Новіков О. І., Петрухін С. Ю. Органічна хімія. Харків: НТУ ХПІ, 2017. 320 с.
Трегубов Д.Г., Гонар С.Ю. Спрощення та підвищення точності розрахунку температури самоспалахування спиртів. *Науковий вісник будівництва*. 2015. № 80. С. 278–281.

172. Корнієнко Я.М., Лукач Ю.Ю., Мікульонок І.О. та ін. Процеси та обладнання хімічної технології: підручник у 2-х ч. К.: НТУУ «КПІ», 2011. 716 с.

173. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Горєла Ю.С. Розрахунок ТМПП сумішей рідин. *Проблеми пожежної безпеки*. 2008. №23. С. 254–257.

174. Откідач Д.М., Цапко Ю.В., Соколенко К.І. Флегматизація горючих газових середовищ. К: Пожінформ техніка, 2005. 196 с.

175. Тарахно Е.В., Трегубов Д.Г., Сирих В.М. Розрахункове визначення мінімальної енергії запалювання при проведенні судових пожежно-технічних експертиз. *Проблеми пожежної безпеки*. 2007. № 22. С. 190–193.

176. Kondo S., Takahashi A., Tokuhashi K. Experimental exploration of discrepancies in *F*-number correlation of flammability limits. *J. Hazard. Mater.* 2003. Vol.100(1–3). P. 27–36.

177. Nassimi A., Jafari M., Farrokhpour H., Keshavarz M.H. Constants of explosive limits. *Chemical Engineering Science*. 2017. Vol.173(2). P. 384–389.
178. Rowley J.R., Bruce-Black J.E. Proper application of flammability limit data in consequence studies. *Hazards XXIII. Symposium Series*. 2012. Vol.158. P. 443–452.
179. Трегубов Д.Г., Щетінін Я.В. Дослідження впливу енергії джерела запалювання на концентраційні межі поширення полум'я. *Проблеми пожежної безпеки*. 2006. № 19. С. 161–165.
180. Самойленко Г.Ю., Герасименко Л.Г. Теоретичні основи органічної хімії: посібник. Дніпро: НМетАУ, 2006. 49 с.
181. Трегубов Д., Тарахно О. Визначення температури самоспалахування ефірів різної будови. *Проблеми пожежної безпеки*. 2013. № 34. С. 167–173.
182. Трегубов Д., Тарахно О. Розрахунок температури самоспалахування складних ефірів. *Проблеми пожежної безпеки*. 2006. № 19. С. 161–165.
183. Sykes P. Mechanism in Organic Chemistry. India: Pearson, 2003. 416 p.
184. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Жернокльов К.В. Оцінка схильності матеріалів до самозаймання за їх реакційною здатністю. *Проблеми пожежної безпеки*. 2016. № 40. С. 195–200.
185. ДСТУ 2206:1993. Кокс з розміром кусків 20 мм та більше. Визначення механічної міцності. К.: Держстандарт України, 1994. 21 с.
186. ДСТУ 7665:2014. Кокс кам'яновугільний. Метод визначення механічної міцності. К.: Держстандарт України, 2015. 11 с.
187. ДСТУ 7664:2014 Кокс кам'яновугільний. Метод визначення реакційної здатності. К.: Держстандарт України, 2015 16 с.
188. ДСТУ 4703:2022. Кокс. Метод визначення індексу реакційної здатності коксу (CRI) і міцності залишку коксу після реакції (CSR) (ISO 18894:2018, MOD). К.: Держстандарт України, 2022. 12 с.
189. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Зв'язок схильності матеріалів до самозаймання з вибухонебезпекою пилів. *Проблеми пожежної безпеки*. № 31. 2012. С. 212–215.
190. Симонова В.В. та ін. Зміна структури та властивостей вугілля внаслідок тривалої взаємодії з водою. *Вуглехімічний журнал*. 2003. № 3-4. С. 16–28.
191. Каїм С.Д. Наногазодинаміка газопилових викидів у вугляних шахтах.

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2012. Т.10. №3. С. 609–628.

192. Поважний В.А. Вуглецеві пористі матеріали на основі антрациту та їх застосування: дис. ... к.т.н.: 02.00.13 / Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. Київ, 2015. 186 с.

193. Сенчихін Ю.М. та ін. Довідник керівника гасіння пожежі. Київ: Літера-Друк, 2016. 320 с.

194. Трегубов Д.Г., Бондарчук М.Г. Моделювання процесів теплового самозаймання. *Проблеми пожежної безпеки*. 2009. №25. С. 185–189.

195. Саранчук В.И., Бутузова Л.Ф., Минкова В.Н. Термохімічна деструкція бурого вугілля. Київ: Наукова думка, 1993. 224 с.

196. Саранчук В.И., Ошовский В.В., Горюшин В.Ф. Теплові ефекти процесу піролізу вугілля. *Вуглехімічний журнал*. 2002. № 5–6. С. 15–19.

197. Трофімов І., Бойченко С., Ландар І. Огляд сучасного стану і перспектив використання ракетних палив. *Наукоємні технології*. 2020. № 4 (48). С. 521–533.

198. Meyer R., Köhler J., Homberg A. Explosives. Weinheim: VCH, 2016. 442p.

199. Тарахно Е.В., Михайлюк А.П., Трегубов Д.Г., Вегнер В.В. Попередження самозаймання вугілля за допомогою антипірогенів. *VI науково-практична конференція «Пожбезпека– 2003»*. Харків: АПБУ, 2003. С. 163–164.

200. Скородумова О. Б., Тарахно О. В., Шаршанов А.Я. та ін. Дослідження впливу антипіренів на властивості вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2021. №34. С. 244-254.

201. Лавренюк О., Баланюк В., Пастухов П. Застосування антипіренів на основі неорганічних сполук для зниження горючості еластичних пінополіуретанів. *Пожжежна безпека*. 2018. №21. С. 100–104.

202. Слуцька О.М. Удосконалення системи оцінювання якості піноутворювачів для гасіння пожеж: дис. ... к. т. н. Львів, ЛДУБЖД ДСНС України, 2019. 212 с.

203. Irradiation apparatus and method: pat. 6868136B2 US, IPC A23L3/263 / T.B. Hansen, J.M. McNally; Original Assignee: Cleaner Food Inc.; US10/877628, 26.06.2004; Publication Date: 15.03.2005.

