

«SYSTEM» HARDWARE FOR LOCALIZATION AND LIQUIDATION OF EMERGENCY SITUATIONS AND ACCIDENTS AT GRAIN STORAGE AND PROCESSING ENTERPRISES

The article deals with the results of the development focused on the aspects of application of dynamic systems for localization and liquidation of emergency situations at a manufacturing enterprise.

Key words: emergency situation, corn industry, liquidation, localization, hardwares.

УДК 548.736:546.561:614.84

Н.М. Годованець, Б.М. Михалічко, д. хім.н., професор, О.М. Щербина к.фарм.н., доцент (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)

КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ ТА ТЕРМОХІМІЧНИЙ АНАЛІЗИ ГОРЮЧИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АНІОННОГО КОМПЛЕКСУ $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{CuCl}_3]$

Базуючись на квантово-хімічних обчисленнях розподілу зарядів на атомах та енергій хімічних зв'язків здійснено термохімічний аналіз здатності аніонного комплексу $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{CuCl}_3]$ до горіння у порівнянні з вільними молекулами піперазину в газоподібному стані

Ключові слова: Інгібітори горіння органічних амінів, солі купруму, квантова хімія, термохімічні обчислення

Вступ і постановка проблеми. Серед багатьох органічних речовин, що продукує та використовує в різних технологічних циклах українська та світова хімічна промисловість, особливої уваги заслуговують нітрогенвмісні речовини – піперазин, акрилонітрил, ацетонітрил, моноетаноламін, гексаметилендіамін, моно- й дизаміщені похідні алкінів тощо [1]. Відомо, що майже всі нітрогенвмісні органічні речовини – це в переважній більшості горючі речовини, значна частина з яких є легкозаймистими і вибухонебезпечними, а під час їх горіння часто виділяються токсичні продукти згорання [2, 3]. Тому вкрай актуальною є проблема пошуку засобів для зниження горючості цих речовин задля їх подальшої безпечної експлуатації, зберігання чи транспортування [4]. Тому пошук хімічних речовин, додавання яких до нітрогенвмісних органічних сполук знижувало б їхню горючість [5-7], є корисними при розробці заходів щодо попередження можливих аварійних ситуацій, пов'язаних з горінням.

Перспективними речовинами, здатними підвищувати пожежну безпечність нітрогенвмісних органічних речовин можуть бути солі купруму та солі інших *d*-металів. Окрім того вивчення взаємодії солей *d*-металів і, зокрема, солей купруму з нітрогенвмісними органічними речовинами має неабиякий науковий інтерес, оскільки виникнення хімічних зв'язків $\text{Cu} \leftarrow \text{N}$ внаслідок координування атомами купруму молекул амінів чи $\text{H}^+ \leftarrow \text{N}$ завдяки протонуванню амінів в момент комплексоутворення можна розглядати як один з можливих механізмів інгібування процесу горіння органічних амінів. Практична ж значимість процесів комплексоутворення зумовлена можливістю використання солей купруму та солей інших *d*-металів у справі пожежогасіння при створенні аерозольових вогнегасних сумішей зі значним інгібувальним ефектом та як компоненти порошкових засобів, здатних затримувати поширення полум'я при горінні органічних амінів [8].

В роботі [9] зазначалося, що задля вивчення процесу комплексоутворення між піперазиним – горючою речовиною та купрум(І) хлоридом – можливим інгібітором його горіння в присутності хлоридної кислоти, нами був здійснений синтез монокристалів аніонного комплексу складу $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{CuCl}_3]$ та досліджена його кристалічна будова методом рентгеноструктурного аналізу.

Мета роботи. На основі отриманої стехіометричної та стереохімічної інформації стосовно взаємодії купрум(І) хлориду з піперазиний хлоридом вивчити горючість аніонного комплексу $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{CuCl}_3]$ [9] у порівнянні з вільними молекулами піперазину в газоподібному стані.

