



Д. Г. Трегубов

Національний університет цивільного захисту України, м. Харків, Україна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1821-822X> – Д. Г. Трегубов



cxxttregubov@nuczu.edu.ua

КОНЦЕНТРАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИНИКНЕННЯ ГОРІННЯ НА ПІДСТАВІ ПЕРОКСИДНОЇ ТЕОРІЇ

Проблема. Існує декілька теорій процесу горіння, але у розрахунках параметрів пожежної небезпеки переважають апроксимаційні підходи, що свідчить про необхідність пошуку шляхів наближення описових засобів цих теорій до практичних потреб. Багато процесів окиснення та горіння відбуваються через стадію утворення пероксидних сполук, яку описують пероксидна та ланцюгова теорії горіння. У полум'ї фіксують гідро-, алкіл- та полімерні пероксиди, але пропорційність їх вмісту у складі горючих сумішей докладно не досліджено.

Мета. Розробка методики застосування пероксидної теорії горіння для розрахункового прогнозування концентраційних характеристик виникнення горіння шляхом моделювання надмолекулярних утворень у полум'ї.

Методи. Роботу виконано за допомогою аналітичного методу досліджень шляхом аналізу можливих стехіометричних співвідношень на прикладі ряду алканів для вихідних горючих газоповітряних сумішей, за яких утворюються різні пероксидні надмолекулярні структури (кластери). Встановлювалась їх відповідність до критичних співвідношень у цих сумішах: стехіометричної концентрації, нижньої та верхньої концентраційної або детонаційної межі. Відзначено розрахункові моделі, які надають кореляцію, на підставі чого зроблено висновок про переважання на етапі виникнення горіння певних пероксидних структур.

Результати. Передбачено утворення у зоні стиснення фронту полум'я надмолекулярних структур у вигляді мономолекулярного шару квазіконденсованої речовини, що підтверджено розрахунком очікуваної ширини фронту полум'я та розмірів мінімальної незгасаючої сфери. Визначено за 20 варіантами особливості будови пероксидних сполук, які формуються за критичних концентраційних співвідношень у суміші. Розраховано відповідні стехіометричні коефіцієнти для формування пероксидних структур. Ідентифіковано такі, які відповідають нижній та верхній концентраційним межах поширення полум'я, нижній та верхній детонаційній межі, стехіометричній концентрації повного згоряння горючого у повітрі, межі холодного полум'я. Запропоновано вважати область вибухонебезпечних концентрацій такою, де після утворення цілісної надмолекулярної пероксидної структури ініціюється її кооперативне (миттєве) розкладання. Сформульовано наявність шести пероксидних меж.

Висновки. Доведено можливість пояснення наявності критичних концентраційних характеристик формування полум'я існуванням критичних умов виникнення надмолекулярних пероксидних структур. 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 сполук. Визначено, що структури надмолекулярних пероксидних утворень у вигляді гідро-, алкіл- або полімер-пероксидів утворюються залежно від концентрації горючої речовини та кисню у суміші. Передбачено проведення подальших досліджень у напрямку моделювання надмолекулярних структур, які визначають температуру самоспалахування.

Ключові слова: горіння, полум'я, пероксидна теорія, пероксидні межі, надмолекулярна будова, кластер, концентраційні параметри горіння, стехіометрична концентрація.

D. G. Tregubov

National University of Civil Defence of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

COMBUSTION CONCENTRATION CHARACTERISTICS ON THE PEROXIDE THEORY BASIS

Introduction. There are several theories of the combustion process, but approximation approaches prevail in fire hazard parameter calculations, which indicates the need to find ways to bring these theories' descriptive tools closer to practical needs. Many oxidation and combustion processes occur through the formation stage of peroxide compounds, which is described by the peroxide and chain theories of combustion. Hydrogen, alkyl groups, and polymer peroxides are

fixed in the flame, but their formation proportionality with the composition of the initial mixture has not been investigated in detail.

Purpose. Method development of the peroxide theory applying the combustion for the calculated prediction of concentration characteristics of the combustion occurrence by modelling supramolecular formations in the flame.

Methods. The work was carried out using the research analytical method by analysing possible stoichiometric ratios using the alkane series example for initial air mixtures, which form various peroxide supramolecular structures (clusters). Their compliance with critical ratios in the initial mixtures was established: stoichiometric concentration, lower and upper flammability or detonation limits. Calculation models that provide correlation have been identified, based on which a conclusion has been drawn about the predominance of certain peroxide structures at the combustion stage.