204. ISO 14470-2011 (R2018). (2011). Food irradiation. Requirements for the development, validation and routine control of the process of irradiation using ionizing

radiation for the treatment of food. International Organization for Standardization.

205. Active sterilization zone for container filling: pat. 8511045B2 US, IPC 3653 55/08 / M. J. Mastio et al.; Original Assignee: Stokely-Van Camp, Inc.; US 2011/0023420 A1; 03.02.2011, Publication Date: 20.08.2013.

206. Irradiation method and apparatus: pat. 2008/0273661 A1 US, IPC G2 LR 5/08 / L. J. Aubel; Original Assignee: Rago E. Kirk; US 11/800,394; 05.05.2007; Publication Date: 11.06.2008.

207. Sharma R.K. A violent, episodic vapour cloud explosion assessment: Deflagration-to-detonation transition. *J. of Loss Prevention in the Process Industries*. 2020. Vol.65. P. 104086.

208. Jiang Q., Zhang S., Zhao M. Size-dependent melting point of noble metals. *Materials Chemistry and Physics*. 2003. №82(1). P. 225–227.

209. House J., House K. Descriptive Inorganic Chemistry. London: Academic Press, 2015. 440 p.

210. Дібрівний В. М., Мельник Г. В., Кочубей В. В., Шевченко Д. С. Термічний аналіз карбон-, силіцій- та нітрогенвмісних органічних пероксидів. *Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2018. № 1(2). С. 10–14.

211. Ковтуненко В., Величко Л. Синтетичні полімери. Конформація. *Біологія і хімія в рідній школі*. 2020. № 4. С. 2–6.

212. Сливка Ю. Темплатний синтез π -комплексу $[\text{Cu}_4(\{\text{C}_3\text{H}_5\text{-NHC(S)N-}\}_2)\text{Cl}_{2(\text{py})4}]$ та його кристалічна будова. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. 2014. №55. Ч.1. С. 115–123.

213. Carlsson P.-A. Detailed Modeling of Carbon Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry*. 2012. Vol. 116. P. 9063–9071.

214. Brice J., Rudolph P. Crystal Growth. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 96 p.

215. Korytchenko K. et al. Experimental research into the influence of two-spark ignition on the deflagration to detonation transition process in a detonation tube. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2019. V.4. P. 26–31.

216. Oran E., Chamberlain G., Pekalski A. Mechanisms and occurrence of detonations in vapor cloud explosions. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2020. Vol. 77. P. 100804.

217. Hou Sh., Liu Y., Wang Zh., Jing M., Zhang Y., Zhang B. The potential for deflagration to detonation transition (DDT)-Lessons from LPG tanker transportation

- accident. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2022. Vol. 80. P. 104902.
218. Piehl J., Zyada A., Bravo L., Samimi-Abianeh O. Review of Oxidation of Gasoline Surrogates and Its Components, *Journal of Combustion*. 2018. P. 1–27.
219. Gubbins K. Perturbation theories of the thermodynamics of polar and associating liquids: A historical perspective. *Fluid Phase Equilibria*. 2016. Vol. 416. P. 3–17.
220. Shrestha K., Vin N., Herbinet O., Seidel L., Battin-Leclerc F., Zeuch T., Mauss F. Insights into nitromethane combustion from detailed kinetic modeling – Pyrolysis experiments in jet-stirred and flow reactors. *Fuel*. 2020. Vol. 261. P. 116349.
221. Paraskos A. J. Energetic Polymers: Synthesis and Applications. *Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*. 2017. Vol. 25. P. 91–134.
222. Salinga M., Carria E., Kaldenbach A., Bornhöfft M., Benke J., Mayer J., Wuttig M. Measurement of crystal growth velocity in a melt-quenched phase-change material. *Nat. Commun.* 2013. Vol. 4. P. 2371.
223. Rosa R., Veronesi P., Leonelli C. Use of combustion synthesis / self-propagating high-temperature synthesis (SHS) for the joining of similar/dissimilar materials. *Woodhead Publishing Reviews: Mechanical Engineering Series*. Sawston: Woodhead, 2022. P. 63–79.
- Fire statistical reports. NFPA. URL: <https://www.nfpa.org/education-and-research/research/nfpa-research/fire-statistical-reports>.
225. Баланюк В. М., Мирошкін В. С., Копистинський Ю. О., Гірський О. І., Гарасим'юк О. І. Порівняння вогнегасних речовин для гасіння пожеж легкозаймистих та горючих рідин. *Пожежна безпека*. 2022. №41. С. 12–19.
226. Боровиков В. Гасіння пожеж у резервуарах для зберігання нафти та нафтопродуктів. *Пожежна та техногенна безпека*. 2015. № 11(26). С. 28–29.
227. Pat. 2014/153122 WO, IPC A61D 1/02, C08G 73/02. Polyperfluoroalkyl substituted polyethyleneimine foam stabilizers and film formers / Yuan Xie.; Original Assignee: Tyco fire products LP,– US61/785963, 14.03.2013, International Publication Date: 25.09.2014.
228. Semichaevsky S., Yakimenko M., Osadchuk M. Regarding emergency spillage of flammable liquids. *Вчені записки ТНУ ім. В.І. Вернадського. Технічні науки*. 2021. Т. 32(71). № 3. С. 219–225.
229. Saravanan R., Karunanithi T., Govindarajan L. A Risk Assessment Methodology for Toxic Chemicals Evaporation from Circular Pools. *Journal Applied Sci. Environ. Manage.* 2007.

Vol. 1. P. 91–100.

230. Popov O., Taraduda D., Sobyna V., Sokolov D., Dement M., Pomaza-Ponomarenko A. Emergencies at Potentially Dangerous Objects Causing Atmosphere Pollution: Peculiarities of Chemically Hazardous Substances Migration. *Studies in Systems, Decision and Control*. 2020. Vol.298. P. 151–163.

231. Balanyuk V. M., Kozyar N. M., Garasymuyk O. I. Study of fire-extinguishing efficiency of environmentally friendly binary aerosol-nitrogen mixtures. *Eastern-european journal of enterprise technologies. Technical science*. 2016. № 3/10(71). P. 4–12.

232. Дадашов І.Ф., Трегубов Д.Г., Сенчихін Ю.М., Кіреєв О.О. Напрямки вдосконалення гасіння пожеж нафтопродуктів. *Науковий вісник будівництва*. 2018. Т. 94. №4. С. 238–249.