Метод дослідження: квантово-хімічний аналіз розподілу ефективних зарядів на атомах та енергії хімічних зв'язків в аніонному комплексі $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{CuCl}_3]$ та термохімічні обчислення горючих властивостей цього комплексу.

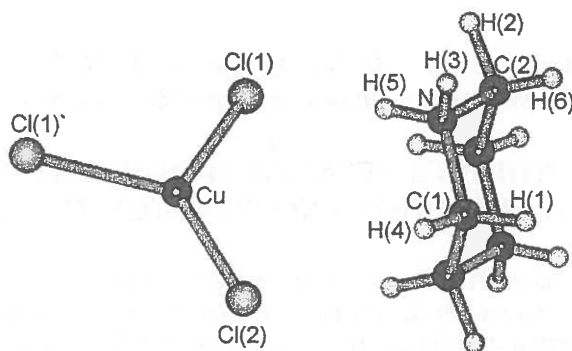


Рис. Структурні одиниці аніонного комплексу $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{CuCl}_3]$

Експериментальна частина. Квантово-хімічні обчислення здійснювали напівемпіричним методом самоузгодженого поля лінійної комбінації атомних орбіталей в молекулярні орбіталі (СУП ЛАКО – МО) в наближенні ZINDO/1 [10]. З цією метою будували одиничний фрагмент $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)^{2+}[\text{CuCl}_3]^{2-}$ (див. рис.) виходячи з відомостей про кристалічну структуру аніонного комплексу $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{CuCl}_3]$ [9]. Ефективні заряди на атомах обчислювали без оптимізації фрагменту $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)^{2+}[\text{CuCl}_3]^{2-}$. Результати обчислень подаються в табл. 1. Енергії хімічних зв'язків для одиничного фрагменту $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)^{2+}[\text{CuCl}_3]^{2-}$ та для її окремих складових фрагментів – $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)^{2+}$, $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ і для оптимізованої молекули піперазину $(\text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH})$, приведені в табл. 2. Всі обчислення виконували для моделі комплексу, який перебуває у газоподібному стані.

Результати та їх обговорення. Квантово-хімічні обчислення засвідчили, що електронна густина у вільній молекулі піперазину, яка концентрувалась на атомах нітрогену після протонування $\text{H}^+ \leftarrow \text{N}$ ефективно переноситься на атом Cu комплексного аніону, завдяки виникненню напрямленої іонної взаємодії $\text{An}^{2-} \cdots \text{Kt}^{2+}$ зумовленої появою водневих зв'язків $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}$ [9]. Так, якщо у вільній молекулі піперазину ефективний заряд (δ) на атомах нітрогену становить $-0,26$ е. о. з., а на атомах Cu вільного комплексного аніону $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ – $+0,01$ е. о. з., то у одиничному фрагменті $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)^{2+}[\text{CuCl}_3]^{2-}$ ефективний заряд на протонованому атомі N зменшується до $-0,04$ е. о. з. а на атомі Cu збільшується до $-0,03$ е.о.з. (табл. 1).

Обчислені значення енергії хімічних зв'язків для піперазину та для досліджуваного структурного фрагменту $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)^{2+}[\text{CuCl}_3]^{2-}$ аніонного комплексу $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{CuCl}_3]$ дають змогу встановити такі фізико-хімічні характеристики, як стандартна ентальпія утворення речовин в газоподібному стані і стандартна ентальпія згоряння (або теплотворна спроможність), а також робити певні висновки стосовно пожежної безпеки цих речовин [10].

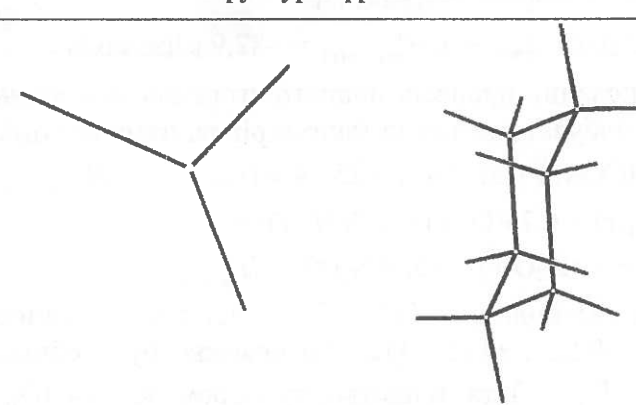
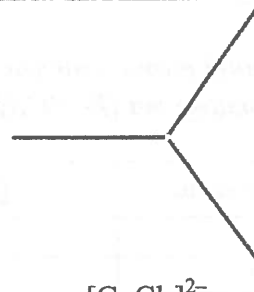
Таблиця 1