Results. Supramolecular structure formation in the form of a quasi-condensed substance monomolecular layer in the flame front compression zone is predicted, which is confirmed by the calculation of the flame front expected width and minimum fire unquenchable sphere dimensions. Peroxide compound structure features, which are formed at critical concentration ratios in the mixture, were determined according to 20 variants. The corresponding stoichiometric coefficients for the peroxide structure formation were calculated. Those that correspond to the lower and upper flammability limits, the lower and upper detonation limits, the stoichiometric concentration of the complete combustion of the combustible in air, and the cold flame limit have been identified. It is proposed to consider the explosive concentrations region as one where, after the formation of a single supramolecular peroxide structure, its cooperative (instant) decomposition is initiated. The presence of six peroxide limits is formulated.

Conclusion. The possibility of the availability explaining of flammability limits by the existence of the critical conditions for the supramolecular peroxide structures formation has been proved. The difference in the mechanisms of the supramolecular structure self-organisation, which is determined by the pressure in the reaction zone, was established: in the detonation wave – condensation into a film, and then the peroxides formation; in the deflagration wave – peroxides formation, and then condensation into a film; for auto-ignition

Keywords: combustion, flame, peroxide theory, peroxide limits, supramolecular structure, cluster, concentration parameters of the combustion, stoichiometric concentration.

Постановка проблеми. Виникнення горіння пояснюють кількома теоріями, які відбивають різні сторони процесів запалювання горючої суміші та поширення полум'я. Розрізняють теплову, пероксидну та ланцюгову теорії виникнення горіння [1]. Кожна з них користується своєю понятійно-інструментальною базою для пояснення та прогнозування граничних та оптимальних явищ горіння. Для прогнозування та запобігання виникненню горіння важливими є усі складові, які описують дані теорії, але 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 [1]. 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 [2]. Тим не менш, не зрозумілою залишається причина розривання одного валентного зв'язку (що потребує $322,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [1]) 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 кратний зв'язок, для насичених – кінцевий атом карбону у молекулі). Утворення пероксидних сполук на першій стадії горіння визначає можливість їх врахування для розрахунку параметрів пожежної небезпеки

речовин та матеріалів, але на даний момент такі кореляції не досліджено. Тому це питання потребує більш детального вивчення.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Поширеним способом прогнозування й аналізу процесів горіння є «інтегральний» підхід, який відображається практичними розрахунками. Незалежно від шляхів та механізмів протікання реакцій аналізу піддають матеріальний та енергетичний баланс між початковим та кінцевим станами системи, що реагує [1]. Для цього складають рівняння реакції, яке відображає стехіометричне співвідношення між горючою речовиною (ГР) та окисником з утворенням продуктів повного згорання або горіння багатой суміші з утворенням продуктів неповного згорання. Ключовими параметрами такого підходу є стехіометричний коефіцієнт β реакції горіння, кількість і вид продуктів згорання [1]. У розрахунках параметрів пожежної небезпеки переважають апроксимаційні підходи.

Більш докладно означений підхід враховано у межах теплової теорії горіння, яка розглядає баланс процесів виділення тепла у полум'ї та його втрати у навколишній простір, а також матеріальний баланс, у вигляді диференціальних рівнянь. З такого аналізу випливає, що за стехіометричної концентрації сама реакція та її тепловиділення відбуваються інтенсивніше, що визначає формування найбільшої температури у полум'ї, а на нижній та верхній концентраційних межах поширення полум'я (КМПП) – повільно, але ще достатньо для прогрівання наступного шару перед

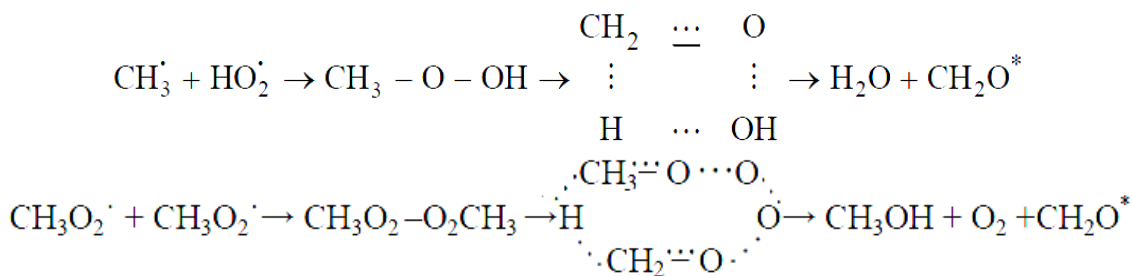
полум'ям до запалювання. Таким чином, на нижній та верхній КМПП виконується рівновага між тепловиділенням реакції та тепловтратами у навколишнє середовище з утворенням мінімальної температури горіння. Тому нижню КМПП можна визначити за часткою, яку становить критична об'ємна теплота згоряння бідної суміші відносно об'ємної теплоти згоряння стехіометричної концентрації. Також існує тісний взаємозв'язок між КМПП, мінімальною енергією запалювання та температурою середовища [3].

