

**ДЕРЖАВНА СЛУЖБА УКРАЇНИ З НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ**



**МАТЕРІАЛИ
Міжнародної науково-практичної конференції
«Проблеми пожежної безпеки 2022»
(«Fire Safety Issues 2022»)**



ХАРКІВ 2022

<i>Олейник О.С., Отрош Ю.А., Рашкевич Н.В., Skatkov Leonid</i> Проблематика збільшення часу перебування людей в укритті під час бойових дій за допомогою природної вентиляції	107
<i>Пелешко М.З.</i> Пожежна безпека пічного опалення	110
<i>Пелешко М.З.</i> Особливості евакуації з готельних комплексів	112
<i>Пелешко М.З.</i> Особливості евакуації людей з обмеженими можливостями	115
<i>Пелешко М.З., Башиїнський О.І.</i> Забезпечення інклюзивності простору в закладах освіти	117
<i>Петухова О.А., Черепаха Р.Е., Добринська В.Є., Кулеш Д.П.</i> Способи визначення об'єму пожежних водоймищ	119
<i>Полупан В.А., Рашкевич Н.В.</i> Актуальність удосконалення системи пожежної безпеки в висотних будівлях	122
<i>Прокопенко О.В., Рашкевич Н.В.</i> Аналіз існуючих типів безпроводних технологій в системі пожежної сигналізації	124
<i>Саєнко Н.В., Биков Р.О., Обіженко Т.М., Скрипинець А.В.</i> Застосування бромісних антипіренів для зниження горючості склопластиків	126
<i>Скрипинець А.В., Саєнко Н.В., Обіженко Т.М., Березовський А.І.</i> Вплив модифікуючих олігомерів на величину кисневого індексу уретанових композицій	128
<i>Степанко А.С., Отрош Ю.А., Кукузенко А.М., Рашкевич О.С., Рашкевич Н.В., Augusto Gerolin</i> Пожежна небезпека теплоізоляційних вогнезахисних матеріалів	130
<i>Толкунов І.О., Попов І.І.</i> Дослідження шляхів боротьби з димом в зонах задимлення при пожежах в герметизованих приміщеннях	133
<i>Трегубов Д.Г., Слепужніков Є.Д.</i> Формування вибухонебезпечних властивостей речовин	136
<i>Тригуб В.В., Майборода Р.І., Пехов Д.О.</i> Необхідність визначення критичної температури сталі згідно єврокодів	139
<i>Тригуб В.В., Матушкін М.С.</i> Критична температура сталі і вогнезахист металевих конструкцій	141
<i>Щербак С.М.</i> Втрати напору у плоскозгорнутих рукавах різного діаметру	144

*Д.Г. Трезубов, к.т.н., доцент, Національний університет цивільного захисту України,
Харків, Україна*

*Є.Д. Слепужніков, к.т.н., Національний університет цивільного захисту України,
Харків, Україна*

ФОРМУВАННЯ ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РЕЧОВИН

Вибухові процеси застосовують у військовій справі, у промисловості, а також вони стають небажаними наслідками необережного поводження з певними речовинами. Відповідно, прогнозування та попередження таких процесів є важливою та актуальною справою.

Вибухове перетворення можна розглядати як самоспалахування внаслідок різкого самоприскорення реакцій окиснення. Виникнення горіння шляхом самоспалахування розглядають як тепловий вибух, який відбувається за найгірших теплових умов. Тоді за критичної температури ініціюється повільна реакція окиснення з синхронним накопиченням тепла у кожній точці суміші. Це призводить до стрибкоподібного збільшення температури. Такий процес схожий на «кооперативний» з миттєвим, стрибкоподібним налаштуванням надмолекулярної будови речовини. Тобто, першим етапом хімічного вибухового процесу можна прийняти формування проміжного надмолекулярного нестійкого утворення, яке надалі кооперативно розкладається з виникненням більш дрібних молекулярних продуктів.

Зниження температури самоспалахування (t_{cc}) та збільшення теплоти згорання Q_H у гомологічному ряду алканів 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 ускладнюється. Це проявляється як найменша нормальна швидкість полум'я u_H та найбільша мінімальна енергія запалювання E_{min} , що властиво метану серед найближчих гомологів. Збільшення молярної маси молекул працює на ускладнення згорання, оскільки при цьому потрібна більша витрата кисню для повного окиснення. Тому для стехіометричної метано-повітряної суміші на відміну від інших алканів спостерігаються найменші дифузійні ускладнення внаслідок наближеного до оптимального співвідношення між горючою речовиною та киснем повітря і, відповідно, найшвидше згорання. 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.

