

Д. Г. Трегубов, к.т.н., доцент, докторант (ORCID 0000-0003-1821-822X)

Н. В. Мінська, д.т.н., доцент, викл. каф. (ORCID 0000-0001-8438-0618)

Є. Д. Слепужніков, к.т.н., нач. каф. (ORCID 0000-0002-5449-3512)

Ю. К. Гапон, к.т.н., доцент каф. (ORCID 0000-0003-2497-7396)

Д. Л. Соколов, к.т.н., доцент, викл. каф. (ORCID 0000-0002-7772-6577)

Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна

ФОРМУВАННЯ ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РЕЧОВИН

Досліджено механізми формування вибухових властивостей речовин на підставі прогнозування надмолекулярної будови та розроблено відповідний аналітичний показник. Впроваджено показник вибухонебезпечності K_p на підставі параметру «легкість плавлення» за еквівалентною довжиною $n_{\text{Секв}}$ найменшої надмолекулярної будови у вигляді кластеру. Проведено перевірку роботи моделі для найпростішої вибухової речовини – нітрометану та схожих на нього сполук. Показано, що за значень показника $K_p < 1$ – горючі речовини не здатні до детонації, а за $K_p > 1$ даний показник є пропорційним до швидкості детонації вибухових речовин. Встановлено, що вибухонебезпечні властивості горючих речовин певним чином пов'язані з особливостями їх надмолекулярної будови у твердому стані. Продемонстровано осциляційність різних параметрів вибухонебезпеки, які розглянуто на прикладі гомологічного ряду алканів. Пояснено, що така осциляційність є наслідком явища «парності-непарності» молекул у гомологічному ряду та свідчить про перехід у фронті полум'я горючого або первинних продуктів його окиснення у твердий стан за рахунок утворення більш масивних кластерів та наявності збільшених тисків. Запропоновано розглядати поширення дефлаграційного та детонаційного горіння як різні механізми кластеризації у фронті полум'я. Розглядається модель, що для горючих речовин за рахунок тисків у фронті полум'я може відбуватись конденсація або перекисна кластеризація схожим шляхом до їх кластеризації за фазового переходу у твердий стан за температури плавлення, що передбачає утворення надмолекулярних полімероподібних структур, яким легше сконденсуватися за збільшеного тиску у фронті полум'я. Доведено, що відмінність процесу детонації горючих сумішей від детонації вибухових сполук полягає у необхідності фазового переходу у конденсований стан у вигляді кластерів речовини або її перекисів.

Ключові слова: самоспалахування, легкість плавлення, показник вибухонебезпеки, кластер, еквівалентна довжина, швидкість детонації

1. Вступ

Вибухові процеси застосовують з користю у багатьох галузях промисловості та техніки, але вони можуть бути й небажаними наслідками необережного поводження з відповідними речовинами. Тому прогнозування та попередження таких процесів є важливою й актуальною справою. Вибухове перетворення

необхідність фазового переходу у конденсований стан у вигляді кластерів речовини або її перекісних проміжних утворень за збільшеного тиску у фронті полум'я. Дані висновки отримано на підставі аналізу зміни показників пожежної небезпеки у гомологічному ряду алканів: осциляційність, що властиво твердим речовинам внаслідок явища «парності-непарності» за утворення кластерів, зміна ширини областей вибухонебезпечних сумішей у повітрі та кисні, а також умов детонації. Так, діапазон КМПП для метану у кисні відносно повітря розширюється у 5,6 разів проти 7,2 для пропану, звуження детонаційних меж 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 пояснюємо важкими умовами переходу метану у рідкий конденсований стан, тобто надмолекулярні будови залишаються димерними. За більшого атмосферного тиску пропан має вже меншу схильність до детонації, що пояснюємо можливістю переходу у твердий конденсований стан, де метану властива будова гексамеру.

