

**ОРГАНІЗАТОР
ТА ВИДАВЕЦЬ**

Львівський державний університет
безпеки життєдіяльності

**Технічний редактор,
комп'ютерна верстка**

Беседа А.В.

Друк на різнографі

Петролюк Н.І.

Відповідальний за друк

Фльорко М.Я.

АДРЕСА РЕДАКЦІЇ:

ЛДУ БЖД, вул. Клепарівська, 35,
м. Львів, 79007

Контактні телефони:

(032) 233-24-79,
тел/факс 233-00-88

Актуальні проблеми пожежної безпеки та запобігання надзвичайним ситуаціям в умовах сьогодення: Зб. наук. праць Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю. – Львів: ЛДУ БЖД, 2022. – 568 с.

Збірник сформовано за науковими матеріалами Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю «**Актуальні проблеми пожежної безпеки та запобігання надзвичайним ситуаціям в умовах сьогодення**».

Збірник містить матеріали таких тематичних секцій:

- Організація та забезпечення пожежної і техногенної безпеки.
- Системи протипожежного захисту.
- Теоретичні основи виникнення, розвитку та припинення процесів горіння.
- Організація гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій.
- Технічні засоби запобігання та ліквідації надзвичайних ситуацій.
- Менеджмент безпеки.

© ЛДУ БЖД, 2022

Здано в набір 30.09.2022. Підписано до друку 10.10.2022. Формат 60x84^{1/3}. Папір офсетний.

Ум. друк. арк. 35,25.

Гарнітура Times New Roman.

Друк на різнографі. Наклад: 100 прим.

Друк: ЛДУ БЖД

вул. Клепарівська, 35, м. Львів, 79007.

ldubzh.lviv@dsns.gov.ua

За точність наведених фактів, економіко-статистичних та інших даних, а також за використання відомостей, що не рекомендовані до відкритої публікації, відповідальність несуть автори опублікованих матеріалів. При передруковуванні матеріалів посилання на збірник обов'язкове.

- Трусевич О.М.**, АНАЛІЗ ТЕОРЕТИЧНИХ ЗАСАД ВИНИКНЕННЯ ТА РОЗВИТКУ ПРОЦЕСУ ГОРІННЯ.....259
- Чорномаз І.К.**, ДЕЯКІ АСПЕКТИ ЗАХИСТУ ЗДОРОВ'Я ТА ПРОФІЛАКТИКИ ЗАХВОРЮВАНОСТІ НА ПРОФЕСІЙНІ ХВОРОБИ ОСОБОВОГО СКЛАДУ ДСНС УКРАЇНИ.....262
- Климаць Р.В., Серета Д.В.**, ДО ПИТАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ПІСЛЯ ПОЖЕЖІ АВАРІЙНОГО РЕЖИМУ В ЕЛЕКТРОМЕРЕЖІ, ПОВ'ЯЗАНОВОГО З ВЕЛИКИМ ПЕРЕХІДНИМ ОПОРОМ.....265
- Лозинський Р.Я.**, ДОСЛІДЖЕННЯ НЕСТАЦІОНАРНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ ВСЕРЕДИНИ БЕТОННОЇ СТІНКИ В УМОВАХ РЕАЛЬНОЇ ПОЖЕЖІ.....270
- Басманов О.Є., Олійник В.В.**, ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ПРОСОЧЕННЯ ГОРЮЧОЇ РІДИНИ В ҐРУНТ.....274
- Трегубов Д.Г., Трегубова Ф.Д.**, НАДМОЛЕКУЛЯРНА БУДОВА РЕЧОВИНИ ЯК ВИЗНАЧАЛЬНИЙ ЧИННИК ПАРАМЕТРІВ ВИБУХОПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ.....277
- Карвацька М.Я., Михалічко Б.М.**, ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ВОГНЕГАСНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ КОНЦЕНТРОВАНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НЕОРГАНІЧНИХ СОЛЕЙ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ.....282
- Мельниченко А.С., Шевчук О.Р.**, РОЗРОБКА МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ РОЗПОВСЮДЖЕННЯ НЕБЕЗПЕЧНИХ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН.....285
- Адольф І.І.**, ТЕМПЕРАТУРИ ГОРІННЯ ШВЕЙНО-ВИРОБНИЧОЇ ДІЛЯНКИ ЯК ФАКТОР ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ.....288
- Баланюк В.М., Герасим'юк О.І., Копистинський Ю.О., Пастухов П.В., Мірошкін В.С., Гірський О.І.**, УМОВИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ ВОГНЕГАСНОГО АЕРОЗОЛЮ ДЛЯ ГАСІННЯ ПОЖЕЖ НА ОБ'ЄКТАХ ПІДВИЩЕНОЇ НЕБЕЗПЕКИ.....291

УДК 614.841.22:541.49:539.199

НАДМОЛЕКУЛЯРНА БУДОВА РЕЧОВИНИ ЯК ВИЗНАЧАЛЬНИЙ ЧИННИК ПАРАМЕТРІВ ВИБУХОПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ

Трегубов Д.Г., кандидат технічних наук, доцент,

Трегубова Ф.Д., студентка

Національний університет цивільного захисту України

Сучасне людство використовує з різною технологічною метою багато речовин та матеріалів, значна кількість з яких має певну пожежну або вибухонебезпеку. Ступінь цієї небезпеки визначають як експериментальним, так і розрахунковим шляхом. Стосовно розрахункових методик необхідно зауважити, що для багатьох речовин вони не розроблені або не працюють. Найбільші складнощі у розрахунковому прогнозуванні параметрів пожежної небезпеки спостерігаються для речовин, що за стандартних умов ще залишаються у твердому стані. Це пов'язано з тим, що для таких речовин значний внесок у їх властивості вносять міжмолекулярні зв'язки, а більшість розрахункових методик так, чи інакше спирається на енергетичні та структурні особливості окремої молекули. Тим не менш, навіть для рідин та газів можна говорити про існування умов, за яких вони знаходяться у твердому стані, де також збільшується вплив на властивості міжмолекулярних зв'язків. Цей внесок певним чином зберігається й для рідкого та газоподібного станів, але на даний час не існує ні методик його оцінки, ні способів розрахункового врахування у параметрах речовини. Для оцінки особливостей надмолекулярної будови можна використати особливості зміни у гомологічних рядах температур плавлення ($t_{пл}$) та кипіння ($t_{кип}$), а також температури самоспалахування (t_{cc}) [1].

Вибухове перетворення можна розглядати як самоспалахування внаслідок різкого самоприскорення реакції окиснення. Процес самоспалахування розглядають як тепловий вибух за найгірших теплових умов: за критичної температури виникає повільне окиснення з накопиченням тепла у всіх точках суміші зі стрибкоподібним збільшенням температури. Такий процес схожий на «кооперативний» з миттєвим налаштуванням надмолекулярної будови речовини з формуванням проміжного надмолекулярного нестійкого утворення кластерного типу, яке надалі кооперативно розкладається з виникненням більш дрібних молекулярних продуктів.

Зниження t_{cc} та збільшення теплоти згоряння Q_n у гомологічному ряду алканів від метану до пентану працюють протифазно на пожежну небезпеку: за більшої t_{cc} та меншої Q_n прогрів наступного шару перед фронтом полум'я та процес його запалювання ускладнюються, див. таблицю 1. Це проявляється як менша нормальна швидкість полум'я u_n та більша

мінімальна енергія запалювання E_{\min} , що властиво метану. Збільшення молярної маси M ускладнює згоряння, оскільки потрібна більша витрата кисню. Тому для стехіометричної метано-повітряної суміші існують 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 більші ніж в етану, але менші ніж в пропану. Відповідно, за звичайних умов й здатність метану до прискорення фронту полум'я до детонації менша, ніж в пропану.

Таблиця 2

Порівняння параметрів вибухопожежної небезпеки алканів

Алкан (М)	t_{cc} , °C	u_n , м/с	КМПП (ширина КМПП), %			ДМ, %	P_{\max} , кПа	$V_{\Delta P}$, МПа/с	E_{\min} , мДж
			повітря	кисень	$K_{розшир}$				
Метан (16)	537	0,338	5–15 (10)	5,1–61 (55,9)	5,5	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

Аналіз вибухонебезпечності алканів за даними таблиці дозволяє зробити висновок, про те, що важливим фактором впливу на виникнення горіння є температура самоспалахування t_{cc} . Також видно, що параметрів мають осциляційність за «парністю-непарністю» молекул. Звернемо увагу, що розрахунок t_{cc} базується на визначенні еквівалентної довжини молекули $l_{екв}$ [2]. Тоді й для аналізу процесів вибухового перетворення речовин можна аналізувати довжину надмолекулярних структур. Така довжина враховує усі атоми карбону у безперервному ланцюзі для молекул, що складають загальний кластер.

Дані таблиці дозволяють припустити, що за нормальної швидкості поширення полум'я хоча б у мономолекулярному шарі перед фронтом полум'я утворюються тиски достатні для переведу речовини або надмолекулярних утворень у твердий стан, про що свідчить осциляційність параметру u_n та ін. Раніше було показано [1], що осциляційність властивостей у гомологічних рядах характерна для твердого стану речовини внаслідок зміни принципу кластеризації для «парних» та «непарних» молекул. Як рідину або тверду речовину розглядають стан метану та нітрометану у хвилі стиснення при математичному моделюванні розвитку детонації [3]. Також виявлено, що термодинамічні параметри ініціювання дисоціації молекул рідкого метану близькі до параметрів гомогенної детонації в рідкому нітрометані. У нітрометані за ініціації детонації утворюється «надшвидка» детонаційна хвиля

з тиском до 25000 атм. Зона хімічної реакції у фронті такої хвилі дуже тонка та не фіксується дослідними методами.

Якщо у хвилі стиснення з газу утворюється квазірідина або квазітверда речовина, то відповідною повинна бути й надмолекулярна будова. Тоді у фронті ударної хвилі для таких речовин відбувається фазовий перехід, у якому приймає участь уся кластерна одиниця речовини, навіть якщо за нових умов вона зникне. Така пропорційність властива азеотропним сумішам.

Залежність між температурим співвідношенням фазових переходів $\Delta t = (t_{\text{кнп}} - t_{\text{пл}})$ та кількістю атомів карбону n_C у гомологічному ряду алканів має лінійний характер, але з осциляційністю, яка властива для $t_{\text{пл}}$ [1]. З цієї залежності випадає метан з $\Delta t = 21$ К (для пропану $\Delta t = 145,6$ К), оскільки $t_{\text{пл}}$ алканів корелює з будовою димеру, а для метану працює модель гексамеру, для етану – тримеру [4]. Лінійність залежності $\Delta t(n_C)$ свідчить про зберігання кластерної будови алканів у рідкому стані, але вже з однаковим принципом надмолекулярної будови. Відхилення від даної залежності для метану й етану свідчить про зміну надмолекулярної будови за фазового переходу на димерний принцип. Тоді маленька різниця $(t_{\text{кнп}} - t_{\text{пл}})$ свідчить про високомолекулярність кластерів певної речовини у твердому стані та про її зникнення за фазового переходу. Тоді завищена $t_{\text{пл}}$ для даної M визначає наявність багатомолекулярної кластерної будови, як у випадку метану в твердому стані (гексамер). Такий кластер може утворюватися в детонаційній ударній хвилі і є нестійкою речовиною. У рідкому стані $t_{\text{кнп}}$ метану корелює з будовою димеру, який не утворює коміркової структури і детонації не виникає. Але за підвищених тисків швидше створюється можливість досягнення в ударній хвилі квазітвердого стану за принципом гексамеру, для якого вже можна змоделювати коміркову структуру.

Раніше нами було розроблено показник «легкість плавлення» $n_M = n_{\text{Секв}} M^{0.2}$ для твердих речовин з врахуванням значення довжини кластеру до $n_{\text{Секв}} = 15$ та еквівалентної молекулярної маси M , який корелює з $t_{\text{пл}}$ вуглеводнів: $t_{\text{пл}} = 101,85 \ln(n_M) - 452,37$ [4]. На підставі показника «легкість плавлення» впроваджено показник вибухонебезпеки: $K_p = n_M/M$ або $K_{\text{Рекв}} = n_M/M_{\text{Секв}}$ (де M та $M_{\text{Секв}}$ – молекулярна маса мономеру і базису мономеру кластера без бокових груп). Нами прийнято, що за $K_p > 1$ – речовина має вибухові властивості, а за $K_p < 1$, то – не має.

Для встановлення координаційного числа кластеру K користувалися відповідністю обраного числа ланок у кластері до $n_{\text{Секв}}$ за розрахунком. Успішність добору $n_{\text{Секв}}$ визначалась за алгоритмом: з формули $t_{\text{кнп}} = 101,85 \ln(n_M) - 452,37$ за відомою $t_{\text{пл}}$ знаходимо n_M , далі за поточним варіантом K визначаємо M кластеру та з формули $n_M = n_{\text{Секв}} M^{0.2}$ встановлюємо відповідну $n_{\text{Секв}}$. Якщо отримане число в межах похибки 5 % співпадає з обраним за розрахунку M , то відповідний K та $n_{\text{Секв}}$ приймаємо для подальшого аналізу як властиві для даної речовини (якщо ні –

обираємо K більше або менше прийнятого раніше та повторюємо розрахунок). Розглянуто різні варіанти базисів молекул вибухових речовин, які певним чином схожі на нітрометан [5]. На підставі розрахунків отримано: нітрометан – $n_{\text{Секв}} = 18$, $K_p = 1,43$; метилнітрил – $n_{\text{Секв}} = 21$, $K_p = 1,61$; метилнітрат – $n_{\text{Секв}} = 12$, $K_p = 1,22$; тринітрометан – $n_{\text{Секв}} = 30$, $K_p = 1,53$; тетранітрометан – $n_{\text{Секв}} = 25$, $K_p = 1,36$; тетранітрат пентаеритриту – $n_{\text{Секв}} = 72$, $K_p = 2,58$; тетранітрат еритриту – $n_{\text{Секв}} = 36$, $K_p = 2,5$; піроксилін – $n_{\text{Секв}} = 104$, $K_p = 2,01$; метан – $n_{\text{Секв}} = 6$, $K_p = 0,15$; пропан – $n_{\text{Секв}} = 6$, $K_p = 0,15$; диметилперекис – $n_{\text{Секв}} = 16$, $K_p = 1,68$. Якщо розглядати полімери як стійкі кластери, то мономер полімеру є такою ж базовою характеристикою речовини як молекула у кластері. Тому проведено спробу розрахувати показник вибухонебезпеки піроксиліну (нітроцелюлози) за цим принципом.

Дані таблиці також свідчать, що межі детонації пропану звужені на 18% відносно його КМПП, у той час як для метану – на 67%. Тобто пропан більш схильний до детонації. Але K_p у метану значно ближче до межі вибухонебезпечності. Відомо, що за умов дослідження газоповітряних сумішей за стандартних умов переддетонаційний розгін менший у пропану, ніж у метану. Але за умов високого тиску стійкість до детонації виявляється вищою у пропану, що може свідчити про перехід надмолекулярної будови повітряних сумішей алканів під тиском до кисневмісного нестійкого кластеру, наприклад, перекисного типу (відомо, що алкілперекиси мають більшу стійкість за більшої довжини молекули). Тобто існують різні механізми при переході від дефлаграційного до детонаційного горіння.

Відзначимо, що розроблена модель на підставі лише $t_{\text{пл}}$ та M дозволяє прогнозувати еквівалентну довжину кластеру, а з нею і ступінь кластеризації. Так, для метилнітрату базисом кластеру прийнято частину молекули довжиною «2». Можна запропонувати, що як і для алканів [4] кластеризація відбувається по ланцюгу карбонів або базису С-О, тоді нітрогрупи виявляються боковими. Розроблений показник вибухонебезпечності можна розраховувати двома шляхами: 1) по відношенню до молекулярної маси молекули; 2) по відношенню до молекулярної маси 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.

Таким чином, вибухопожежонебезпечні властивості горючих речовин у всіх агрегатних станах певним чином пов'язані з їх властивостями у твердому стані. Для газів та рідин це пояснюється тим, що перекисна кластеризація їх молекул у полум'ї відбувається схожим шляхом до їх кластеризації у твердий стан за зменшених температур. Це передбачає утворення надмолекулярних полімероподібних структур, яким легше сконденсуватися за збільшеного тиску

у фронті полум'я. Така модель пояснює осциляційність різних параметрів вибухопожежної небезпеки, які розглянуто на прикладі гомологічного ряду алканів. Для аналізу цієї небезпеки запропоновано використовувати параметри «еквівалентна довжина кластеру» (аналогічно методиці розрахунку температури самоспалахування) та «легкість плавлення». Наведена модель дозволяє також пояснити аномалії у схильності метану до детонації за різних тисків, а також осциляційність швидкості фронту детонаційної хвилі.

Література

1. Трегубов Д., Тарахно О., Соколов Д., Трегубова Ф. Осциляційність характерних температур n-алканів внаслідок кластерної будови речовини. Проблеми надзвичайних ситуацій. 2020. № 32. С. 14–30. URL: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/11691>.

2. Тарахно О.В., Трегубов Д.Г., Жернокльов К.В., Коврегін В.В. Основні положення процесу горіння. Виникнення процесу горіння. Харків: НУЦЗУ, 2020. 408 с.

3. Каїм С.С., Каїм С.Д., Роск Р. Генерація «гарячих точок» у фронтах детонаційних хвиль. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2009. Т. 7, № 4. С. 1201–1226.

4. 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. 50–71.

5. Meyer R., Köhler J., Homberg A. Explosives. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 421 p.