За ланцюговою теорією говорять про виникнення у зоні реакції вільних радикалів, які стають активними центрами полум'я (АЦП) [4]. На нижній та верхній КМПП швидкість утворення АЦП дорівнює швидкості їх «загибелі». Стосовно пероксидної теорії, то утворення органічних пероксидів згадуються, як перший етап радикальних реакцій, і в ланцюговій теорії [1], але самостійних пероксидних граничних умов горіння у літературі не наводять.

Першим етапом розгалуженої реакції за ланцюговою теорією є утворення пероксидних проміжних сполук як зародження ланцюга [1]. Якщо штучно ввести органічні або інші пероксиди у суміш, то вони стануть ініціаторами вільно-радикальних реакцій. Утворення пероксидних сполук передбачають й 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.

Пероксидна теорія передбачає приєднання молекулярного кисню до молекули вуглеводню через утворення проміжного продукту – пероксиду, який має більшу окисну здатність, ніж молекулярний кисень, і стає ініціатором подальших автокаталітичних реакцій [1]. Перетворення кисню на пероксидну групу потребує менше енергії, ніж утворення атомарного кисню, тому є більш імовірним. Цей процес завершується прямим приєднанням молекули кисню до молекули вуглеводню з утворенням симетричних циклічних пероксидів. Так, при дослідженні світіння холодного полум'я вуглеводнів розглядають механізм утворення гідро- та алкілпероксидів [4, 5]. Під час самоспалахування органічних сполук за умови багатих сумішей виникає характерне світіння, яке відносять до холодного (голубого полум'я), спектри якого ідентичні спектру збудженого формальдегіду [5] (не виникає жовте світіння, властиве неповному згорянню багатих сумішей). У холодному полум'ї розглядають утворення пероксидів як реакцію двох радикалів та пояснюють, що саме такий механізм надає достатню енергію для світіння [6]:



Тоді у разі гарячого полум'я для незначно багатих сумішей пероксидна будова сприяє утворенню молекул води та вивільненню чистого карбону, світіння якого у розжареному стані й надає полум'ю жовтого забарвлення. Але згадані роботи більшу увагу приділяють поясненню хімізму перетворення ГР у продукти горіння та не розглядають впливу властивостей проміжного макромолекулярного стану речовини на параметри виникнення горіння.

Оскільки утворення пероксидів часто згадують на стадіях початку окиснення [1], то для холодного полум'я [5] або детонації [6, 7], виходячи з теоретичних положень, можна передбачити існування критичних пероксидних умов виникнення горіння. Для утворення гідропероксиду важко запропонувати інший

механізм, ніж шляхом хімічної, наприклад, радикальної реакції, наведеної вище. Для алкілпероксиду, крім наведеного вище механізму, можна запропонувати первинне утворення надмолекулярної сполуки у вигляді кластеру до стадії початку реакцій, коли вже відбувається заміщення атомів водню та утворення радикалів. Можна розробити розрахункові моделі, за якими з молекулою ГР кластеризується одна або більше молекул кисню. Відповідно, виникне квантований ряд значень стехіометричного коефіцієнта β для розташування пероксидних груп та відповідні до нього концентрації ГР. Для розуміння причин виникнення горіння та розробки механізмів його запобігання таке знання є необхідним.

Існуючий обсяг наукових досліджень недостатньо приділяє уваги ролі пероксидних сполук, їх надмолекулярних утворень та ймовірних фазових переходів за умов стиснення 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 структур у полум'ї та їх впливу на процеси виникнення горіння

Метою статті є розробка методики пристосування пероксидної теорії горіння для розрахункового прогнозування концентраційних характеристик виникнення горіння шляхом моделювання можливих надмолекулярних проміжних утворень у полум'ї.