Література

1. Glassman I., Yetter R. A. Combustion. London: Elsevier, 2014. 757 p. doi: 10.1016/C2011-0-05402-9
2. Goldsborough S., Hochgreb S., Vanhove G., Wooldridge M., Curran H., Sung C.-J. 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. doi: 10.1016/j.pecs.2017.05.002
3. Sharma R. K. A violent, episodic vapour cloud explosion assessment: Deflagration-to-detonation transition. Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2020. Vol. 65. P. 104086. doi: 10.1016/j.jlp.2020.104086
4. 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. doi: 10.4028/p-3751s3
5. 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. doi: 10.1021/acsomega.8b01977
6. Каїм С. Д. Кореляційна теорія нанокрапель і нанопор. Одеса: ВМВ, 2016. 95 с. URL: <http://irbis-nbuv.gov.ua/publ/REF-0000644666>
7. Partom Y. Revisiting shock initiation modeling of homogeneous explosives. Journal of Energetic Materials. 2013. Vol. 31(2). P. 127–142. doi: 10.1080/07370652.2012.674626
8. 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
9. 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. doi:10.1002/anie.201911300

10. Gubbins K. Perturbation theories of the thermodynamics of polar and associating liquids: A historical perspective. *Fluid Phase Equilibria*. 2016. Vol. 416. P. 3–17. doi: 10.1016/j.fluid.2015.12.043
11. 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. doi:10.1016/j.fuel.2019.116349
12. Meyer R., Köhler J., Homberg A. *Explosives*. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. 442 p. ISBN: 9783527689613
13. 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 Phenomena*. 2022. Vol. 334. P. 70–76. doi: 10.4028/p-4ws8gz
14. 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. doi: 10.1016/j.pecs.2019.100804
15. 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. doi: 10.1016/j.jlp.2022.104902
16. Boot, M., Tian, M., Hensen, E., Mani Sarathy, S. Impact of fuel molecular structure on auto-ignition behavior: design rules for future high performance gasolines. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2017. Vol. 60. P. 1–25. doi: 10.1016/j.pecs.2016.12.001
17. Paraskos A. J. *Energetic Polymers: Synthesis and Applications*. Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics. 2017. Vol. 25. P. 91–134. doi: 10.1007/978-3-319-59208-4

D. Tregubov, PhD, Associate Professor, Doctoral Student
N. Minska, DSc, Associate Professor, Teacher of the Department
E. Slepuzhnikov, PhD, Head of the Department
Yu. Hapon, PhD, Associate Professor of the Department
D. Sokolov, PhD, Associate Professor, Teacher of the Department
National University of Civil Defence of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

SUBSTANCES EXPLOSIVE PROPERTIES FORMATION

Formation mechanisms of substances explosive properties based on the supramolecular structure prediction were studied and the appropriate analytical index was developed. The explosiveness index K_p was introduced based on the "melting ease" parameter, taking into account the equivalent length n_{Ceq} of the smallest supramolecular structure in the cluster form. The model performance was tested for the simplest explosive – nitromethane and similar compounds. It is shown that for values of the index $K_p < 1$, combustible substances are not capable of the detonation, and for $K_p > 1$, this index is proportional to the explosives detonation velocity.

According to the presence of the explosive properties oscillation, using the example of alkanes homologous series, a connection was established with supramolecular structure features of the substance in the solid state. It is explained that such oscillation is the phenomenon consequence of molecules "evenity-oddity" in a homologous series and indicates the transition in the flame front of a substance to a solid state. It is proposed to consider the spread of the deflagration and detonation combustion as different mechanisms of clustering in the flame front. A model is considered that for combustible substances due to the pressures in the flame front, the condensation or peroxide clustering can occur in a similar way to their clustering during the phase transition to the solid state at the melting temperature, which involves the formation of supramolecular polymer-like structures that are easier to condense under increased pressure in flame front. It has been proven that the difference between the detonation process of combustible mixtures and the detonation of explosive compounds is the need for a phase transition to a condensed state in the substance clusters form or its peroxides.