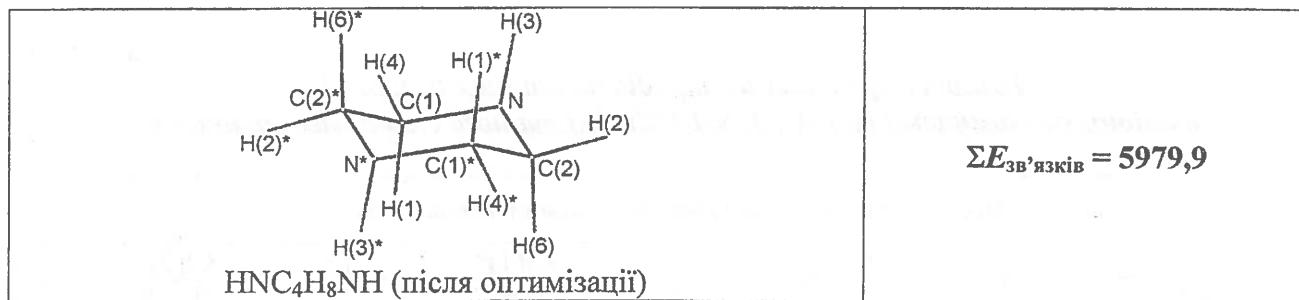
Розподіл ефективних зарядів на атомах (у е. о. з.)
в аніонному комплексі $(H_2NC_4H_8NH_2)[CuCl_3]$ та його складових частинах

Неорганічна складова комплексу (комплексний аніон)											
Cu		Cl(1)		Cl(1)*		Cl(2)					
-0,030		-0,703		-0,602		-0,638					
Органічна складова комплексу (катион піперазинію)											
N		N*		C(1)		C(1)*		C(2)		C(2)*	
-0,041		-0,033		+0,017		+0,016		+0,010		+0,024	
H(3)	H(5)	H(3)*	H(5)*	H(1)	H(4)	H(1)*	H(4)*	H(2)	H(6)	H(2)*	H(6)*
+0,249	+0,293	+0,243	+0,218	+0,088	+0,161	+0,148	+0,104	+0,127	+0,094	+0,105	+0,150
Незалежний комплексний аніон $[CuCl_3]^{2-}$											
Cu		Cl(1)		Cl(1)*		Cl(2)					
-0,009		-0,678		-0,678		-0,635					
Молекула піперазину (після оптимізації)											
N		N*		C(1)		C(1)*		C(2)		C(2)*	
-0,260		-0,260		+0,038		+0,038		+0,038		+0,038	
H(3)	H(3)*	H(1)	H(4)	H(1)*	H(4)*	H(2)	H(6)	H(2)*	H(6)*		
+0,122	+0,122	+0,018	+0,013	+0,018	+0,013	+0,013	+0,018	+0,013	+0,018		

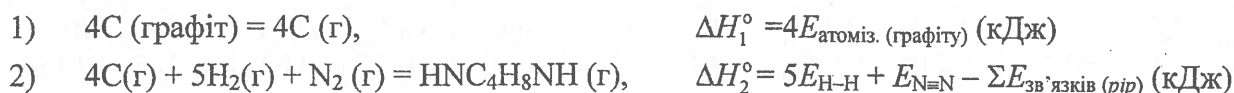
Таблиця 2

Енергії хімічних зв'язків в аніонному комплексі
 $(H_2NC_4H_8NH_2)[CuCl_3]$ та його складових частинах