233. Loboichenko V., Strelets V., Gurbanova M., Morozov A., Kovalov P., Shevchenko R., Kovalova T., Ponomarenko R. Review of Environmental Characteristics of Fire Extinguishing Substances of Different Composition used for Fires Extinguishing of Various Classes. *J. of Engineering and Applied Sciences*. 2019. Vol. 14. P. 5925–5941.

234. Korolov R., Kovalyshyn V., Shtajn B. Analysis of methods for extinguishing fires in reservoirs with oil products by a combined method. *ScienceRise*. 2017. № 6(35). P. 41–50.

235. Balanyuk V., Kravchenko A., Harasymyuk O. Reducing the intensity of thermal radiation at the sublayer extinguishing of alcohols by ecologically acceptable aerosols. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2021. Vol. 1/10(109). P. 37–44.

236. Pietukhov R., Kireev A., Tregubov D., Hovalenkov S. Experimental study of the insulating properties of a lightweight material based on fast-hardening highly resistant foams in relation to vapors of toxic organic fluids. *Materials Science Forum*. 2021. Vol.1038. P. 374–382.

237. Un procedimiento para la preparacion de un gel de poliacrilato sodico. Pat. ES 8901936: A62C 5/033, C09K 21/14. № 2 018 370; Fecha de presentacion: 02.06.89; Fecha de publicacion del folleto de patente: 01.04.91.

238. Dadashov I., Kireev A., Kirichenko I., Kovalev A., Sharshanov A. Simulation of the insulating properties of two-layer material. *Functional materials*. 2018. Vol.25(4). C. 774–779.

239. Eom J. H., Kim Y. W., Raju S. Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics. *J. of Asian Ceramic Societies*. 2013. Vol. 1(3). P. 220–242.

240. Боровиков В.О., Чеповський В.О., Слущка О.М. Рекомендації щодо гасіння пожеж на спиртовмісних складах. Київ: НДПБ України, 2009. 90 с.
241. Ivanković T., Hrenović J. Surfactants in the environment. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*. 2010. №61. P. 95–110.
242. Olkowska E., Polkowska Z., Namieśnik J. Analytics of surfactants in the environment: problems and challenges. *Chem. Rev.* 2011. №111. P. 5667–5700.
243. Ying G. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environ. Int.* 2006. №32. P. 417–431.
244. Дадашов І. Експериментальне дослідження охолодження горючої рідини гранулами піноскла. *Пожежна безпека*. 2018. №33. С. 48–52.
245. Статут дій у надзвичайних ситуаціях органів управління та підрозділів Оперативно-рятувальної служби цивільного захисту та Статут дій органів управління: наказ МВС України від 26.04.2018 № 340. *Офіційний вісник України*. 2018. № 57. С. 33.
246. Спосіб гасіння резервуарів із горючими та легкозаймистими рідинами: Пат. 123563 UA, МПК А62С 3/06, А62D1/00. / Дадашов І.Ф., Кіреєв О.О., Тарадуда Д.В.; заявл. та патентовл.: НУЦЗ України: и 201710836, заявл. 06.11.2017; опубл. 26.02.2018, Бюл. № 4. 4 с.
247. Спосіб гасіння горючих або легкозаймистих рідин плавучою зернистою системою: пат. 133144 UA, МПК А62С 3/06 / Дадашов І.Ф., Кіреєв О.О., Трегубов Д.Г., Шаршанов А.Я., Корчагіна А.П.; заявл. та патентовл. НУЦЗ України: и 201810297, заявл. 17.10.2018; опубл. 25.03.2019, Бюл. № 6. 4 с.
248. Bubbico R., Mazzarotta B. Predicting Evaporation Rates from Pools. *Chemical engineering transactions*. 2016. Vol.48. P. 49–54.
249. C. Alba-Simionesco et al. Confinement of molecular liquids: Consequences on thermodynamic, static and dynamical properties of benzene and toluene. *The European physical journal. E. Soft matter*. 2003. №12. P. 19–28.
250. Трегубов Д.Г., Кіреєв О.О., Трефілова Л.М., Чиркіна М.А., Дадашов І.Ф. Забезпечення балансу властивостей плавучих систем для гальмування випаровування небезпечних рідин. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2023. №1(37). С. 264–281.
251. Pietukhov R., Kireev A., Slepuzhnikov E., Chyrkina M., Savchenko A. Lifetime research of rapid-hardening foams. *Problems of Emergency Situations*. 2020. № 1(31). P. 226–223.

Акти, які підтверджують практичне значення отриманих результатів



**ФОНД ДЕРЖАВНОГО МАЙНА УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)»
(ДП «УХІН»)**

вул. Весніна, 7, м. Харків, 61023, Україна тел.: (+38-057) 704-13-18,
факс: (+38-057) 700-69-06, e-mail: post@ukhin.org.ua
сайт: www.ukhin.org.ua, код згідно з ЄДРПОУ: 00190443

№ _____ від _____

На № _____ від _____

ВО директора
ДП «Український державний
науково-дослідний вуглехімічний
інститут (УХІН)», к.т.н., с.н.с.



Олександр БОРИСЕНКО

12 2024р.

АКТ

щодо використання результатів дисертаційної роботи
на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
доцента кафедри спеціальної хімії та хімічної технології
Національного університету цивільного захисту України
Трегубова Дмитра Георгійовича

Результати дисертаційних досліджень доцента кафедри спеціальної хімії та хімічної технології НУЦЗ України Трегубова Д.Г. можуть бути використані у дослідницькій діяльності ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)» у вигляді:

- опису установки диференційної скануючої компенсаційної калориметрії з безпосереднім електроконтактним нагрівом проби для комплексного визначення характеристик твердих матеріалів у зернистому стані для фракції 6–10 мм з робочим діапазоном температур вимірювання до 600 °С;
- опису методики проведення та аналізу результатів експерименту для визначення характеристик вугілля, напівкоксу та коксу у вихідному кусковому стані для фракції 6–10 мм;
- опису методики перерахунку результатів експерименту для визначення параметрів пожежовибухонебезпечності вугілля, напівкоксу та коксу у кусковому та пилоподібному стані.

Методика та отримувані за її допомогою результати можуть бути використані у якості додаткового методу оцінювання показників якості різних видів коксу для уточнення особливостей їх поведінки у доменній печі та для визначення показників пожежовибухонебезпечності. Додатковими показниками дослідів є температура самонагрівання даного коксу, його температура займання та теплотворна здатність в умовах дослідів.