Keywords: self-ignition, melting ease, explosion hazard index, cluster, equivalent length, detonation velocity

References

1. Glassman, I., Yetter, R. A. (2014). *Combustion*. London: Elsevier. Doi:10.1016/C2011-0-05402-9
2. Goldsborough, S., Hochgreb, S., Vanhove, G., Wooldridge, M., Curran, H., Sung, C.-J. (2017). Advances in rapid compression machine studies of low-and intermediate-temperature autoignition phenomena. *Progress in Energy and Combustion Science*, 63, 1–78. doi: 10.1016/j.pecs.2017.05.002
3. Sharma, R. K. (2020). A violent, episodic vapour cloud explosion assessment: Deflagration-to-detonation transition. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 65, 104086. doi: 10.1016/j.jlp.2020.104086
4. 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*, 334, 124–130. doi: 10.4028/p-3751s3
5. Olson, A. S., Jameson, A. J., Kyasa, S. K., Evans, B. W., Dussault, P. H. (2018). Reductive Cleavage of Organic Peroxides by Iron Salts and Thiols. *ACS omega*, 3(10), 14054–14063. doi: 10.1021/acsomega.8b01977
6. Kaim, S. D. (2016). *Korelyatsiyina teoriya nanokrapel' i nanopor*. Odesa: VMV. Retrieved from: <http://irbis-nbuv.gov.ua/pub/REF-0000644666>
7. Partom, Y. (2013). Revisiting shock initiation modeling of homogeneous explosives. *Journal of Energetic Materials*, 31(2), 127–142. doi: 10.1080/07370652.2012.674626
8. Trehubov, 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*, 35, 63–75. doi: 10.52363/2524-0226-2022-35-5
9. Reichel, M., Krumm, B., Vishnevskiy, Yu., Blomeyer, S., Schwabedissen, J., Stammler, H.-G., Karaghiosoff, K. (2019). Solid-State and Gas-Phase Structures and Energetic Properties of the Dangerous Methyl and Fluoromethyl Nitrates. *Angewandte*

Chemie International Edition, 58(51), 18557–18561. doi: 10.1002/anie.201911300

10. Gubbins, K. (2016). Perturbation theories of the thermodynamics of polar and associating liquids: A historical perspective. *Fluid Phase Equilibria*, 416, 3–17. doi: 10.1016/j.fluid.2015.12.043

11. Shrestha, K., Vin, N., Herbinet, O., Seidel, L., Battin-Leclerc, F., Zeuch, T., Mauss, F. (2020). Insights into nitromethane combustion from detailed kinetic modeling – Pyrolysis experiments in jet-stirred and flow reactors. *Fuel*, 261, 116349. doi: 10.1016/j.fuel.2019.116349

12. Meyer, R., Köhler, J., Homberg, A. (2016). *Explosives*. Weinheim: Wiley-VCH. ISBN: 9783527689613

13. Hapon Yu., Tregubov D., Slepuzhnikov E., Lypovyi V. (2022). Cluster Structure Control of Coatings by Electrochemical Coprecipitation of Metals to Obtain Target Technological Properties. *Solid State Phenomena*, 334, 70–76. doi: 10.4028/p-4ws8gz

14. Oran, E. S., Chamberlain, G., Pekalski, A. (2020). Mechanisms and occurrence of detonations in vapor cloud explosions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 77, 100804. doi: 10.1016/j.pecs.2019.100804

15. Hou, Sh., Liu, Y., Wang, Zh., Jing, M., Zhang, Y., Zhang, B. (2022). The potential for deflagration to detonation transition (DDT)-Lessons from LPG tanker transportation accident. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 80, 104902. doi: 10.1016/j.jlp.2022.104902

16. Boot, M., Tian, M., Hensen, E., Mani Sarathy, S. (2017). Impact of fuel molecular structure on auto-ignition behavior: design rules for future high performance gasolines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 60, 1–25. doi: 10.1016/j.pecs.2016.12.001

17. Paraskos, A. J. (2017). *Energetic Polymers: Synthesis and Applications. Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*, 25, 91–134. doi: 10.1007/978-3-319-59208-4