Структурні фрагменти	Енергія хімічних зв'язків, кДж/моль
 <p>$(H_2NC_4H_8NH_2)^{2+}[CuCl_3]^{2-}$</p>	$\Sigma E_{зв'язків} = 7116,4$
 <p>$[CuCl_3]^{2-}$</p>	$\Sigma E_{зв'язків} = 701,0$



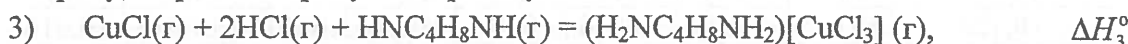
За законом Гесса процес утворення піперазину (*pip*) в стандартних умовах виходячи із графіту, молекулярних водню та азоту можна розглядати як такий, що відбувається у дві стадії:



Зважаючи на відомі значення $E_{\text{атоміз. (графіту)}}$, $E_{\text{H-H}}$, $E_{\text{N=N}}$ та обчислені значення $\Sigma E_{зв'язків}(\text{pip})$, які відповідно дорівнюють (у кДж/моль) 718, 435,8, 945,1 [11] та 5979,9, матимемо $\Delta H_{\text{утв. pip(г)}}^\circ$ в газоподібному стані

$$\Delta H_{\text{утв. pip(г)}}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = (4E_{\text{атоміз. (графіту)}} + 5E_{\text{H-H}} + E_{\text{N=N}}) - \Sigma E_{зв'язків}(\text{pip}) = +16,2 \text{ кДж/моль}$$

Тепер обчислимо стандартну ентальпію реакції утворення комплексної сполуки $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{CuCl}_3]$ (*KC*) в газоподібному стані, виходячи із газоподібних купрум(І) хлориду, гідрогенхлориду і піперазину:



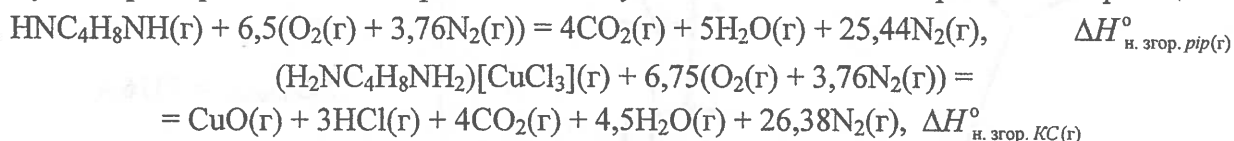
Оскільки [12] $E_{(\text{Cu-Cl})}$ для циклічного фрагменту $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3]$, що існує у газоподібному стані становить 229,4 кДж/моль, $E_{(\text{H-Cl})} = 427,0$ кДж/моль, а $\Sigma E_{зв'язків}(\text{KC}) = 7116,4$ кДж/моль, то

$$\Delta H_3^\circ = (E_{(\text{Cu-Cl})} + 2E_{(\text{H-Cl})} + \Sigma E_{зв'язків}(\text{pip})) - \Sigma E_{зв'язків}(\text{KC}) = -53,1 \text{ кДж}$$

Якщо скористатися відомими значеннями $\Delta H_{\text{утв. CuCl(г)}}^\circ$ і $\Delta H_{\text{утв. HCl(г)}}^\circ$, які відповідно дорівнюють +133,8 кДж/моль і -92,2 кДж/моль [12], то обчислимо $\Delta H_{\text{утв. KC(г)}}^\circ$:

$$\Delta H_{\text{утв. KC(г)}}^\circ = \Delta H_3^\circ + \Delta H_{\text{утв. CuCl(г)}}^\circ + 2\Delta H_{\text{утв. HCl(г)}}^\circ + \Delta H_{\text{утв. pip(г)}}^\circ = -87,9 \text{ кДж/моль}$$

Тепер виконаємо термохімічні обчислення процесів повного згоряння піперазину та *KC* у повітрі, перебіг яких найвірогідніше відбуватиметься за такими рівняннями реакцій:



Оскільки стандартні ентальпії утворення газоподібних CO_2 , H_2O , HCl і CuO відповідно дорівнюють (у кДж/моль) -393,1, -241,6, -92,2 і +146,3 [12], то неважко буде обчислити нижчу стандартну ентальпію згоряння ($\Delta H_{\text{н. згор.}}^\circ$) та теплотворну спроможність ($Q_{\text{н. згор.}}$) піперазину і *KC*. Результати обчислень наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Результати обчислення нижчої стандартної ентальпії згоряння і теплотворної спроможності газоподібних піперазину та $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{CuCl}_3]$

Речовина	$\Delta H_{\text{н. згор.}}^\circ$, кДж/моль	$Q_{\text{н. згор.}}$, кДж/кг
HNC ₄ H ₈ NH(г)	-2796,6	+33286,7
(H ₂ NC ₄ H ₈ NH ₂)[CuCl ₃](г)	-2702,0	+10472,9

Як засвідчують наведені в табл. 3 результати, теплотворна спроможність аніонного комплексу $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{CuCl}_3](\text{r})$ стосовно вільних молекул $\text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH}(\text{r})$ знижується більш ніж утричі. Насправді ж це відношення буде ще суттєвішим, оскільки в приведених обчисленнях не враховувалась енергія, що витрачається на фазовий перехід



Проте ми можемо це кількісно оцінити, якщо врахуємо те, що перетворення 1 кг кристалічної солі CuCl в газоподібний стан супроводжується витратами теплової енергії у 2707 кДж [12]. Тому теплотворну спроможність кристалічної комплексної сполуки можна виразити значенням у ≈ 7000 кДж/кг, а речовини з цим значенням теплотворної спроможності вважаються практично негорючими.

Висновок. Процеси комплексоутворення між горючою нітрогенвмісною органічною речовиною (піперазином) та негорючою сіллю d -металу (купрум(I) хлоридом) можна з успіхом використовувати для підвищення пожежної безпеки хімічних виробництв, а саме, солі купруму та солі інших d -металів на практиці можуть бути використаними у порошкових засобах пожежогасіння як додатковий компонент, що здатний затримувати поширення полум'я при горінні органічних амінів чи нітрילів, для інгібування процесів горіння нітрогенвмісних речовин, як антипірени тощо.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Темкин О.Н. Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология. / Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. —М. : Химия, 1991. —416 с.
2. Демидов П. Г. Горение и свойства горючих веществ / Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. —М. : Химия, 1981. —272 с.
3. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: [справочник / под ред.: А.Н. Баратова, А.Я. Корольченко]. — М. : Химия, 1990. — Ч. 1, — 496 с; 1990. — Ч. 2, — 388 с.
4. Постанова КМУ № 508 від 26.07.1994 р. „Про заходи щодо виконання Закону України „Про пожежну безпеку”.
5. Ксандопуло Г.И. Влияние комплексных соединений олова, сурьмы и меди с аминами на горючесть эпоксидных смол / Г.И. Ксандопуло, С.П. Чувашева, К.М. Гибов // материалы совещ. [“Механизм ингибирования цепных газовых реакций”]. — Алма-Ата — 1971. — С. 229-235.
6. Годованець Н.М. Пошук інгібіторів горіння органічних амінів на основі комплексних сполук Cu(I) . Синтез та кристалічна структура σ -комплексу купрум(I) хлориду з 2-амінопіридином складу $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]$ / Н. М. Годованець, Ю. В. Межеріцька, Б. М. Михалічко, О. М. Щербина, Ю. І. Сливка // Пожежна безпека. — 2008. — № 12. — С. 55-60.
7. Годованець Н.М. Квантово-хімічне обчислення теплотворної спроможності купрум(I) хлоридного комплексу з 2-амінопіридином складу $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]$ / Н.М. Годованець, Б.М. Михалічко, О.М. Щербина // Пожежна безпека. —2008. —№ 13. —С. 108-112.
8. Комплексоутворення в системі купрум(I) хлорид – N-вмісний органічний ліганд як ефективний чинник інгібування процесу горіння органічних амінів / Годованець Н.М., Межеріцька Ю.В., Михалічко Б.М., Баланюк В.М., Щербина О.М., Винявська Г.Ф. // матеріали Дванадцятій наук. конф. [„Львівські хімічні читання -2009”]. — Львів. — 2009. — С. Д18.
9. Годованець Н.М. Утворення комплексу $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{CuCl}_3]$ в системі CuCl –піперазин– HCl як ефективний чинник інгібування горіння органічних амінів / Н.М. Годованець, Б.М. Михалічко, О. М. Щербина // Пожежна безпека. — 2009. — № 14. — С.84-91.
10. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения: ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ.
11. Хигаси К. Квантовая органическая химия / К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум. — М. : Мир, 1967. — 379 с.
12. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика / М.Х. Карапетьянц — М. : Химия, 1975. — 584 с.