Виклад основного матеріалу. Прийmemo, що на початковій стадії взаємодії хімічних речовин у більшості реакцій можна розглядати утворення кластера. Так, приймають, що за іонним механізмом галогенування алкенів на першій стадії реакції утворюється π -комплекс [8] галогену та алкену. Тобто до базового атома речовини, що реагує, ще приєднаний атом, властивий вихідній речовині, але водночас по цьому місцю кластеризується й атом, який буде властивий продукту реакції. На наступній стадії на утримання більш слабого зв'язку не вистачає вільної енергії взаємодії й відбувається остаточне заміщення первинного атома.

Передбачаемо, що більшість процесів окиснення легше проходить за пероксидним механізмом. Тоді первинною стадією процесу горіння водню, карбонізованих матеріалів та металів буде утворення нестійких кластерів пероксидного типу, які надалі миттєво розкладаються або перегруповуються. Так, пероксиди лужних та лужноземельних металів отримують шляхом реакції з киснем за підвищених температур [9]. Більшість металів у стані наночасток, отриманих в атмосфері інертного газу, є пірофорними, тобто здатними до самонагрівання за контакту з повітрям. Відзначають наявність поверхневих пероксидних комплексів та ударний механізм при горінні графіту [10]. Хемосорбція кисню у мікропорах з виникненням пероксидних сполук є другою стадією самозаймання вугілля (після адсорбції) [1]. 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 з валентністю кисню у кисні викликає квантування

властивостей процесів виникнення горіння у середовищах кисню або повітря.

Можна співвіднести теорію росту кристала, як суцільного кластера, з процесами у полум'ї. За теорію вирощування кристалів зазначають, що стадія зародження кристалу потребує набагато більшої енергії, ніж стадія його подальшого зростання [11]. Причому швидкість зростання маси кристала збільшується пропорційно зростанню його поверхні. Процес відбувається автокаталітично по поверхні розділу фаз. Таке ж твердження можна застосувати й до можливого виникнення та утворення суцільного кластера у фронті полум'я.

Відомо, що швидкий фронт полум'я утворює зону стиснення. Але навіть за нормальної швидкості полум'я можна говорити про наявність наночасток стиснення у місці контакту гарячого та холодного газу, причому не через розширення нагрітого газу, а через емісію швидких молекул. Прийmemo, що у перший момент такого впливу вихідна газова суміш ще холодна, оскільки дифузія більш швидких молекул у холодний шар не сталася. За умови прискорення полум'я відбувається додавання до тиску в ударній хвилі означеного ефекту стиснення емісією швидких молекул. Стиснення холодної суміші може забезпечити конденсацію ГР (для газів для такого ефекту вимоги жорсткі, для пари рідин – м'якші) з утворенням у фронті полум'я плівки мономолекулярної товщини. Наступним етапом буде нагрівання цієї квазірідини з утворенням пероксидних кластерів, а надалі пероксидів, з подальшою ініціацією ланцюгової реакції. Тоді крім КМПП та детонаційних меж (ДМ) можна говорити про пероксидні межі, як про умову співвідношення між ГР та киснем повітря, за якої виконується критична вимога утворення пероксидних сполук певного виду та кількості з наступною ініціацією виникнення горіння.

Наявність фазового переходу у полум'ї у квазітвердий стан опосередковано підтверджується осциляційністю пожежонебезпечних властивостей алканів [12]. 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 [13].

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 2-х 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 у конденсований стан буде супроводжуватись стягненням молекул з 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 надасть 1000 шарів молекул (або разом з повітрям – близько 10000 шарів), що становить близько 0,001 мм (або з повітрям – 0,01 мм). Ця оцінка, укладається у межі типової товщини зони реакції у фронті полум'я – 0,01 мм, що забезпечує достатність умови для його поширення [1]. Водночас саме така товщина фронту полум'я зумовлює можливість утворення цілісної 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 від 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 розглядаємо два механізми утворення алкілпероксидів: як первинна стадія кластеризації або як наступна стадія після кластеризації молекул ГР з фазовим переходом.

Тоді можна сформулювати існування пероксидних меж (ПМ) як таких концентрацій ГР або окисника, поза яких неможливе 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 кластера; верхня ПМ – наявність такої великої концентрації ГР, за якої для цього вже не вистачає повітря.

Також необхідно відмітити, що поза верхньою КМПП існує додатковий діапазон концентрацій, який визначає область холодного полум'я [5]. Тобто існує ще одна верхня концентраційна межа і саме за неї виконується остання критична умова утворення у суміші суцільного пероксидного кластера 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 ініціацією горіння ударною іонізацією швидкими молекулами. Велика швидкість полум'я перешкоджає розшаруванню горючої суміші на повітря та плівку стиснутої ГР, тоді можливе утворення мономолекулярного шару у вигляді пероксидного кластера.

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 можливо утворення різних пероксидних структур, а за енергії насичення досягається останній пероксидний механізм. Відомо ініціювання детонації множинним мікродуговим розрядом [14].

Запалювання електричним розрядом пов'язують з виникненням сферичного «критичного незгасаючого елемента полум'я», який, за тепловою теорією, відповідає певному об'єму горючої системи, тепла згорання якої достатньо для прогрівання наступного шару до запалювання [1]. Радіус цієї сфери пов'язують з шириною фронту полум'я: $r_{\min} = 3,7\delta_{\text{пол}}$. 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. Можна порівняти відповідний півсферичний фронт полум'я об'ємом 0,000106 мм³ з фрагментом плоского фронту з габаритами рівними довжині 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, цю формулу можна вивести з 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.

Пероксидні межі (ПМ) розраховано на підставі вхідного балансу у реакції з киснем повітря, який повинен для усієї горючої речовини (ГР) відповідати утворенню певних пероксидних структур. Тобто, існує потреба у кисні для утворення цих структур на основі частини або усіх атомів карбону молекули. Оскільки потребу у кисні визначаємо за реакцією – можна для розрахунку достатності кисню для пероксидних меж користуватися розрахунком

стехіометричної концентрації для реакції горіння: $\varphi_{\text{СТМ}} = 100/(1+4,76\beta)$, %. Враховуємо, що очікувана суміш за різних температур та складу буде схильна до утворення різних стехіометричних пероксидних структур та їх сумішей. Прогнозуючи різні пероксидні пропорції отримуємо різні стехіометричні коефіцієнти β (у молях O_2 на 1 моль ГР). Для процесів окиснення вуглеводнів розглядають утворення різних наступних форм пероксидів: гідро-, алкіл-, циклічні та полімероподібні [1].

Не розглядаючи хімізму утворення різноманітних пероксидних структур розглянемо на рівні комбінування певні співвідношення 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 цих структурах усіх молекул речовини, а також частини або усіх атомів карбону (n_c) кожної молекули:

- 1) гідропероксид або лінійний алкілпероксид-полімер ($1GR+1O_2$), $\varphi_{GR} = 17,36\%$;
- 2) алкілпероксид ($1GR+0,5O_2$), $\varphi_{GR} = 29,59\%$;
- 3) дігідропероксид або сітчастий алкілпероксид-полімер ($1GR+2O_2$), $\varphi_{GR} = 9,51\%$;
- 4) дігідропероксид на кожному карбоні ($1GR+2n_cO_2$), див. табл.1;
- 5) заміщення усіх атомів водню гідропероксидними групами ($1GR+(2n_c+2)O_2$), див. табл.1;
- 6) алкілпероксид на кожному карбоні як два паралельні ланцюги ($1GR+0,5n_cO_2$) або на кожні два карбони молекули 1 пероксидна група, див. табл.1;
- 7) пероксид-полімер з цикл-пероксидів з розгалуженням ($2GR+4O_2$), $\varphi_{GR} = 9,51\%$;
- 8) пероксид-полімер з цикл-пероксидів ($2GR+3O_2$); $\varphi_{GR} = 12,29\%$;

9) пероксид-полімер з лінійних алкілпероксидів з розгалуженням ($2GR+3O_2$); $\varphi_{GR} = 12,29\%$;

10) суміш варіантів пероксидів, що відповідають концентраціям ГР $\varphi_{GR} = 12,29\%$ та $\varphi_{GR} = 17,36\%$ за співвідношення 50/50 %, за принципом Ле-Шательє [1] $\varphi_{GR} = 14,39\%$;

11) цикл-пероксид ($2GR+2O_2$); $\varphi_{GR} = 17,36\%$;

12) лінійний алкілпероксид-полімер ($1GR+1O_2$); $\varphi_{GR} = 17,36\%$;

13) суміш варіантів пероксидів, що відповідають концентраціям ГР $\varphi_{GR} = 17,36\%$ та $\varphi_{GR} = 29,59\%$ за співвідношення 50/50 %, за принципом Ле-Шательє $\varphi_{GR} = 21,88\%$;

14) два розгалуження пероксид-полімеру з цикл-пероксидів ($2GR+5O_2$); $\varphi_{GR} = 7,75\%$;

15) димер-тетрагідроалкілпероксид ($2GR+5O_2$); $\varphi_{GR} = 7,75\%$;

16) суміш варіантів пероксидів 6 та 15 як 50/50 %, перерахунок за Ле-Шательє див. у табл.1;

17) повний сітчастий пероксид-полімер ($GR+(n_c+1)O_2$), див. табл.1;

18) повний поперечний пероксид-полімер ($GR+1n_cO_2$) або на кожні два карбони – два пероксидних «містки», див. табл.1;

19) суміші варіантів 4 та 3 (або 7) як 75 на 25 %, перерахунок за Ле-Шательє див. у табл.1;

20) суміші варіантів 2 та 6 як 95 на 5 %, перерахунок за Ле-Шательє див. у табл.1.

У таблиці 1 згруповано отримані результати розрахунку стехіометричних концентрацій для запропонованих варіантів утворення можливих пероксидних структур.

Таблиця 1

Порівняння концентрацій для пероксидних співвідношень у повітрі з КМПП [15] та СТМ, %

Алкан	КМПП	СТМ	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
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 запропонувати суміш пероксидів, яким властиво $\varphi_{GR} = 12,29\%$ та $\varphi_{GR} = 17,36\%$.

Перша пероксидна межа (1 ПМ а, вар. 5, заміщення усіх атомів «Н» гідропероксидними групами) виявилась близькою до нижньої КМПП з $R = 0,996$; друга (2 ПМ, вар. 19, суміш дігідропероксидних та полімероподібних структур) – до стехіометричної концентрації з $R = 1$; третя (3 ПМ а, вар.16, суміш алкілпероксидів) – до верхньої КМПП з $R = 0,99$; четверта (4 ПМ, вар. 20, суміш алкілпероксидів) – до межі холодного полум'я. Розрахунок за вар. 19 дав повний збіг зі стандартним розрахунком стехіометричної концентрації для реакції повного згоряння ГР. Збіжність межі 1 ПМ а з нижньою КМПП можна підвищити шляхом передбачення надлишкових пероксидних груп відносно вільних валентностей карбону у каркасному ланцюзі молекули. Четверту ПМ ідентифіковано за окремими даними щодо холодного полум'я. В області більше верхньої КМПП, де відзначають можливість існування холодного полум'я, можливе існування для усіх молекул ГР декількох видів пероксидних структур, які не утворюють цільної кооперативної системи (гідропероксиди, циклічний димер-пероксид, алкілпероксид). Варіанти 4, 6, 17 та 18 виявили гірші кореляції ПМ з КМПП та СТМ.

Суміш алкіл- та гідропероксидів характеризує верхню межу холодного полум'я (4 ПМ). Так, для гептану у повітрі вона становить 25 %, що відповідає за проведеним розрахунком пероксидних структур значенню 24,4 %, проти значення 6,7 % для верхньої КМПП. Відповідне збільшення верхньої КМПП відомо й для метано-кисневих сумішей: верхня КМПП становить 61 %, а верхня межа холодного полум'я – 82 % [5].

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, дігідропероксид на кожному карбоні) для нижньої ДМ та № 18 (3 ПМ б, повний сітчастий пероксид-полімер) – для верхньої ДМ. 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 можливе 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 за

детонації в газах наявне саме таке явище – пульсаційна зміна швидкості детонаційної хвилі.

Наявність найменшої та найбільшої концентрації, за яких можливе виникнення та поширення горіння, з точки зору теорії, що викладається, пояснюється виникненням молекул кисню (менше нижньої межі) або ГР (більше верхньої межі), які не задіяно у суцільному пероксидному надмолекулярному кластері, тому кооперативне суцільне перетворення не виникає й не ініціюється вибухоподібне розкладання пероксидних сполук. Таким явищем можна пояснити й вибухоподібний викид метану, який іноді спостерігають у шахті через деякий час після розкриття нового пласту [16]. Оскільки самовільне загоряння вугілля відбувається через стадію утворення пероксидних сполук, то за одночасного утворення таких комплексів по всій мікропористій поверхні можлива їх кооперативна самоорганізація з вибухом, подібним до описаних процесів у полум'ї. Оскільки водночас відбувається викид метану у кількостях, які на порядок перевищують можливий запас газу через просте вивільнення мікропор, то можна передбачити умови за такого перетворення близькі до верхньої пероксидної межі.

У діапазоні досліджених концентрацій від нижньої КМПП до верхньої межі холодного полум'я пероксидні структури, які розглянуто, будуть змінюватися, та буде змінюватися склад їх сумішей. Подальші дослідження передбачають моделювання процесу самоспалахування за участю надмолекулярних пероксидних структур.

Висновки. Доведено можливість пояснення наявності критичних концентраційних характеристик формування полум'я існуванням критичних умов виникнення надмолекулярних пероксидних структур шляхом моделювання. Розроблено методика пристосування пероксидної теорії горіння для розрахунку концентраційних характеристик виникнення горіння шляхом моделювання можливих надмолекулярних проміжних утворень у полум'ї. Нижню КМПП моделює перша пероксидна межа (а) зі стехіометричним коефіцієнтом утворення пероксидних структур $\beta = 2n_c + 2$; нижню детонаційну – перша пероксидна межа (б) з $\beta = 2n_c$; стехіометричну концентрацію горючого у повітрі – друга пероксидна межа як суміш варіантів з $\beta = 2n_c$ та 2 (75/25 % по об'єму); верхню детонаційну – третя пероксидна межа (б) з $\beta = 1n_c$; верхню КМПП – третя пероксидна межа (а) як суміш варіантів з $\beta = 2,5$ та $0,5n_c$ (50/50 % по об'єму); межу холодного полум'я – четверта пероксидна межа (б) як суміш варіантів з $\beta = 0,5$ та $0,5n_c$ (95/5 % по об'єму). Запропоновано вважати область вибухонебезпечних

концентрацій такою, де виникає суцільна надмолекулярна пероксидна будова, яка миттєво (кооперативно) розкладається; відповідно, поза цими межами суцільна надмолекулярна пероксидна структура 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 сполук; за холодного полум'я – суцільна пероксидна структура без задіяння усіх молекул ГР. Визначено, що структури надмолекулярних пероксидних утворень у вигляді гідро-, алкіл- або полімер-пероксидів утворюються залежно від концентрації горючої речовини та кисню у суміші. Запропоновані моделі надмолекулярних пероксидних структур дають змогу спрогнозувати критичні концентраційні характеристики виникнення полум'я алканів з $R = 0,99-1$.

Список літератури:

1. Glassman I., Yetter R.A. *Combustion*. London: Elsevier, 2014. 757 p. Doi:10.1016/C2011-0-05402-9.
2. Фурс Т., Гулай О., Шемет В. Способи підвищення детонаційної стійкості бензинів у контексті технічних вимог сьогодення. *InterConf*. 2021. №42. С. 979–986. Doi: 10.51582/interconf.19-20.02.2021.098.
3. Трегубов Д.Г. Залежність концентраційних меж поширення полум'я від енергії джерела запалювання та температури середовища. *Проблеми пожежної безпеки*. 2017. № 42. С. 180–186. URL: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/5853>.
4. Merchant S.S. et al. Understanding low-temperature first-stage ignition delay: Propane. *Comb. and Flame*. 2015. V.162(10). P. 3658–3673. Doi:10.1016/j.combustflame.2015.07.005.
5. Мулява М., Кіт О. Щодо хімізму світіння при самозайманні та окисненні етилену. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. 2009. №50. С. 294–298.
6. Goldsborough S.S. et al. Advances in rapid compression machine studies of low-and intermediate-temperature autoignition phenomena. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2017. V.63. С. 1–78. Doi:10.1016/j.pecs.2017.05.002.
7. Pan J., Shu G. et al. Interactions of flame propagation, auto-ignition and pressure wave during knocking combustion. *Combustion and Flame*. 2016. V.164. P.319–328. Doi:10.1016/j.combustflame.2015.11.030.

8. 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.

9. House J., House K. *Descriptive Inorganic Chemistry*. London: Academic Press, 2015. 440 p. Doi:10.1016/C2014-0-02460-4.

10. Carlsson P.-A. Detailed Modeling of Carbon Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry*. 2012. V. 116. P. 9063–9071. Doi:10.1021/jp300738a.

11. Brice J., Rudolph P. *Crystal Growth*. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 96 p. Doi:10.1002/14356007.a08_099.pub2.

12. 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. Doi:10.52363/2524-0226-2022-35-5.

13. 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. №334. P. 124–130. Doi:10.4028/p-3751s3.

14. 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. Doi:10.15587/1729-4061.2019.175333.

15. Nassimi A. et al. Constants of explosive limits. *Chemical Engineering Science*. 2017. №173(2). P. 384–389. Doi:10.1016/j.ces.2017.08.011.

16. Каім С.Д. Наногазодинаміка газопилових викидів у вугляних шахтах. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2012. Т.10. №3. С. 609–628.

References:

1. Glassman, I., & Yetter, R. A. (2014). *Combustion*. London: Elsevier. Doi:10.1016/C2011-0-05402-9.
2. Furs, T., Hulay, O., & Shemet, V. (2021). "Methods of the gasoline detonation resistance increasing the in the context of today's technical requirements". *InterConf*, No.42, p.p. 979–986. Doi:10.51582/interconf.19-20.02.2021.098 (in Ukr.).
3. Tregubov, D.G. (2017). "Dependence of the flammability limits on the ignition source energy and temperature". *Problemy pozharnoy bezopasnosti*, No.42, p.p. 180–186. URL: repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/5853
4. Merchant, S. S., et al. (2015). "Understanding low-temperature first-stage ignition delay: Propane". *Comb. and Flame*, Vol.162(10), p.p. 3658–3673. Doi:10.1016/j.combustflame.2015.07.005.
5. Mulyava, M., & Kit, O. (2009). "About chemistry of the luminescence by the spontaneous

combustion and oxidation of ethylene". *Visnyk Lviv univ. Ser. Chem.*, No.50, p.p. 294–298, (in Ukr.).

6. Goldsborough, S. S., et al. (2017). "Advances in rapid compression machine studies of low-and intermediate-temperature autoignition phenomena". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol.63, p.p. 1–78. Doi:10.1016/j.peccs.2017.05.002.

7. Pan, J., Shu, G., et al. (2016). "Interactions of flame propagation, auto-ignition and pressure wave during knocking combustion". *Combustion and Flame*, Vol.164, p.p. 319–328. Doi:10.1016/j.combustflame.2015.11.030.

8. Slyvka, Yu. (2014). "Template synthesis of $[Cu_4(\{C_3H_5-NHC(S)N-\}_2)Cl_2(py)_4]$ π -complex and its crystal construction". *Visnyk Lviv University. Series Chemistry.*, Vol.55(1), p.p. 115–123, (in Ukr.).

9. House, J., & House, K. (2015). *Descriptive Inorganic Chemistry*. London: Academic Press. Doi:10.1016/C2014-0-02460-4.

10. Carlsson, P.-A. (2012). "Detailed Modeling of Carbon Oxidation". *The Journal of Physical Chemistry*, Vol.116, p.p. 9063–9071. Doi:10.1021/jp300738a.

11. Brice, J., & Rudolph, P. (2007). *Crystal Growth*. Weinheim: Wiley-VCH. Doi:10.1002/14356007.a08_099.pub2.

12. Tregubov, D., Sharshanov, A., Sokolov, D., & Trehubova, F. (2022). "Forecasting the smallest super molecular formations for alkanes of normal and isomeric structure". *Problems of Emergency Situations*, No.35, p.p. 63–75. Doi:10.52363/2524-0226-2022-35-5 (in Ukr.).

13. Tregubov, D., Tarakhno, O., Deineka, V., & Trehubova, F. (2022). "Oscillation and Stepwise of Hydrocarbon Melting Temperatures as a Marker of their Cluster Structure". *Solid State Phenomena*, Vol.334, p.p. 124–130. Doi:10.4028/p-3751s3.

14. Korytchenko, K., et al. (2019). "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*, Vol.4, p.p. 26–31. Doi:10.15587/1729-4061.2019.175333.

15. Nassimi, A., et al. (2017). "Constants of explosive limits". *Chemical Engineering Science*, Vol.173(2), p.p. 384–389. Doi:10.1016/j.ces.2017.08.011.

16. Kaim, S. D. (2012). "Nano-gas dynamics of gas and dust emissions in coal mines". *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, Vol. 10, No. 3, p.p. 609–628, (in Ukr.).

© Д. Г. Трегубов, 2022.

Науково-методична стаття.

Надійшла до редакції 18.11.2022.

Прийнято до публікації 12.12.2022.