

Державна служба України з надзвичайних ситуацій

**Черкаський інститут пожежної безпеки
імені Героїв Чорнобиля
Національного університету цивільного захисту України**



**Матеріали VII Міжнародної
науково-практичної конференції**

**«ТЕОРІЯ І ПРАКТИКА ГАСІННЯ
ПОЖЕЖ ТА ЛІКВІДАЦІЇ
НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ»**

19-20 травня 2016 року

Черкаси

Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції
«Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій»

<i>А. Д. Кузик, В. І. Товаряньський</i> МОДЕЛЮВАННЯ ПОЖЕЖИ СОСНОВИХ МОЛОДНЯКІВ	219
<i>О. І. Лавренюк, Б. М. Михалічко, П. В. Пастухов</i> ДЕРИВАТОГРАФІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТАЛКООРДИНОВАНИХ ЕПОКСИАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ	220
<i>Т. В. Магльована, В. К. Костенко, Л. В. Лукашенко, Ю. С. Тутак, А. В. Черняк</i> ПІДВИЩЕННЯ ТЕРМОСТІЙКОСТІ ЛІСОМАТЕРІАЛІВ РІЗНИХ ПОРІД ДЕРЕВ ШЛЯХОМ МОДИФІКУВАННЯ ГУАНІДИНОВИМИ ПОЛІМЕРАМИ	222
<i>Т. В. Магльована, Д. О. Кришталь, Л. В. Лукашенко, І. О. Ножко</i> ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ ВОГНЕГАСНИХ РЕЧОВИН НА ОСНОВІ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНГІДРОХЛОРИДУ	224
<i>А. О. Майборода, Р. М. Скрипніченко, А. В. Лесько, С. Р. Дяченко, І. В. Ткач</i> ДО ПИТАННЯ ЗАХИСТУ РЯТУВАЛЬНИКІВ ВІД ВПЛИВУ ТЕПЛА ТА ТОКСИЧНИХ РЕЧОВИН.....	227
<i>К. І. Мигаленко</i> ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЯ ЗАДИМЛЕНОСТІ ТЕРИТОРІЇ ПРИ ВИНИКНЕННІ ПОЖЕЖ НА ТОРФ'ЯНИКАХ	228
<i>А. А. Нестеренко, В. М. Покалюк</i> ПАРАМЕТРИ ВИБУХУ ТА ЙОГО НАСЛІДКИ	231
<i>Т. Ю. Нижник, С. В. Жартовський, Т. В. Магльована</i> ІНГІБІТОРИ КОРОЗІЇ ПОЖЕЖНО - ТЕХНІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ НА ОСНОВІ СОЛЕЙ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ	232
<i>О. М. Нуянзін, М. А. Кришталь, О. С. Стальний, А. С. Яковенко</i> МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ГОРІННЯ І ТЕПЛОПЕРЕДАЧІ ЗА ДОПОМОГОЮ СИСТЕМИ РІВНЯНЬ НАВ'Є – СТОКСА ДЛЯ ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ ПОЖЕЖНОЇ БЕЗПЕКИ	234
<i>В. Н. Покалюк, Т. В. Маглевана, И. О. Ножко</i> ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ КАК МЕТОДА ПОВЫШЕНИЯ ОГНЕСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ ...	236
<i>Д. А. Порохня, Д. А. Собко, О. П. Новікова</i> ЕФЕКТИВНІСТЬ ВОГНЕЗАХИСТУ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ ГІПСОВИМИ ПЛИТАМИ	239
<i>С. Д. Светличная</i> ОЦЕНКА ПОЛУЧЕННОЙ ТОКСОДОЗЫ ПРИ РАСПРОСТРАНЕНИИ ПЕРВИЧНОГО ОБЛАКА ТОКСИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА	241
<i>М. І. Свояк, А. Д. Новіков</i> ПЕРСПЕКТИВА ВИКОРИСТАННЯ ТОРФОСХОВИЩ В ЧЕРКАСЬКІЙ ОБЛАСТІ ЯК ДЖЕРЕЛА АЛЬТЕРНАТИВНОГО ВИДУ ЕНЕРГІЇ У ПРОЦЕСІ ТЕПЛОЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ	243
<i>Д. Г. Трезубов, О. В. Тарахно</i> СЕРЕДНЯ ДОВЖИНА МОЛЕКУЛ АЛКАН-ПОХІДНИХ СПОЛУК ЯК ПОКАЗНИК ЇХ ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ	246
<i>Л. В. Хаткова</i> ДОСЛІДЖЕННЯ ПОГЛИНАЮЧИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ З ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ГРУНТІВ ПІД ЧАС РОЗЛИВУ НАФТОПРОДУКТІВ.....	249
<i>С. В. Цвиркун, А. Н. Джулай</i> ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПОЖАРНО-ПРОФИЛАКТИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ.....	251
<i>С. В. Цвиркун, Л. А. Коваленко</i> РОЗРАХУНОК ІНДИВІДУАЛЬНОГО ПОЖЕЖНОГО РИЗИКУ ДОШКІЛЬНОГО НАВЧАЛЬНОГО ЗАКЛАДУ	255
<i>Н. Л. Шерстинюк</i> ОЦІНКА ПОЖЕЖОНЕБЕЗПЕЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВЕНТИЛЬОВАНИХ ФАСАДНИХ СИСТЕМ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ АЛЮМІНІЄВИХ КОМПОЗИТНИХ ПАНЕЛЕЙ	258