Н.М. Годованец, Б.М. Мыхаличко, д.х.н., проф., О.Н. Щербына к.фарм.н., доц.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗЫ ГОРЮЧИХ СВОЙСТВ АНИОННОГО КОМПЛЕКСА $(H_2NC_4H_8NH_2)[CuCl_3]$

Основываясь на квантово-химических расчетах распределения зарядов на атомах и энергий химических связей осуществлен термохимический анализ способности анионного комплекса $(H_2NC_4H_8NH_2)[CuCl_3]$ к горению в сравнении со свободными молекулами пиперазина в газообразном состоянии

Ключевые слова: Ингибиторы горения органических аминов, соли меди, квантовая химия, термохимические расчеты

N.M. Godovanets, B.M. Mykhalichko, Doctor of Science (Chemistry), Professor, O.M. Shcherbyna, Candidate of Science (Pharmacy), Docent

QUANTUM-CHEMICAL AND THERMOCHEMICAL ANALYSIS OF THE BURN PROPERTIS OF $(H_2NC_4H_8NH_2)[CuCl_3]$ ANIONIC COMPLEX

The article deals with the thermochemical analys of the $(H_2NC_4H_8NH_2)[CuCl_3]$ anionic complex' capacity to burn basing on a quantum-chemical calculation of atomic change distribution and an energy of chemical bonds with free molecules of a piperazine in a gaseous state.

Key words: inhibitors of organic amines burning, copper salt, quantum chemistry, thermochemical calculation.

УДК 614.842.86

Б.В. Болібрux к.т.н., В.В. Кошеленко к.т.н., Б.В. Штайн (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕПЛОВИХ ПРОЦЕСІВ У БАГАТОШАРОВОМУ ПАКЕТІ ТЕПЛОЗАХИСНОГО ОДЯГУ ПОЖЕЖНИКІВ

Дана стаття присвячена дослідженню розповсюдження елементів належної математичної моделі захисного одягу і аналізу взаємозв'язків між товщиною пакетів спеціального матеріалу δ к і фізичними описами теплових процесів в ній.

Ключові слова: захисний одяг пожежника, термодеструкція, теплообмін, ризик.

Постановка проблеми. Під час гасіння пожеж та проведення пожежно-рятувальних робіт, пожежники зазнають дію небезпечних та шкідливих факторів (підвищена температура, теплове випромінювання, полум'я, вода та поверхнево активні речовини тощо), тому забезпечення безпеки їх праці має важливе значення в діяльності пожежно-рятувальної служби (ПРС).

Для запобігання травмування та шкоди здоров'ю особового складу підрозділів ПРС під час ліквідації наслідків надзвичайної ситуації техногенного та природного характеру застосовуються засоби індивідуального захисту. Одним з основних таких засобів є захисний одяг пожежника (ЗОП).

Аналіз останніх досліджень. Враховуючи специфіку умов експлуатації під час ліквідації пожеж, до ЗОП висувають жорсткі вимоги. Ці вимоги умовно стосуються конструктивного виконання та матеріалів, з якого цей одяг виготовлено [1].