Значення t_{cc} за збільшених тисків різко зменшується і для деяких речовин досягає температур навколишнього середовища [1]. Ініціація ударом виконує роль локального центру підвищення тиску. Модулюючим параметром для t_{cc} є еквівалентна довжина молекули $l_{екв}$. Тоді для аналізу процесів вибухового перетворення речовин необхідно аналізувати довжину надмолекулярних структур. Така довжина враховує усі атоми карбону у безперервному ланцюзі для молекул, що складають загальний кластер.

Для твердого та рідкого стану речовини відмічено її існування не у вигляді молекул, а у вигляді кластерів, індикатором наявності яких може бути значення температури плавлення $t_{пл}$ [2]. Виникає можливість опору у розрахунках на $t_{пл}$, як на параметр, що корелює з надмолекулярною будовою речовини. За умов дослідження розвитку детонації для таких вибухонебезпечних речовин, як метан та нітрометан, розглядають їх стан у хвилі стиснення як рідину або тверду речовину [3]. При цьому звертають увагу, що для ініціації детонації недостатньо одних температурних ефектів.

Якщо не враховувати осциляційність $t_{пл}$, то залежність між $\Delta t = (t_{кип} - t_{пл})$ та кількістю атомів карбону n_C у молекулі алкану у гомологічному ряду має чіткий лінійний характер [2], якому не підкоряються лише метан та етан (для метану $\Delta t = 21$ К, для пропану $\Delta t = 145,6$ К). Це пояснюється тим, що якщо $t_{пл}$ усіх алканів корелює з наявністю димерних структур, то для метану працює модель гесамеру, для етану – тримеру [2]. Лінійність залежності $\Delta t(n_C)$ свідчить про зберігання кластерної будови алканів у рідкому стані, але з однаковим принципом надмолекулярної організації речовини. Відхилення від даної

залежності для метану та етану свідчить про зміну надмолекулярної будови за умови фазового переходу на димерний принцип.

Найбільш чітко кластерна будова проявляється для твердого стану речовини. Раніше нами було розроблено показник «легкість плавлення» $n_M = n_{\text{Секв}} M^{0,2}$ для твердих речовин на підставі значення довжини кластеру $n_{\text{Секв}}$ (до $n_{\text{Секв}} = 15$) та еквівалентної молекулярної маси M , що дозволило створити залежність для розрахунку $t_{\text{пл}}$ вуглеводнів: $t_{\text{пл}} = 101,85 \ln(n_M) - 452,37$ [4].

Найпростішою вуглеводневою вибуховою речовиною (ВР) є нітрометан. Для аналізу таких речовин впроваджено показник вибухонебезпеки на підставі показника «легкість плавлення» $K_p = n_M/\mu$ або $K_{\text{Рекв}} = n_M/\mu_{\text{екв}}$ (де μ та $\mu_{\text{екв}}$ – молекулярна маса мономера і базису мономера кластера без функціональних груп NO_2). На даному етапі аналізу прийнято, що у разі $K_p > 1$ – речовина має певні вибухові властивості, а якщо $K_p < 1$, то – не має таких властивостей.

Для встановлення координаційного числа кластеру K користувалися відповідністю обраного числа ланок у кластері до $n_{\text{Секв}}$ за розрахунком. Критерієм успішності добору $n_{\text{Секв}}$ обрано алгоритм: з формули $t_{\text{пр}} = 101,85 \ln(n_M) - 452,37$ 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 при розрахунку M , то відповідний K та $n_{\text{Секв}}$ приймаємо для подальшого аналізу як властиві для даної речовини (якщо не співпадає – обираємо K більше або менше прийнятого раніше та повторюємо розрахунок). Розглянуто різні варіанти базисів молекул вибухових речовин, здебільшого схожих на нітрометан. Для тестування працездатності показнику вибухонебезпечності його порівнювали з показником швидкості детонації. На підставі проведених розрахунків отримано наступні показники (також наведено довідкові дані щодо швидкості детонації [5]):

нітрометан –	$n_{\text{Секв}} = 18, K_p = 1,43, U_{\text{дет}} = 6500 \text{ м/с};$
метилнітрит –	$n_{\text{Секв}} = 21, K_p = 1,61, U_{\text{дет}} \text{ (немає даних)};$
метилнітрат –	$n_{\text{Секв}} = 12, K_p = 1,22, U_{\text{дет}} = 6300 \text{ м/с};$
тринітрометан –	$n_{\text{Секв}} = 30, K_p = 1,53, U_{\text{дет}} \text{ (немає даних)};$
тетранітрометан –	$n_{\text{Секв}} = 25, K_p = 1,36, U_{\text{дет}} = 6360 \text{ м/с};$
тетранітрат пентаеритриту –	$n_{\text{Секв}} = 72, K_p = 2,58, U_{\text{дет}} = 8500 \text{ м/с};$
тетранітрат еритриту –	$n_{\text{Секв}} = 36, K_p = 2,5, U_{\text{дет}} = 8100 \text{ м/с};$
піроксилін –	$n_{\text{Секв}} = 104, K_p = 2,01, U_{\text{дет}} \text{ (немає даних)};$
метан –	$n_{\text{Секв}} = 6, K_p = 0,15, U_{\text{дет}} \text{ (немає даних)};$
пропан –	$n_{\text{Секв}} = 6, K_p = 0,15, U_{\text{дет}} \text{ (немає даних)};$
диметилперекис –	$n_{\text{Секв}} = 16, K_p = 1,68, U_{\text{дет}} = \text{(немає даних)}.$

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. З іншого боку у метилнітраті виявлено міжмолекулярні зв'язки N-O з утворенням тримеру [6]. Але застосована нами модель не дозволила отримати збіжність розрахунків для такої будови: значення довідкової $t_{\text{пл}}$ досягнуто для гексамеру. До того ж, вказане дослідження присвячено метилнітрату у рідкому стані, у той час, як поточне дослідження спирається на параметр $t_{\text{пл}}$. Тим не менш, залишаємо ймовірність базису молекули N-O. Передбачаємо у розрахунку для кластерів лінійну регулярну будову, аналогічну полімерам.

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 ц принципом.

Порівняння показнику вибухонебезпеки обраних ВР з відомими довідковими даними щодо швидкості детонації [5] показує наявність певної кореляції: більшому K_p відповідає більша швидкість детонації: речовини з $K_p < 1$ не здатні до детонації за короткочасного впливу (наприклад, метан та пропан, але вони здатні до детонації у довгих трубах після декількох стадій прискорення полум'я).

Більшість розглянутих речовин за стандартних умов є рідинами або газами. Але наявність завищеної $t_{пл}$ для даної молекулярної маси визначає наявність надмолекулярної будови. Можна припустити, що у хвилі стиснення з газу утворюється квазірідина з певною кластерною будовою. Тобто у фронті ударної хвилі відбувається фазовий перехід. У фазовому переході приймає участь уся кластерна одиниця речовини, навіть якщо за нових умов вона перестає існувати. Така пропорційність властива азеотропним сумішам. За законом Дальтона виходить, що у всьому діапазоні температур з такого розчину випаровує кластер повної будови, а відповідно і конденсується.

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.

ЛІТЕРАТУРА

1. Тарахно О.В., Трегубов Д.Г., Жернокльов К.В., Коврегін В.В. Основні положення процесу горіння. Виникнення процесу горіння. Харків: НУЦЗУ, 2020. 408 с.
2. Трегубов Д., Тарахно О., Соколов Д., Трегубова Ф. Осциляційність характерних температур н-алканів внаслідок кластерної будови речовини. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2020. № 32. С. 14–30. URL: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/11691>.
3. Каїм С.С., Каїм С.Д., Рок П. 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.
6. Reichel M., Krumm B. et al. *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.

*D.G. Tregubov, Ph.D., Associate Professor, National University of Civil Defence of Ukraine, ,
Kharkiv, Ukraine*

E.D. Slepuzhnikov, Ph.D., National University of Civil Defence of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

FORMATION OF EXPLOSIVELY DANGEROUS PROPERTIES OF SUBSTANCES

The explosion processes of an explosive substance and the combustion occurrence by the autoignition are compared. It is proposed to calculate the cluster average length of an explosive substance to predict its danger, which has an analogy in the calculation of the autoignition temperature. The predicting technique of the melting temperature of a solid substance based on the calculation of the equivalent length of the smallest supramolecular structure in the cluster form was used. The parameter "ease of melting" was used to develop the indicator of substances explosiveness. Calculations of the expected equivalent length of the cluster and the substances explosivity index for the simplest explosive – nitromethane and similar to it – were carried out. The correlation of the developed indicators with the detonation speed is shown.