Д. Г. Трегубов, к. т. н., доц., О. В. Тарахно, к. т. н., доцент,
Національний університет цивільного захисту України

СЕРЕДНЯ ДОВЖИНА МОЛЕКУЛ АЛКАН-ПОХІДНИХ СПОЛУК ЯК ПОКАЗНИК ЇХ ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ

У промисловості часто використовують горючі органічні речовини ізомерної або циклічної будови з наявністю функціональних груп, вони мають відмінні властивості від молекул нормальної будови. Це визначається наявністю ефектів перерозподілу електронної щільності в молекулі, що змінює її реакційну спроможність та обумовлює зміну температур, за яких є “вибухоподібне” самоприскорення хімічних реакцій окиснення. З точки зору пожежної небезпеки це впливає на значення температури самоспалахування (t_{cc}). Так, багато кетонів з тією самою брутто-формулою, що й в альдегідів мають t_{cc} на 100 – 200 °С більше. Адекватне визначення відповідних параметрів горючої речовини лежить в основі наглядово-пофілактичних дій і дозволяє попередити виникнення надзвичайних ситуацій на підприємствах внаслідок самоспалахування.

Апроксимація зміни t_{cc} від середньої довжини карбонового ланцюга молекули ($l_{сер}$) проводиться двома залежностями за формулами Монахова В.Т. [1]:

$$t_{cc} = 300 + 116\sqrt{5 - l_{сер}}, \text{ } ^\circ\text{C, для } l_{сер} \geq 5, \quad (1)$$

$$t_{cc} = 300 - 38\sqrt{l_{сер} - 5}, \text{ } ^\circ\text{C, для } l_{сер} \leq 5. \quad (2)$$

Існують методики прогнозу t_{cc} алкан-похідних [1]: за таблицями $t_{cc}(l_{сер})$ для різних гомологічних класів [1]; на основі довжини головного карбонового ланцюга молекули [2], які прогнозують t_{cc} органічних речовин нормальної та ізомерної будови з низьким коефіцієнтом кореляції 0,9 та менше це визначається похибками ще на стадії розрахунку $l_{сер}$, оскільки підхід до вирішення цього питання прийнято суто апроксимаційний, без глибокого аналізу причин зміни t_{cc} від $l_{сер}$.

У пожежно-технічних розрахунках розгалуження молекули враховують показником $l_{сер}$, який залежить від кількості кінцевих груп. Більш розгалужена молекула має меншу $l_{сер}$ та більшу t_{cc} . Критичною $l_{сер}$ є значення «5», тому використовують різні залежності (1) та (2). Зміну $l_{сер}$ пояснюють зміною ступенів свободи молекули. Для алканів такий метод розрахунку t_{cc} виявляється точним лише до $l_{сер} = 10 \div 12$. 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 індуктивного ефекту кінцевих груп.

Метою нашого дослідження є підвищення точності прогнозу t_{cc} органічних речовин на основі вдосконалення методики розрахунку $l_{сер}$ відповідних молекул.