Впровадження даного методу випробування у аналітичну практику досліджень вугілля та коксу дозволить точніше оцінити умови їх подальшого використання, пожежобезпечні умови зберігання, критичні умови гасіння коксу.



Учений секретар
ДП «УХІН», д.т.н., с.н.с.

Федір ЧЕШКО

"Затверджую"
Директор
Інституту електрофізики і
радіаційних технологій НАН
України
д.т.н. В.В.Литвиненко
«05» 12 2024 р.



АКТ

проведення сумісних випробувань активованого вугілля, яке використовується у якості сорбенту газоподібних викидів АЕС, щодо визначення показників пожежовибухонебезпечності
(підстава для робіт Договір про співробітництво та наукове консультування від 03.12.2024 №16 між НУЦЗУ та ІЕРТ НАН України)

За результатами випробувань активованого вугілля, яке використовується у якості сорбентів для очищення газоподібних викидів АЕС, на диференційному скануючому калориметрі з електроконтактним нагрівом проби, розробленому у межах дисертаційних досліджень доцента кафедри спеціальної хімії та хімічної технології НУЦЗ України Трегубова Д.Г., зроблено наступні висновки:

- вимірювання за наданим методом аналізу активованого вугілля у вигляді вихідного зернистого не подрібненого матеріалу на калориметрі з електроконтактним нагрівом проби дозволяє визначити характеристики проби, у тому числі схильність до теплового самозаймання;
- отримано показники для даного типу активованого вугілля в умовах дослідів (за наявного повітря у робочій камері);
- встановлено параметри запалювання аерозолію активованого вугілля, що може утворюватися за умов його складування або пересипання: температура само спалахування.

Від НУЦЗ

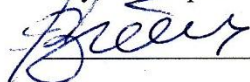
Доцент



к.т.н. Д.Г.Трегубов

Від ІЕРТ НАН України

Наук. співр.



В.В.Шатов

Ст. наук. співр.



к.ф.м.н. Б.Б.Бандурян

ЗАТВЕРДЖУЮ
проректор Національного університету
цивільного захисту України
з навчальної роботи,
кандидат технічних наук, доцент
Олександр ДЖУДАЙ

«04» 10 2024 року



АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи
на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
доцента кафедри спеціальної хімії та хімічної технології
факультету оперативно-рятувальних сил НУЦЗ України

Дмитра ТРЕГУБОВА

у навчальний процес кафедри спеціальної хімії та хімічної технології
Національного університету цивільного захисту України

Підстава: протокол № 1 засідання кафедри «Спеціальної хімії та
хімічної технології» Національного університету цивільного захисту України
від «24» серпня 2024 року.

Комісія в складі:

голова комісії – начальник кафедри спеціальної хімії та хімічної технології
НУЦЗ України, кандидат технічних наук, доцент Євген
СЛЕПУЖНІКОВ.

члени комісії – професор кафедри спеціальної хімії та хімічної технології
НУЦЗ України, доктор технічних наук, професор Лариса ТРЕФІЛОВА;
доцент кафедри спеціальної хімії та хімічної технології НУЦЗ України,
кандидат технічних наук Юліана ГАПОН.

склала даний акт про те, що результати дисертаційних досліджень доцента
кафедри спеціальної хімії та хімічної технології НУЦЗ України Дмитра
ТРЕГУБОВА у вигляді:

- методик розрахунку характерних температур пожежної небезпеки
горючих речовин та їх сумішей, у тому числі з вмістом негорючих компонентів;
- методики розрахунку енергії насичення джерела запалювання,
мінімальної енергії запалювання та їх взаємозв'язку з температурою та
концентраційними межами поширення полум'я;
- оцінки балансу ізолюючих та охолоджуючих властивостей систем
пожежогасіння рідини поверхневої дії;

- режимів пожежогасіння спиртів вогнегасними засобами на основі зернистого піноскла

впроваджені в навчальний процес Національного університету цивільного захисту України під час вивчення освітніх компонент «Теорія розвитку та припинення горіння» за спеціальністю «Пожежна безпека», «Теорія процесів горіння, вибуху та пожежогасіння» за спеціальністю «Хімічні технології та інженерія», «Теорія горіння та вибуху» за спеціальністю «Цивільна безпека» у розділи «Горючі системи», «Основи теорії самоспалахування речовин», «Вимушене запалювання горючих систем», «Горіння рідин на відкритому та в закритому просторі», «Ізольовані вогнегасні речовини» під час складання навчального посібника «Фізико-хімічні основи розвитку та гасіння пожеж горючих рідин» 2024 р. видання, практикуму «Теорія процесів горіння, вибуху та пожежогасіння» 2024 р. видання, робочого зошиту «Теорія горіння та вибуху».

Це дозволило підвищити ефективність навчального процесу та якість викладання аспектів взаємозв'язку означених освітніх компонент з майбутньою професією слухачів.

Даний акт не є підставою для одержання премій та інших винагород із фондів Національного університету цивільного захисту України.

Акт складений для представлення в Спеціалізовану вчену раду в зв'язку з захистом дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук.

Голова комісії:

 Сирен СЛЕПУЖНИКОВ

Члени комісії:

 Лариса ТРЕФІЛОВА

 Юліана ГАПОН

Список праць, у яких відображено результати дисертації

Наукові праці,

у яких опубліковано основні наукові результати дисертації:

Монографії:

1. Дадашов І.Ф., Кіреєв О.О., Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Гасіння горючих рідин твердими пористими матеріалами та гелеутворюючими системами: монографія. Харків: НУЦЗ України, 2021. 218 с.

Особисто здобувачем сформульовано методика досліджень та оцінено взаємозв'язок необхідних охолоджуючих та ізолюючих властивостей плавучих вогнегасних систем під час гасіння полярних горючих рідин я.

Статті у наукових виданнях, включених до Переліку наукових фахових видань України:

2. Трегубов Д.Г., Горела Ю.С., Коврегін В.В. Прогноз пожежної небезпеки сумішей горючих рідин на відкритому просторі. *Проблеми пожежної безпеки*. 2010. № 27. С. 211–216. (Google Scholar).

Особисто здобувачем сформульовано ідею, аргументовано науковий підхід та розроблено розрахункові залежності для визначення характерних температур як сумішей горючих рідин, так і за вмісту негорючих складових.

3. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Гонар С.Ю. Визначення температури самоспалахування кетонів різної будови. *Проблеми пожежної безпеки*. 2012. Вип. 32. С. 168–174. (Google Scholar).

Особисто здобувачем запропоновано опосередковано врахувати ефекти перерозподілу електронної щільності у молекулі та запропоновано принципи розрахунку еквівалентної довжини молекули та розрахункові залежності для визначення температури самоспалахування.

4. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Розбавлення пароповітряного простору паром негорючого компонента. *Проблеми пожежної безпеки*. 2013. № 33. С. 183–187. (Google Scholar).

Особисто здобувачем сформульовано ідею, аргументовано науковий підхід та

розроблено принципи визначення критерію негорючості та температурної точки самофлегматизації розбавлених водних розчинів органічних рідин та їх критичного вмісту, за яких розчин стає негорючим.

5. Трегубов Д.Г. Застосування методу термічного випробування матеріалів у обертовій камері. *Проблеми пожежної безпеки*. 2013. № 34. С. 161–166. (Google Scholar).

6. Трегубов Д.Г. Узагальнений розрахунок температури самоспалахування деяких класів органічних сполук. *Проблеми пожежної безпеки*. 2014. № 35. С. 201–204. (Google Scholar).

7. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Шаршанов А.Я. Прогноз ефективності флегматизації горючих систем кисневмісними сумішами. *Проблеми пожежної безпеки*. 2015. № 37. С. 228–234. (Google Scholar).

Особисто здобувачем сформульовано проблему та опрацьовано частину наукових підходів до вирішення питання можливості флегматизації процесу горіння сумішами негорючих газів, що містять кисень.

8. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Гонар С.Ю. Прогноз температури самоспалахування розчинників. *Проблеми пожежної безпеки*. 2015. №38. С. 194–197. (Google Scholar).

Особисто здобувачем аргументовано ефект азеотропності для полум'яного горіння деяких сумішей кластероутворенням і запропоновано методику врахування даного ефекту в розрахунках температур самоспалахування сумішей.

9. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Зв'язок пожежної небезпеки алкан-похідних сполук з середньою довжиною їх молекул. *Проблеми пожежної безпеки*. 2016. №39. С. 269–263. (Google Scholar).

Особисто здобувачем сформульовано визначальну роль точності визначення середньої довжини органічної молекули для прогнозування температури самоспалахування та розроблено відповідні методики розрахунку.

10. Трегубов Д.Г. Прогноз температури спалаху рідин за теплотою випаровування та нижньою КМПП. *Проблеми пожежної безпеки*. 2016. № 40. С. 190–194. (Google Scholar).

11. Трегубов Д.Г. Залежність концентраційних меж поширення полум'я від енергії джерела запалювання та температури середовища. *Проблеми пожежної безпеки*. 2017. № 42. С. 180–186. (Ulrich's Periodicals Directory, Research Bib, Google Scholar).

12. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Кіреєв О.О. Вплив кластерної будови технічних сумішей рідин на значення характерних температур. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2018. № 2(28). С. 99–110. (Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar).

Особисто здобувачем аргументовано ефект азеотропності для полум'яного горіння деяких сумішей кластероутворенням і запропоновано методика врахування даного ефекту в розрахунках температур самоспалахування сумішей.

13. Дадашов І.Ф., Трегубов Д.Г., Кіреєв О.О., Корчагіна А.П. Гасіння горючих рідин вогнегасною системою на основі змоченого гранульованого піноскла. *Проблеми пожежної безпеки*. 2019. №45. С. 34–40. (Ulrich's Periodicals Directory, Research Bib, Google Scholar).

Особисто здобувачем сформульовано методика досліджень та оцінено взаємозв'язок необхідних охолоджуючих та ізолюючих властивостей плавучих вогнегасних систем під час гасіння полярних горючих рідин із кластерною будовою речовини та полум'я.

14. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Соколов Д.Л., Трегубова Ф.Д. Осциляційність характерних температур н-алканів внаслідок кластерної будови речовини. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2020. №32. С. 14–30. (Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar).

Особисто здобувачем запропоновано методика та проведено моделювання кластерної будови речовини у рідкому, твердому станах.

15. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Соколов Д.Л., Трегубова Ф.Д. Ідентифікація кластерної будови вуглеводнів за температурами плавлення. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2021. №34. С. 94–109. (Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar).

Особисто здобувачем запропоновано методика та проведено моделювання кластерної будови речовини у рідкому, твердому станах.

16. Трегубов Д.Г., Шаршанов А.Я., Соколов Д.Л., Трегубова Ф.Д. Прогнозування найменших надмолекулярних структур алканів нормальної та ізомерної будови. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2022. №35. С. 63–75. (*Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar*).

Особисто здобувачем запропоновано методику та проведено моделювання кластерної будови речовини у рідкому, твердому станах та у водному розчині.

17. Tregubov D., Minska N., Slepuzhnikov E., Hapon Yu., Sokolov D. Substances explosive properties formation. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2022. №36. С. 41–53. (*Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar*).

Особисто здобувачем запропоновано ідею пояснення вибухових властивостей речовини кластероутворенням та розроблено методику оцінки схильності речовин до детонації.

18. Трегубов Д.Г. Концентраційні характеристики виникнення горіння на підставі пероксидної теорії. *Пожарна безпека*. 2022. № 41. С. 110–118. (*Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar*).

19. Трегубов Д.Г. Пероксидно-кластерний механізм ініціювання самоспалахування. *Цивільний захист та пожежна безпека*. 2023. №1(15). С. 4–17. (*Google Scholar*).

20. Трегубов Д.Г., Трефілова Л.М., Слепужніков Є.Д., Соколов Д.Л., Трегубова Ф.Д. Співвідношення властивостей у гомологічних рядах вуглеводнів. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2023. №2(38). С. 96–118. (*Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar*).

Особисто здобувачем виявлено аномалії зміни параметрів фізико-хімічних властивостей і пояснено їх кластерною будовою конденсованих станів речовини, запропоновано методики розрахунку.

21. Tregubov D., Trefilova L., Minska N., Hapon Yu., Sokolov D. Nonlinearities correlation of n-alkanes and n-alcohols physicochemical properties. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2024. №1(39).С. 4–24. (*Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar*).

Особисто здобувачем запропоновано методику та проведено моделювання кластерної будови речовини у рідкому, твердому станах та у водному розчині.

Статті у наукових періодичних виданнях інших держав із напрямку, з якого підготовлено дисертацію, що входять до міжнародної наукометричної бази Scopus:

22. Kireev A., Tregubov D., Safronov S., Saveliev D. Study Insulating and Cooling Properties of the Material on the Basis of Crushed Foam Glass and Determination of its Extinguishing Characteristics with the Attitude to Alcohols. *Materials Science Forum*. 2020. № 1006. P. 62–69. *(Видання включено до міжнародної наукометричної бази Scopus, Q4).*

Особисто здобувачем сформульовано методикау досліджень та оцінено взаємозв'язок необхідних охолоджуючих та ізолюючих властивостей плавучих вогнегасних систем під час гасіння полярних горючих рідин із кластерною будовою речовини та полум'я.

23. Tregubov D., Tarakhno O., Deineka V., Trehubova F. Oscillation and Stepwise of Hydrocarbon Melting Temperatures as a Marker of their Cluster Structure. *Solid State Phenomena*. 2022. Vol. 334. P. 124–130. *(Видання включено до міжнародної наукометричної бази Scopus, Q4).*

Особисто здобувачем виявлено аномалії зміни параметрів фізико-хімічних властивостей і пояснено їх кластерною будовою конденсованих станів речовини, запропоновано методики розрахунку.

24. Tregubov D., Slepuzhnikov E., Chyrkina M., Maiboroda A. Cluster Mechanism of the Explosive Processes Initiation in the Matter. *Key Engineering Materials*. 2023. Vol. 952. P. 131–142. *(Видання включено до міжнародної наукометричної бази Scopus, Q4).*

Особисто здобувачем запропоновано ідею пояснення вибухових властивостей речовини кластероутворенням та розроблено методикау оцінки схильності речовин до детонації.

25. Tregubov D., Dadashov I., Nuianzin V., Khrystych O., Minska N. Relationship Between Properties of Floating Systems and Flammable Liquids in the Stopping Their Burning Technology. *Key Engineering Materials*. 2023. Vol. 954. P. 145–155. *(Видання включено до міжнародної наукометричної бази Scopus, Q4).*

Особисто здобувачем сформульовано методикау досліджень та оцінено взаємозв'язок необхідних охолоджуючих та ізолюючих властивостей плавучих

вогнегасних систем під час гасіння полярних горючих рідин із кластерною будовою речовини та полум'я.

26. Tregubov D., Kireev O., Slepuzhnikov E, Borsuk O., Dadashov I. Flame Front Model with the Clusters Condensation. *Defect and Diffusion Forum*. 2024. Vol. 437. P. 39–48. (Видання включено до міжнародної наукометричної бази Scopus, Q4).

Особисто здобувачем пояснено аномалії зміни параметрів полум'яного горіння пероксидним кластероутворенням у полум'ї та запропоновано методики оцінки впливу цих структур на параметри пожежної небезпеки, запропоновано конденсаційну модель.

Патент на винахід:

27. Спосіб термомеханохімічної оцінки якості коксу: пат. 116026 Україна, МПК G01N 3/00, МПК G 01N 25/20 / Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Жернокльов К.В. № у 2016 01225; заявл. 12.02.2016; опубл. 25.01.2018, Бюл. № 2.

Особисто здобувачем запропоновано метод термічного випробування зернистих органічних матеріалів із визначенням їх теплотворної та реакційної здатності, що дозволяє оцінювати схильність до самозаймання.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

28. Трегубов Д.Г. Принципи визначення коефіцієнта участі у вибуху газів і парів. *VII Всеукраїнська науково-технічна конференція «Об'єднання теорії та практики – залог підвищення боєздатності оперативно-рятувальних підрозділів», 22.12.2010.* Харків: НУЦЗ України, 2010. С. 229–231. (Форма участі – очна).

29. Трегубов Д.Г., Матухно А.В. Розрахунок температури спалаху рідин. *VIII Всеукраїнська науково-технічна конференція «Об'єднання теорії та практики – залог підвищення боєздатності оперативно-рятувальних підрозділів», 22.12.2011.* Харків, НУЦЗ України, 2011. С. 134–136. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем сформульовано комплекс факторів, які впливають на значення температури спалаху рідин, та запропоновано відповідну розрахункову залежність.

30. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Особливості розрахунку температури

самоспалахування ефірів і кетонів. *Науково-практична конференція «Наглядова діяльність у сфері пожежної та техногенної безпеки», 21.03.2012.* Харків: НУЦЗ України, 2012. С. 50–52. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем запропоновано опосередковано врахувати ефекти перерозподілу електронної щільності у молекулі та запропоновано принципи розрахунку еквівалентної довжини молекули та розрахункові залежності для визначення температури самоспалахування.

31. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Пожежо-технічна експертиза хімічного самозаймання. *Всеукраїнська науково-технічна конференція «Об'єднання теорії та практики – залог підвищення боєздатності оперативно-рятувальних підрозділів», 21.03.2013.* Харків: НУЦЗ України, 2013. С. 302–305. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем розроблено методику визначення співвідношення складових теплового балансу осередку хімічного самозаймання.

32. Трегубов Д.Г. Визначення умов теплового самозаймання. *Науково-практична конференція «Наукове забезпечення діяльності оперативно-рятувальних підрозділів», 12.03.2014.* Ч.2. Харків: НУЦЗ України. 2014. С. 107–108. (Форма участі – очна).

33. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Шаршанов А.Я. Прогноз ефективності флегматизації горючих систем технічними кисневмісними сумішами. *Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю «Надзвичайні ситуації: безпека та захист», 9–10.10.2015.* Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗ України, 2015. С. 335–339. (Форма участі – дистанційна).

Особисто здобувачем сформульовано проблему та опрацьовано частину наукових підходів до вирішення питання можливості флегматизації процесу горіння сумішами негорючих газів, що містять кисень.

34. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Оцінка схильності матеріалів до самозаймання методом калориметрії. *Міжнародна науково-практична конференція «Пожежна та техногенна безпека. Теорія, практика та інновації», 20–21.10.2016.* Львів: ЛДУБЖД, 2016. С. 193–196. (Форма участі – дистанційна).

Особисто здобувачем запропоновано метод термічного випробування зернистих органічних матеріалів із визначенням їх теплотворної та реакційної

здатності, що дозволяє оцінювати схильність до самозаймання.

35. Трегубов Д., Тарахно О. Визначення залежності параметрів запалювання від температури. *Науково-практичний семінар «Проблеми цивільного захисту: управління, попередження, аварійно-рятувальні та спеціальні роботи», 19.04.2017.* Харків: НУЦЗ України, 2017. С. 51–53. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем запропоновано методика та розроблено формули для прогнозування енергії насичення та фактичної енергії запалювання.

36. Трегубов Д. Залежність ширини області вибухонебезпечних концентрацій від характеристик джерела запалювання та середовища. *Всеукраїнська науково-практична конференція «Пожежна безпека: проблеми та перспективи», 1–2.03.2018.* Харків: НУЦЗ України, 2018. С. 24–26. (Форма участі – очна).

37. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Гридньов М.В. Проблеми термінології в області самовільного загоряння. *X Міжнародна науково-практична конференція «Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій», 11–12.04.2019.* Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗ України, 2019. С. 216–220. (Форма участі – дистанційна).

Особисто здобувачем проведено аналіз недоліків існуючої термінології та запропоновано варіанти її вдосконалення.

38. Дадашов І.Ф., Трегубов Д.Г., Макаренко В.С. Нелінійність масової швидкості вигорання. *XII Міжнародна науково-методична конференція EAS «Безпека людини у сучасних умовах», 3–4.12.2020.* Харків: НТУ ХПІ, 2020. С. 198–201. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем проведено аналіз нелінійності масової швидкості вигорання алканів та спиртів.

39. Трегубов Д.Г., Трегубова Ф.Д., Україна, Харків. Необхідність врахування нелінійності характерних температур у гомологічних рядах вуглеводнів. *XXIX Міжнародна науково-практична конференція «MicroCAD-2021. Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», 18–20.05.2021.* Харків: НТУ «ХПІ», 2021. С. 252. (Форма участі – дистанційна).

Особисто здобувачем запропоновано використати явище нелінійності температур плавлення вуглеводнів як індикатор їх кластерної будови.

40. Гапон Ю.К., Трегубов Д.Г., Слепужніков Є.Д., Липовий В.О. Керування кластерною будовою металевих покриттів шляхом електрохімічного співосадження металів. *Міжнародна науково-практична конференція «Problems of Emergency Situations»*, 19.05.2022. Харків: НУЦЗ України, 2022. С. 126–127. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем проаналізовано відмінності залежностей температур плавлення кластерів металів і вуглеводнів та зроблено припущення про еквівалентну довжину кластеру як максимальну довжину вільного пробігу електрону.

41. Трегубов Д.Г., Кіреєв О.О., Дадашов І.Ф. Пошук балансу між охолоджуючими та ізолюючими властивостями плавучого вогнегасного шару для гасіння рідин. *Матеріали круглого столу «Об'єднання теорії та практики – запорука підвищення готовності оперативно-рятувальних підрозділів до виконання дій за призначенням»*, 28.10.2022. Харків: НУЦЗ України, 2022. С. 68–70. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем проаналізовано результати гасіння пожеж полярних та неполярних рідин із точки зору балансу охолоджуючих та ізолювальних властивостей вогнегасного шару.

42. Трегубов Д.Г., Трегубова Ф.Д. Надмолекулярна будова речовини як визначальний чинник параметрів вибухопожежної небезпеки. *Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю «Актуальні проблеми пожежної безпеки та запобігання надзвичайним ситуаціям в умовах сьогодення»*, 12.10.2022. Львів: ЛДУ БЖД, 2022. С. 277–281. (Форма участі – дистанційна).

Особисто здобувачем запропоновано принципи врахування надмолекулярної будови під час опису пожежовибухонебезпечності горючих та вибухових систем.

43. Трегубов Д.Г., Слепужніков Є.Д., Чиркіна М.А. Дослідження конденсованих хімічних систем, схильних до самовільного виникнення горіння. *Круглий стіл «Запобігання виникненню надзвичайних ситуацій, реагування та ліквідація їх наслідків»*, 23.02,2023. Харків: НУЦЗ України, 2023. С. 78–79. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем створено методику, проведено попередні розрахунки та експериментальні дослідження самовільного загоряння конденсованих систем.

44. Трегубов Д.Г., Слепужніков Є.Д., Чиркіна М.А., Майборода А.О.

Моделювання надмолекулярних особливостей процесів ініціації вибуху. *Міжнародна науково-практична конференція «Problems of Emergency Situations», 19.05.2023. Харків: НУЦЗ України, 2023. С.338–339. (Форма участі – очна).*

Особисто здобувачем запропоновано принципи врахування надмолекулярної будови під час опису виникнення вибуху в горючих та вибухових системах.

45. Трегубов Д.Г., Трегубова Ф.Д. Взаємозв'язок властивостей речовини з параметрами пожежної небезпеки. *XIV Міжнародна науково-практична конференція «Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій», 27.04.2023. Черкаси: ЧПБ НУЦЗ України, 2023. С. 202–204. (Форма участі – очна).*

Особисто здобувачем поставлено методику аналізу довідкових даних щодо властивостей речовини та запропоновано пояснювати нелінійності у гомологічних рядах особливостями кластерної або макромолекулярної будови.

46. Трегубов Д.Г., Трефілова Л.М. Нелінійність зміни параметрів пожежної небезпеки у гомологічному ряду n-алканів. *Proceedings of the III International Scientific and Theoretical Conference «Technologies and strategies for the implementation of scientific achievements», 28.04.2023. Stockholm, Kingdom of Sweden: Eur. Sci. Platf., 2023. P. 40–43. (Форма участі – заочна).*

Особисто здобувачем поставлено методику аналізу довідкових даних щодо параметрів пожежної небезпечності речовин та запропоновано пояснювати нелінійності залежностей у гомологічних рядах особливості кластерної або макромолекулярної будови.

47. Трегубов Д.Г., Трегубова Ф.Д. Кореляції параметрів пожежної небезпеки вуглеводнів із іншими властивостями речовини. *XV Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми екології та енергозбереження», 21–22.09.2023. Миколаїв: НУК ім. адм. Макарова, 2023. С.137–141. (Форма участі – дистанційна).*

Особисто здобувачем запропоновано пояснювати нелінійності залежностей у гомологічних рядах особливості кластерної або макромолекулярної будови, наприклад, пояснено розчинність у воді як функцію довжини кластеру та максимальної кількості асоційованих у ньому молекул води.

48. Трегубов Д.Г., Кіреєв О.О., Дадашов І.Ф. Коефіцієнт гальмування дифузії як

головний параметр ізолюючих засобів пожежогасіння. *Круглий стіл: «Об'єднання теорії та практики – запорука підвищення готовності оперативно-рятувальних підрозділів до виконання дій за призначенням», 27.10.2023.* Харків: НУЦЗ України, 2023. С.44–45. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем введено поняття «коефіцієнт гальмування дифузії» ізолюючим засобом пожежогасіння, визначено необхідний його рівень та розроблено емпіричні залежності для його визначення.

49. Трегубов Д. Г., Трегубова Ф. Д. Високоенергетичні конденсовані горючі системи. *IV International Scientific and Theoretical Conference «Technologies and strategies for the implementation of scientific achievements», 10.11.2023.* Stockholm, Kingdom of Sweden: Int. Center of Sci. Research. P. 64–66. (Форма участі – заочна).

Особисто здобувачем створено методуку, проведено попередні розрахунки та експериментальні дослідження щодо самовільного загоряння конденсованих систем.

50. Трегубов Д.Г., Чиркіна-Харламова М.А., Гапон Ю.К., Змага Я.В. Прогнозування параметрів пожежної небезпеки алканів на підставі моделювання кластерної будови полум'я. *Міжнародна науково-практична конференція «Problems of Emergency Situations», 16.05.2024.* Харків: НУЦЗ України, 2024. С. 257–258. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем проведено моделювання кластерів та розроблено показник «легкість плавлення», на підставі якого проводиться прогнозування параметрів пожежної небезпеки за розробленими емпіричними залежностями.

51. Трегубов Д.Г., Крупський С.С. Можливість процесів конденсації під час гомогенного горіння. *XXXII Міжнародна науково-практична конференція «MicroCAD-2024. Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», 22–25.05.2024.* Харків: НТУ «ХПІ», 2024. С. 636. (Форма участі – дистанційна).

Особисто здобувачем запропоновано та оцінено можливість досягнення температур фазових переходів для надмолекулярних структур.

Наукові праці,

які додатково відображають наукові результати дисертації:

Статті у наукових фахових виданнях України:

52. Трегубов Д.Г. Дослідження залежності мінімальної енергії запалювання від температури. *Проблеми пожежної безпеки*. 2007. №21. С.275–278.

53. Трегубов Д.Г. Теплота випаровування, як фактор визначення пожежної небезпеки горючих рідин. *Проблеми пожежної безпеки*. 2008. №24. С. 212–214.

54. Трегубов Д.Г., Сухар Є.В. Розрахунок параметрів пожежної небезпеки сумішей горючих рідин. *Проблеми пожежної безпеки*. 2009. №26. С. 147–153.

Особисто здобувачем сформульовано ідею, аргументовано науковий підхід та розроблено розрахункові залежності для визначення характерних температур як сумішей горючих рідин, так і за вмісту негорючих складових.

Посібники:

55. Тарахно О.В., Трегубов Д.Г., Жернокльов К.В., Коврегін В.В. Основні положення процесу горіння. Виникнення процесу горіння. Навчальний посібник. Харків: НУЦЗ України, 2020. 408 с.

Особисто здобувачем сформульовано визначальну роль точності визначення середньої довжини органічної молекули для прогнозування температури самоспалахування та розроблено відповідні методики розрахунку; сформульовано умови виникнення і способи оцінки мінімальної енергії запалювання та енергії насичення розжарених тіл та іскор.

56. Трегубов Д.Г., Дадашов І.Ф., Мінська Н.В., Гапон Ю.К., Чиркіна-Харламова М.А. Фізико-хімічні основи розвитку та гасіння пожеж горючих рідин: посібник. Харків: НУЦЗ України, 2024. 216 с.

Особисто здобувачем сформульовано визначальну роль точності визначення середньої довжини молекули для прогнозування температури самоспалахування та розроблено відповідні методики розрахунку; сформульовано методику досліджень та оцінено взаємозв'язок необхідних охолоджуючих та ізолюючих властивостей плавучих вогнегасних систем під час гасіння полярних горючих рідин.

Патенти України на корисні моделі:

57. Спосіб компенсаційного диференційно-термічного аналізу теплових ефектів: пат. 82249 UA, МПК G01K 17/04, G01N 25/20 / Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Жернокльов К.В.; заявн. та патентовл. НУЦЗ України; u 2013 01866; заявл. 15.02.2013; опуб. 25.07.2013, Бюл. №14.

Особисто здобувачем запропоновано метод термічного випробування зернистих органічних матеріалів із визначенням їх теплотворної та реакційної здатності, що дозволяє оцінювати схильність до самозаймання.

58. Спосіб оцінки схильності зернистих матеріалів до самонагрівання: пат. 98931 Україна, МПК G01N 25/20 / Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Жернокльов К.В., Оржиховський Д.С.; заявн. та патентовл. НУЦЗ України; u 2014 13114; заявл. 08.12.2014; опуб. 12.05.2015. Бюл. №9.

Особисто здобувачем запропоновано метод термічного випробування зернистих органічних матеріалів із визначенням їх теплотворної та реакційної здатності, що дозволяє оцінювати схильність до самозаймання.

59. Спосіб гасіння горючих та легкозаймистих рідин бінарною системою на основі гранульованого піноскла: пат. 139094 Україна, МПК A62C 3/06 / Кірсєв О.О., Тарадуда Д.В., Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Демент М.О.; заявн. та патентовл. НУЦЗ України; заявл. 06.05.2019; опубл. 26.12.2019, бюл. № 24.

Особисто здобувачем досліджено охолоджуючу частину вогнегасної здатності змоченого піноскла.

60. Спосіб профілактики самовільного виникнення горіння та збереження рослинних матеріалів: пат. 151986 Україна, МПК A62C 3/04, A23L 3/26 / Трегубов Д.Г., Гапон Ю.К., Кірсєв О.О., Тарахно О.В., Чиркіна М.А., Вілль М.Ю.; заявн. та патентовл. НУЦЗ України; u2021 06685; заявл. 25.11.2021; опуб. 12.10.2022. Бюл. №41.

Особисто здобувачем запропоновано запобігати мікробіологічному самозайманню іонізуючим опроміненням та відповідні технічні заходи.