Неточність методик визначення $l_{сер}$ обумовлена тим, що вони опосередковано враховують ефекти перерозподілу електронної щільності у молекулі. Розрізняють мезомерний й індуктивний ефекти, які бувають позитивної та негативної дії, і в молекулі можуть мати, як однакову, так і протилежну дію. Дія ефектів по насиченому карбоновому ланцюгу поширюється не більше ніж до п'ятого атому карбону від функціональної групи. Сукупна дія означених ефектів і визначає відмінність окремих класів речовин у реакційній здатності та в значенні t_{cc} .

У кетонах та складних ефірах мезомерний ефект в обидві боки від групи C=O

Секція 3. Фізико-хімічні процеси, чинники їх виникнення та моделювання в умовах пожеж і надзвичайних ситуацій

приводить до здатності молекули до опору температурному впливу до десяти атомів карбону в її ланцюгу. Цей вплив є сильнішим за індукційний ефект метилових груп ізомерних сполук, тому t_{cc} більшості кетонів слабо залежить від ізомеризації, а $l_{сер}$ визначають як половину від числа атомів карбону у молекулі. Складні ефіри мають у складі спиртовий та кислотний залишок та функціональні групи $-O-$ та $C=O$, що ускладнює розподіл мезомерного та індуктивного ефектів у молекулі; спочатку визначають еквівалентну кількість атомів карбону у молекулі за табл. 2.

В альдегідах накладання електронних ефектів знижує стійкість молекули і значно збільшує їх $l_{сер}$: $l_{сер} = 3m_c + 1$.

Особливості запропонованого розрахунку $l_{сер}$ зведено в таблицях 1 та 2.

Таблиця 1 – Визначення $l_{сер}$ молекул різних класів кисневмісних сполук

Гомологічний ряд	$l_{сер}$
кетони	$(m_c - 1)/2^1$
складні ефіри ³	$m_e/2^1$
альдегіди	$1 + 3m_c$
спирти ² $m_{сп} < 5$ $m_{сп} \geq 5$	$(m_{сп} + m_{ссер})/2 - (3n_{гр} - 2)/m_c$ $m_{сmax}$
прості ефіри нормальної будови	$2 + m_c$

¹ – як для молекул нормальної, так і ізомерної будови;

² – $m_{сп}$ – максимальна довжина гідроксильно-карбонового ланцюга;

$m_{ссер}$ – середня довжина карбонового ланцюга молекули спирту;

$n_{гр}$ – число CH_3 -груп в положенні «1» або «2» від групи OH (якщо $n_{гр} = 0$, приймаємо $(3n_{гр} - 2) = 0$);

$m_{сmax}$ – максимальна довжина карбонового ланцюга молекули; для карбінолів та багатоатомних спиртів – середня довжина найдовшого карбонового й найменшого гідроксильно-карбонового ланцюгів;

³– m_e – еквівалентна кількість атомів у ланцюгу молекули складного ефіру, таблиця 2.

Таблиця 2 – Еквівалентна кількість атомів карбону у складному ефірі

Гомологічний клас складного ефіру	Еквівалентна кількість атомів	
	$m_c \leq 3$	$m_c > 3$
форміати	$m_e = 3 + m_c$	$m_e = 6 + m_c$
ацетати	$m_e = 1 + m_c$	$m_e = 4 + m_c$
пропіонати	$m_e = 1 + m_c$	$m_e = 3 + m_c$
бутирати	$m_e = 1 + m_c$	$m_e = 2 + m_c$
валеріати	$m_e = 1 + m_c$	$m_e = 1 + m_c$
гексаноати та інші	$m_e = m_{ск} + 0,25(m_{сп} - 1)$	
ізомерна будова: $m_c < 9$ $m_c \geq 9$	$m_{e\text{із}} = m_e - 0,25$	
	$m_{e\text{із}} = m_e + 1,5/n_{\text{із груп}}$	

m_c – число атомів C у складному ефірі або найдовшому його ланцюгу для ізомерних молекул;

$m_{сп}$ – число атомів карбону у спиртовому радикалі молекули складного ефіру;

$m_{ск}$ – число атомів карбону у кислотному радикалі молекули складного ефіру;

$m_{e\text{із}}$ – еквівалентна кількість атомів у ланцюгу ізомерної молекули;

$n_{\text{із груп}}$ – кількість бокових ланцюгів у молекулі ізомерної будови.

У спиртах група OH змінює перерозподіл електронної щільності за рахунок від'ємного мезомерного та індуктивного ефектів, але слабше ніж група

Секція 3. Фізико-хімічні процеси, чинники їх виникнення та моделювання в умовах пожеж і надзвичайних ситуацій

C=O кетонів та альдегідів. Якщо спирту має в сусідніх ізомерних положеннях алкільну та гідроксильну групи, ОН-групи нормальних діолів, то електронні ефекти компенсуються і $l_{сер}$ молекули визначається лише її головним ланцюгом.

Якщо довжина гідроксильно-карбонового (ОН-С) ланцюга молекули \geq «5», то $l_{сер}$ спирту ізомерної будови приймають за цією довжиною; для карбінолів та багатоатомних спиртів – за середнім значенням між найдовшими карбоновим (С) та найменшим ОН-С-ланцюгами (між групами ОН). Якщо багатоатомний спирт має більш ніж один ізомерний С-ланцюг – у $l_{сер}$ додатково враховують найдовший С-ланцюг.

Для нормальних простих ефірів, спостерігається мінімум стійкості молекули за $l_{сер} = 10$; середня довжину молекули: $l_{сер} = 2 + m_c$, де «2» – еквівалентна довжина групи – О-. Для простих ефірів ізомерної будови t_{cc} можна визначити за методикою для спиртів ізомерної будови за максимальною довжиною ОН-С-ланцюга.

Означені принципи розрахунку $l_{сер}$ кисневмісних органічних сполук дозволили підвищити коефіцієнт кореляції прогнозу t_{cc} за формулами (1) та (2). Для кетонів різної будови підвищено коефіцієнт кореляції з 0,73 за стандартною методикою до 0,95 за запропонованою; для спиртів різної будови – з 0,87 до 0,97 [4]. Але для альдегідів та простих ефірів нормальної будови ці формули (1) та (2), оскільки уявна $l_{сер}$ з врахуванням електронних ефектів виявляється значною та означені формули не враховують збільшення t_{cc} після значення $l_{сер} = 10$. Для кисневмісних алкан-похідних розроблена формула, яка враховує ці ефекти [4]:

$$l_{сер} < 5: \quad t_{cc} = K_1 \cdot 200 + K_2 \cdot 100 \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{l_{сер}}}}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (3)$$

$$l_{сер} \geq 5: \quad t_{cc} = K_1 \cdot 200 + \frac{K_2 \cdot 100}{(2l_{сер} - K_3)} \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{l_{сер}}}} + K_4(2l_{сер} - 10), \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (4)$$

де K_1 – коефіцієнт базової t_{cc} , дивись таблицю 3;
 K_2 – коефіцієнт збільшення/зменшення t_{cc} в гомологічних рядах;
 K_3 – подвійна критична середня довжина молекули, за якої $t_{cc} = \min$;
 K_4 – коефіцієнт збільшення t_{cc} для молекул з $l_{сер}$ більше за «10».

Таблиця 3 – Коефіцієнти рівнянь (3), (4) для різних класів органічних сполук [4], [7]

Гомологічний ряд	K_1	K_2	K_3	K_4
кетони	1,0	1,0	9,4	0,25
складні ефіри	1,0	1,0	9,0	0,25
альдегіди	1,1	-1,0	9,0	0,25
спирти $l_{сер} < 5$	0,675	1,1		
$l_{сер} \geq 5$	1,175	1,1	9,0	0,2
прості ефіри нормальної будови ¹ $l_{сер} < 5$	0,925	0,8		
$l_{сер} \geq 5$	0,925	-0,24	19	1

¹ – для диметилового ефіру (перший гомолог ряду простих ефірів) $K_2 = 0,9$.

Використання для розрахунку t_{cc} формул (3) та (4) дозволяє додатково зменшити похибку розрахунку та підвищити коефіцієнти кореляції: для кетонів до 0,98, для простих ефірів, альдегідів, спиртів, складних ефірів – до 0,99.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Корольченко А.Я. Пожаровзвывоопасность в-в и материалов и ср-ва их тушения / Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. - М.: Пожнаука. – 2004. – 1448 с.
2. Алексеев С.Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим