

УДК 614.833.4

ПЕРОКСИДНО-КЛАСТЕРНИЙ МЕХАНІЗМ ІНІЦІЮВАННЯ САМОСПАЛАХУВАННЯ

<https://doi.org/10.33269/nvcz.2023.1.4-17>

Трегубов Д. Г., ORCID iD 0000-0003-1821-822X

E-mail: cxxttregubov1970@nuczu.edu.ua

Національний університет цивільного захисту України, Україна

ІНФОРМАЦІЯ ПРО СТАТТЮ

Надійшла до редакції:

06.12.2022

Пройшла рецензування:

20.02.2023

КЛЮЧОВІ СЛОВА:

самоспалахування, пероксидна теорія, окиснення, пероксидний кластер, еквівалентна довжина, температура самоспалахування.

АНОТАЦІЯ

Розглянуто вплив пероксидної природи ініціювання самоспалахування на стадійність цього процесу та необхідні зміни у методиці розрахункового прогнозування температури самоспалахування. Дослідження побудовано на припущенні, що першим елементарним актом, який призводить до самоспалахування, є утворення надмолекулярної структури як кластера пероксидного типу. Метою роботи є проведення моделювання найменшої надмолекулярної пероксидної будови вуглеводнів, яка виникає на першому етапі самоспалахування, для уточнення пероксидного механізму розвитку цього виду виникнення горіння та підвищення збіжності розрахункового прогнозування температури самоспалахування. Як базовий гомологічний ряд для моделювання таких структур обрано *n*-алкани. Встановлено нелінійність температур самоспалахування у зазначеному гомологічному ряду з елементами коливальності, що є ознакою існування надмолекулярних структур із неоднаковим принципом організації для різних сполук, аналогічно властивостям речовин у конденсованому стані. Для першого моменту ініціювання процесів самоспалахування визначено механізм формування взаємозв'язку між нелінійністю зміни температури самоспалахування та будовою найменших можливих кластерів пероксидного типу: формування алкілпероксидного кластера димерної будови, а для метану – додатково гекса-, для етану – тримерної будови. Розраховано усереднені еквівалентні довжини цих структур для суміші лінійних та циклічних алкілпероксидів, що модулює нелінійність зміни температури самоспалахування. Розроблено аналітичну залежність апроксимаційного характеру для опису температури самоспалахування, яка працює з коефіцієнтом кореляції $R=0,977$ та середнім відхиленням $5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Новизною роботи є передбачений кластерний механізм ініціювання самоспалахування та відповідні варіанти можливих надмолекулярних структур пероксидного типу, що дало змогу розробити нову аналітичну залежність для прогнозування температури самоспалахування на підставі значень еквівалентних довжин цих структур та стехіометричного коефіцієнта реакції горіння речовини.

Постановка проблеми. Сучасне людство використовує з різною технологічною метою багато речовин та матеріалів, значна кількість з яких певною мірою пожежо- або вибухонебезпечні. Ступінь цієї небезпеки визначають як експериментальним, так і розрахунковим шляхом. Стосовно розрахункових методик

необхідно зауважити, що для багатьох речовин вони працюють з низькою кореляцією. Найбільші труднощі у прогнозуванні параметрів пожежної небезпеки спостерігаються для речовин, які за стандартних умов залишаються у твердому стані. Це пов'язано з тим, що для таких речовин значний внесок у їх

властивості роблять міжмолекулярні зв'язки, а більшість розрахункових методик спирається на енергетичні та структурні особливості окремої молекули. Водночас навіть щодо рідин та газів можна стверджувати про існування умов, за яких вони перебувають у твердому стані, коли також виникає значний вплив на властивості міжмолекулярних зв'язків. Цей внесок певним чином зберігається й для рідкого та газоподібного станів, але на сьогодні немає методик оцінки та способів розрахункового врахування у параметрах пожежної небезпеки речовини.

Так, нелінійність залежності у гомологічному ряду внаслідок накладання декількох факторів впливу має такий параметр пожежної небезпеки горючих повітряних сумішей, як температура самоспалахування (t_{cc}). Нині немає цільної методики прогнозування цього параметра для органічних речовин різних гомологічних класів, що свідчить про відсутність чіткого фізико-хімічного розуміння відповідних процесів та базису для здійснення практичних розрахунків. Крім того, контакт горючих повітряних сумішей з нагрітими поверхнями є поширеною причиною виникнення пожеж. Отже, вдосконалення методики розрахунку t_{cc} із урахуванням механізмів виникнення горіння є актуальною задачею.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Найпростішим шляхом встановлення значень t_{cc} є визначення цього параметра у лабораторних умовах за стандартних випробувань [1]. Але дані, отримані за таких досліджень, не завжди моделюють небезпеку за контакту з реальними нагрітими поверхнями, тому й проводять повномасштабні випробування на такий контакт для значних пароповітряних хмар у стендових умовах [2].

Крім того, важливо також знати й причини різної поведінки речовин за певних умов, тобто актуальною є необхідність використання відповідних розрахункових методик, що надасть можливість прогнозувати їх пожежну небезпеку. Здебільшого у методиках

розрахунку параметрів пожежної небезпеки, у тому числі й t_{cc} , використовують формули, які не мають ні фізичного, ні хімічного сенсу та є апроксимаційними. Також є розрахункові методики, які ґрунтуються на теоріях окиснення, як стадії розвитку процесів горіння, властивостях речовини. Але вони не точні та складні для практичного використання, оскільки в них не враховуються усі параметри та їх співвідношення внаслідок неповного бачення фізико-хімічних основ певного процесу в комплексі.

Існує теоретичний підхід до таких розрахунків, заснований на можливостях математичного апарату, який описує тепловий вибух та межі ланцюгового самоспалахування [1]. У тепловій теорії розглядається процес горіння як баланс між виділенням тепла у зоні реакції та його тепловтратами у навколишній простір, у ланцюговій теорії – як баланс процесів виникнення та загибелі активних радикальних центрів за розвитку полуменевого горіння. У теорії теплового вибуху враховується дослідний факт, що самоспалахування виникає у точці, від якої горіння поширюється на всю суміш, а також неоднорідність температурного поля у системі. Така неоднорідність з максимумом температури у центрі буде існувати навіть у нагрітій системі, де не протікає екзотермічна реакція. У розширеній версії цієї теорії розв'язується задача нестационарності процесу, що пов'язано з витрачанням реагентів за період індукції під час повільних процесів окиснення (для малих t_{cc} найдовший період індукції досягає десятків секунд). Проте вказані теорії не повно описують причину ініціювання горіння в умовний «нульовий» момент. З огляду на це, а також внаслідок складності задіяного математичного апарату у практичних розрахунках використовують фрагментарні властивості речовини, на підставі яких створюють апроксимаційні залежності.

Значна кількість поширених підходів для прогнозування найменшої температури

суміші, за якої самоприскорюється реакція окиснення, заснована на визначенні середньої довжини каркасного ланцюга $l_{\text{сер}}$ або еквівалентної довжини $l_{\text{екв}}$ молекули із урахуванням внесків функціональних груп [1]. За значенням цієї довжини користуються таблицями або апроксимаційними формулами, побудованими на систематизації зазначеної залежності для алканів. Точність прогнозування t_{cc} залежить від точності визначення довжини молекули. Використовують також прямий перерахунок t_{cc} алканів на сполуки інших гомологічних класів з аналогічним алкіл-радикалом, проте така апроксимація призводить до значних похибок.

Науковці здійснюють спроби систематизувати внесок різних функціональних груп у формування схильності речовини до самоспалахування [3], але вони призводять лише до часткових успіхів та потребують залучання індивідуальних коефіцієнтів. Для широкої номенклатури речовин застосовують загальний підхід Марреро-Гані, який придатний і для прогнозування t_{cc} [4]. Цей метод передбачає врахування інкрементів функціональних груп з послідовними рівнями уточнення: 1) сполуки нормальної будови; 2) сполуки ізомерної будови; 3) сполуки гетеро- та ациклічної будови. Також застосовують розрахунки на підставі полінома, який враховує не лише кількість атомів карбону та функціональних груп, а й гідрогену з досягненням задовільної збіжності розрахунку [5]. Але усі означені методики не враховують механізмів ініціювання горіння, які можуть спостерігатися під час самоспалахування. Незалежна перевірка цих та інших методик розрахунку на прикладі масиву з 875 органічних сполук показала R^2 не більше ніж 0,83 із середнім відхиленням 37,8 °C [6].

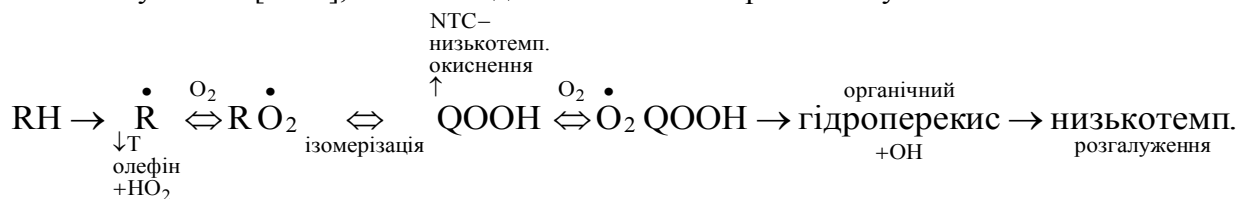
Раніше ми вдосконалили стандартну методику прогнозування t_{cc} , у тому числі для сумішей різних горючих речовин [1; 7]. Встановлено нові залежності для розрахунку $l_{\text{сер}}$ та t_{cc} на підставі врахування мезомерного та індукційного ефектів

перерозподілу електронної щільності за довжиною молекули та внаслідок наявності певних функціональних груп. Отримано підвищення коефіцієнтів кореляції з довідковими даними для різних алкан-похідних. Проте цей підхід залишається апроксимаційним та потребує індивідуальних коефіцієнтів для різних гомологічних класів. У роботі також виявлено наявність від'ємного або позитивного відхилення t_{cc} для сумішей горючих рідин щодо t_{cc} компонентів. Таке явище спостерігається для характерних температур, наприклад для температури плавлення ($t_{\text{пл}}$) азеотропних сумішей, які за допомогою міжмолекулярних зв'язків утворюють кластер нестандартно більшого або меншого розміру. Цей факт передбачає утворення і у полум'ї надмолекулярних структур за принципом конденсованого стану речовини.

Для тестування особливостей надмолекулярної будови запропоновано враховувати особливості зміни у гомологічних рядах температур кипіння ($t_{\text{кип}}$), $t_{\text{пл}}$, а також t_{cc} [8]; встановлено наявність кореляції $t_{\text{кип}}$ і $t_{\text{пл}}$ з t_{cc} в межах $R=0,82-0,9$. На підставі аналізу ряду $t_{\text{пл}}$ в гомологічному ряду алканів виявлено осциляційність значень та деякі інші аномалії, що пояснено чергуванням принципу кластеризації для «парних» та «непарних» молекул. Залежність для t_{cc} теж має відхилення від простої логічної послідовності. Викладене вище дає підстави поширити досліджені механізми кластеризації твердих речовин і на процеси у полум'ї.

Крім теплової та ланцюгової теорій горіння, існує пероксидна теорія окиснення, яка описує й проміжний етап у процесах горіння [1]. Спектральний аналіз полуменевого горіння фіксує відповідні сполуки у полум'ї. Але, ймовірно, більш інтенсивний пік буде не стільки у сполуки, що утворюється у більшій кількості, скільки у сполуки, яка існує більш тривалий період. Зазначають, що пероксиди утворюються як на початкових стадіях горіння, в тому числі й

самоспалахування [9–10], так і під час



Для алканів констатовано існування середньої області температур нагрітої стінки з негативним температурним коефіцієнтом (NTC) для t_{cc} , коли збільшення температури стінки збільшує час індукції перед виникненням горіння, що формує три температурні області з різними механізмами ініціювання горіння. Водночас без пояснень вказують на можливість ініціювання більшої швидкості детонації низькотемпературним окисненням. Також винайдено, що у детонаційній хвилі є поперечні ударні хвилі та зони недопалу як коміркової структури навіть для сумішей з малим стехіометричним коефіцієнтом β . Можна прийняти, що початком більшості реакцій є утворення кластера базової речовини з реагентом, надалі більш слабкий зв'язок руйнується й атом вихідної речовини остаточно заміщується.

Оскільки найменший кластер є основою властивостей речовини [8], можна розглянути його роль у процесах окиснення. За ланцюговою теорією процес окиснення вуглеводнів у полум'ї відбувається через стадію утворення гідропероксидів [1], які швидко розкладаються за зв'язком O–O: $\text{ROOH} \rightarrow \text{RO} \cdot + \text{OH} \cdot$ з можливим утворенням альдегідів як проміжних сполук. Для метану можлива лише лінійна схема з більш імовірним утворенням не гідро-ROOH, а алкілпероксиду R_1OOR_2 , для пропану можливо ще й приєднання паралельної до молекули пероксидної групи. Можна розглядати модель утворення алкілпероксиду з димеру алкану.

На сьогодні пероксидна теорія не пояснює окиснення елементоорганічних та неорганічних сполук, самоприскорення хімічної реакції у разі самоспалахування, існування періоду індукції, а також вплив каталізаторів або інгібіторів. Усі ці явища

поширення полум'я:

досить добре пояснює ланцюгова теорія окиснення вуглеводнів, яка згадує й етап утворення пероксидів [1]. Вільно-радикальні реакції легше ініціюються, якщо суміш містить сполуки зі слабкими зв'язками: N=N, N–C, O–O, N–O. Однак можна говорити про те, що енергія цих зв'язків наближається до енергії міжмолекулярної взаємодії, що може сприяти утворенню кластерів з їх подальшим розкладанням у місці слабких зв'язків. Енергія дисоціації пероксидного зв'язку –O–O– становить у середньому $200 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Таким чином, нерозв'язаною частиною проблеми розрахункового прогнозування t_{cc} є врахування фізико-хімічних механізмів для початкових стадій у горючій повітряній суміші під час ініціювання самоспалахування, що пов'язані з утворенням пероксидних надмолекулярних структур. Моделювання цих структур дасть змогу поглибити знання про процеси, що супроводжують самоспалахування, та уточнити методику розрахунку $l_{\text{сер}}$ та t_{cc} .

Формулювання цілей дослідження.

Метою цієї роботи є моделювання найменшої надмолекулярної пероксидної будови вуглеводнів, яка виникає на першому етапі самоспалахування, для уточнення пероксидного механізму розвитку зазначеного виду виникнення горіння та підвищення збіжності розрахункового прогнозування температури самоспалахування.

Для досягнення поставленої мети передбачено розв'язання таких завдань:

- встановити взаємозв'язок між нелінійністю зміни температури самоспалахування у рядах алканів з будовою найменших можливих кластерів пероксидного типу;

- розробити аналітичну залежність для опису температури самоспалахування на підставі отриманих відомостей щодо надмолекулярної будови алканів під час виникнення горіння.

Методи дослідження. У методиці теоретичного дослідження передбачено послідовний аналіз певних ефектів, що можуть впливати на формування різних характерних температур речовини. Розглянуто можливості врахування процесів реорганізації молекулярної будови речовини у надмолекулярну на прикладі гомологічного ряду алканів, щодо якого усі інші класи органічних сполук є похідними. Для цього проведено аналітичне співвіднесення характерних температур вуглеводнів для виявлення наявності або відсутності періодичності надмолекулярної будови речовини у різних агрегатних станах та під час виникнення горіння. Розглянуто можливість прогнозування особливостей зміни характерних температур у гомологічному ряду за значенням еквівалентної довжини найменшої надмолекулярної структури як димеру або кластерів з більшим координаційним числом. Вказана методика стала розвитком стандартної для визначення t_{cc} та базується на встановленні значення середньої довжини одиничної молекули $l_{сер}$ [1].

Уточнення можливих причин виникнення періодичності значень еквівалентних довжин кластерів $n_{секв}$ та t_{cc} проведено із врахуванням впливу внутрішньомолекулярних електронних ефектів, таких як виникнення валентних кутів взаємодії, індукційного та «пентанового» ефектів тощо. Їх наявність визначає місце кластеризації молекул за довжиною карбонового ланцюга. Застосування такої методики мало на меті перевірити гіпотезу про визначальну роль в ініціюванні процесу горіння проміжних надмолекулярних утворень як пероксидних комплексів та запропонувати можливі варіанти їх структури. Для розрахунку довжини надмолекулярних утворень взято суттєву відмінність від стандартної методики для $l_{сер}$ [1]: довжина кластера

здебільшого визначається за найбільш довгим ланцюгом між кінцевими групами крайніх мономерів кластера, а наявність та довжина бокових ланцюгів за цих умов не враховується, як і за раніше розробленою методикою для прогнозування $t_{пл}$ вуглеводнів [8]. У разі циклічного кластера враховується найбільша довжина між найбільш віддаленими ланками такого циклу. За потреби врахування суміші кластерів різної будови враховується їх середня довжина. У довжині пероксидного кластера пероксидна група, яка входить у склад визначеного найбільш довгого ланцюга, враховується як «1».

Передбачається отримати одну аналітичну залежність замість двох за стандартною методикою [1], яка опише взаємозв'язок між довжиною кластера та t_{cc} н-алканів з доброю кореляцією. На формування t_{cc} , крім $n_{секв}$, впливає потреба у кисні для горіння, що показує стехіометричний коефіцієнт реакції горіння β для мономолекулярного стану. Цей параметр також надає індикацію дифузійних ускладнень в ідеальній горючій суміші. Обидва ці параметри, $n_{секв}$ та β , мають обернено пропорційний взаємозв'язок з t_{cc} , що закладено у побудову апроксимаційної залежності. Валідність запропонованих апроксимаційних рішень встановлювалась за позитивною динамікою середнього абсолютного відхилення та коефіцієнта кореляції відповідно до функціональних можливостей програми Excel. Похибки розробленої методики розрахунку t_{cc} , крім самої апроксимаційної залежності, можуть визначатися помилками встановлення довжин кластерів та їх співвідношення у суміші.

Виклад основного матеріалу дослідження. Для розкриття поняття «виникнення горіння» потрібно розглядати усі складові цього процесу: утворення горючої повітряної хмари шляхом випаровування, процеси розкладання, дифузії; розігрів цієї системи до певної критичної температури із врахуванням передавання та поглинання тепла; достатність енергії джерела запалювання

для цього; процес поширення горіння як повторюване виникнення горіння. Якщо розвивати пероксидну теорію окиснення для процесів горіння, яка передбачає утворення на початковому етапі нестійких пероксидних сполук, то можна запропонувати існування швидкоплинної стадії виникнення надмолекулярних структур пероксидного типу.

Властивості речовини у твердому стані певним чином співвідносяться з процесами полуменевого горіння тієї ж самої речовини у газоподібному стані, що є індикатором впливу міжмолекулярних зв'язків. Зазначено що, $t_{пл}$ або $t_{кип}$ формуються наявністю найменшого кластера [8]. За умов самоспалахування кластери різної будови у процесах окиснення будуть більш рівноправними, тому визначальними стають усереднені властивості суміші. Так, за $t_{пл}$ середня довжина кластера визначає його рухомість під час утворення рідкого стану, а за t_{cc} – здатність до утворення різних геометричних надмолекулярних пероксидних структур з різною компактністю, що встановлює різний ступінь дифузійних ускладнень під час хімічної реакції. Якщо проаналізувати співвідношення характерних температур алканів ($t_{кип}$, $t_{пл}$, t_{cc} та температури спалаху $t_{сп}$ [11]), то можна побачити, що найбільш близький характер до t_{cc} має зміна $t_{пл}$, але із дзеркальним виглядом залежності, рис. 1.

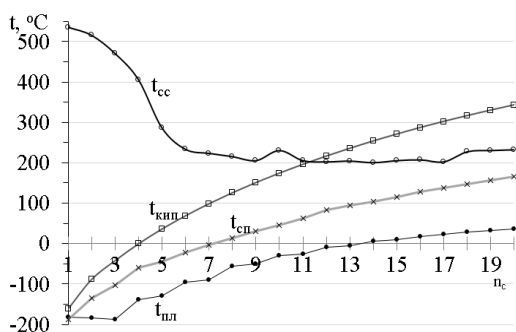


Рисунок 1 – Характерні температури н-алканів
Джерело: узагальнено автором

Відмінностями $t_{пл}$ від t_{cc} є негативний температурний ефект для $t_{пл}$ метану й етану, а також стабілізація t_{cc} з тенденцією до негативного температурного ефекту для алканів, починаючи з ундекану. Тобто на залежності t_{cc} від довжини карбонового

ланцюга алканів n_c є три ділянки, тому стандартна апроксимація використовує дві формули (перша ділянка маленька). Водночас помітно, що починаючи з ундекану $t_{кип}$ досягає t_{cc} і надалі стає більшою. Це означає, що температури поверхні рідини достатньо для її запалювання, але над поверхнею за таких умов концентрація пари досягає 100%; змішування ж з повітрям до вибухонебезпечних концентрацій охолоджує суміш, тому її температура виявляється вже недостатньою для ініціювання самоспалахування. Але означений ефект буде подовжувати час індукції та збільшувати втрату реагентів. Стабілізацію значень t_{cc} у гомологічному ряду формально пов'язують зі збільшенням молярної маси [1], але ця залежність має бути лінійною. Функцією молярної маси можна вважати стехіометричний коефіцієнт реакції горіння, який вже має нелінійність; так, на відрізок від метану до декану він зменшується у дев'ять разів, а від декану до ейкозану – в 1,9 раза. Спроби апроксимувати t_{cc} на підставі значень характерних температур та стехіометричного коефіцієнта дали $R = 0,83-0,92$.

Осциляційність $t_{пл}$ свідчить про утворення найменшої надмолекулярної будови н-алканів переважно як димерів з періодичною зміною структури для «парних» та «непарних» молекул за кількістю атомів карбону та аномалією для метану та етану. Для $t_{сп}$ та $t_{кип}$ такої аномалії вже немає, але для $t_{сп}$ залишається незначна пульсація значень, а для $t_{кип}$ графік вже повністю плавний. Означене свідчить, що за $t_{сп}$ ще зберігається димерна будова, а $t_{кип}$ можна вважати температурою руйнування димерів з випаровуванням мономолекулярної речовини (для деяких кисневмісних рідин відомо випаровування у вигляді димерів). Також, привертає увагу те, що $t_{сп}$ метану є меншою, ніж його $t_{пл}$. Таке явище спостерігається для речовин з молекулами циклічної гексабудови (гексан, бензен), що підтверджує запропоновану раніше найменшу надмолекулярну

структуру метану у твердому стані у вигляді гексамеру [8].

Взаємозв'язок t_{ce} з параметрами конденсованого стану речовини можна пояснити тим, що першою стадією окиснення речовини у газоподібному стані є утворення пероксидних сполук, які здатні формувати полімероподібні структури, що відбувається за спорідненими механізмами до організації надмолекулярної будови твердих речовин. Пероксидний механізм самоспалахування розглядають як основний на прикладі окиснення алканів за незначних температур нагрітих поверхонь [9]. Крім того, під час самовільного процесу виникнення горіння скупчень вугілля після адсорбції кисню повітря відбувається його хемосорбція з утворенням пероксидних комплексів [1]. З цим процесом можна пов'язати вибухоподібні викиди метану з пласту вугілля, який нещодавно розкрито. Існує модель емісії молекул метану у нанопорах вугілля [12], але з погляду пероксидної теорії можна розглянути наявність у момент розкриття пласта більш інтенсивних процесів адсорбції та хемосорбції. Саме утворення пероксидних комплексів може перерости у миттєвий кооперативний процес, схожий на процеси у швидкому фронті полум'я, оскільки кластеризація супроводжується виділенням тепла (як під час адсорбції кисню мікропорами вугілля [1]).

Існує теорія, що у фронті полум'я через наявні тиски утворюється нанопориста квазірідина з протіканням у нанопорах ударно-іонізаційних процесів, що й активує ланцюгові реакції [12]. Але цю модель лише умовно можна застосувати для нижньої та верхньої концентраційних меж поширення полум'я (КМПП), коли фронт полум'я пересувається з нормальною швидкістю, яка для більшості речовин становить до 1 м/с, та для самоспалахування горючої повітряної суміші від гарячої стінки, оскільки підготовчі процеси до виникнення горіння відбуваються у кожній точці суміші окремо. Тоді необхідно прийняти, що під час руху у фронті

полум'я досягається тиск, достатній для можливості конденсації або горючого у плівку з подальшою пероксидною кластеризацією, або вже пероксидного кластера внаслідок більшої молярної маси, що має різні швидкості процесів. З огляду на це виникає або дефлаграційний, або детонаційний механізм поширення горіння. Плівка у фронті полум'я як цільна непроникна система може допомагати створювати тиск перед ним. Також відзначають [12], що у фронті полум'я утворюються аморфні та наноалмазні структури, що може свідчити про наявність алкілпероксидів $R_1-C-O-O-C-R_2$, тобто утворюється не $2CO$, а $C+CO_2$. Схожий механізм можна запропонувати для утворення сажі, а також для викиду метану після розкриття вугільного пласта, але вже з вивільненням не атому карбону, а молекули метану. Тоді й утворення алмазів у кімберлітових трубках за витискання магми через точку різкого звуження можна розглядати за пероксидним механізмом.

Для умов самоспалахування можна зазначити, що у підготовленій до запалювання суміші фронт полум'я поширюється зі швидкістю більшою, ніж може забезпечити розширення гарячих продуктів горіння або процес теплопровідності. Отже, йдеться про те, що у перший момент самоспалахування немає руху газів, а є лише швидке проростання фронту полум'я у майже запалену підготовлену суміш. Якщо тисків для утворення квазірідини не створюється, виникнення горіння через самоспалахування можна пояснити з погляду механізму утворення суцільних пероксидних структур у всьому об'ємі прогрітої горючої суміші, тоді як для швидкого фронту полум'я можна розглядати модель формування нанопористої плівки квазірідини моно- або бімолекулярної товщини. Тоді у разі виникнення самоспалахування можна стверджувати про налаштування об'ємно-сітчастої надмолекулярної структури.

Якщо пероксидна кластеризація відбувається на всій поверхні (у мікропорах вугілля або сконденсованої плівки горючого у стиснутому фронті полум'я), тобто гетерогенно як кооперативний процес, то це може відбуватися як вибухове перетворення. За самоспалахування або у холодному полум'ї пероксидна кластеризація відбувається в об'ємі. Для такого процесу можна запропонувати або гомогенне утворення пероксидних комплексів, або все ж таки гетерогенний процес їх конденсації у нанопористу полімероподібну структуру. Тоді t_{cc} – це температура ініціювання суцільного кооперативного процесу. Водночас можуть виникати первинні пероксидні структури різного типу (лінійні або циклічні). Так, ізомерний алкан з одним розгалуженням буде формувати три варіанти пероксидних структур з різною загальною довжиною. З огляду на це стандартна методика прогнозування t_{cc} , на підставі визначення середньої довжини молекули опосередковано враховує будову пероксидного кластера.

Вирішення питання про різні механізми горіння за різних концентрацій або швидкостей фронту полум'я з погляду теорії, що надається, полягає у тому – що раніше відбудеться: утворення пероксидних надмолекулярних структур чи перехід газоподібної горючої речовини у надмолекулярний стан квазірідини або квазітвердої речовини. В останньому випадку плівка цього утворення буде гетерогенно контактувати з повітрям, де, умовно, кожне п'яте місце зайнято молекулою кисню, а густина газоподібного стану ще й на три порядки менша. Незначно збагачені суміші (відносно стехіометричної концентрації) горять шляхом утворення менш вимогливих до приєднання кисню пероксидних структур, тому цей процес відбувається більш швидко. Існування КМПП з погляду пероксидної теорії окиснення можна пояснити тим, що за менших концентрацій, ніж нижня КМПП, та більших, ніж верхня КМПП, пероксидні структури не можуть

«проростати» у холодну суміш унаслідок критичної нестачі одного з компонентів, тобто безперервна пероксидна структура не може утворитись. Теж саме можна сказати про температури менші за t_{cc} , але тепер вже температури не вистачає, щоб забезпечити хоча б критичну інтенсивність утворення пероксидних структур. Особливості зміни t_{cc} у гомологічному ряду можна пояснити з погляду можливості утворення пероксидних структур. Відзначають, що холодне полум'я парафінових та інших вуглеводнів має спектр світіння збудженого формальдегіду (карбонільна група розташована наприкінці карбонового ланцюга). Для метану й етану немає альтернативи початку реакції, крім як за місцем кінцевих груп, що відрізняє їх від інших алканів. Починаючи з пропану виникає карбон внутрішнього ланцюга і можливість приєднання пероксидної групи паралельно ланцюгу з подальшим розкладанням утвореного комплексу та доокисненням більш довгого радикала вже за принципом етану. Кінцеві групи $-CH_3$ створюють перерозподіл електронної щільності всередину ланцюга як індукційного ефекту, дія якого, як затухаючого процесу, стає непомітною на п'ятому карбоні. Тоді всередині довгого ланцюга виникає місце більш схильне до утворення пероксидного комплексу. Створюється принцип ланцюгового половинного поділу залишків-радикалів молекули. Але слід зауважити, що з певної довжини карбонового ланцюга він починає глобулізуватися, тоді надалі ефективна довжина довгих молекул для початку цього механізму пероксидної кластеризації буде залишатися постійною, що й проявляється у стабілізації значень t_{cc} .

Самоспалахування (тепловий вибух) речовини, як і вибух вибухової речовини, повинно мати у момент виникнення кооперативний процес суцільної кластеризації з утворенням проміжного стану нової форми речовини, яка надалі розкладається з ініціюванням ланцюгових процесів аж до формування продуктів горіння. Ефект ініціювання кооперативної

самоорганізації речовини можуть зумовлювати підвищення температури системи, тиск, різкий удар тощо. Для ініціювання самоспалахування потрібна певна температура суміші; у разі запалювання таким шляхом багатих та бідних сумішей необхідний додатковий нагрів. Це можна пояснити тим, що нагрів або стиснення підіймають потенційну енергію системи до рівня достатнього для «атаки» киснем «слабкого» місця саме цієї молекули та для подолання дифузійних ускладнень навіть у готовій горючій суміші. Також за умов збільшених температур значною мірою зростають внутрішньомолекулярні відстані між атомами, а за умов збільшених тисків значно зменшуються міжмолекулярні відстані.

Що ж до протікання реакції горіння, то чим більший стехіометричний коефіцієнт β (як для важких вуглеводнів), тим більше проявляються ці дифузійні ускладнення. Для багатих сумішей необхідна додаткова температура для подолання дифузійних ускладнень молекул кисню, для бідних сумішей – для подолання дифузійних ускладнень пероксидних кластерів у середовищі надлишкового повітря. За зазначеної температури протягом часу індукції утворюється певна найменша достатня кількість надмолекулярних структур, яка надалі одномоментно (кооперативно) реорганізується у пероксидну надмолекулярну будову, що миттєво розкладається з ініціюванням ланцюгових вільнорадикальних процесів. Так, термічне розкладання органічних пероксидів активніше відбувається у повітрі, ніж для чистих сполук, та починається за менших температур [13].

Вплив довжини молекули на t_{cc} можна пояснити з погляду достатності кисню на процес початку окиснення та подальшого тепловиділення. З одного боку, більш важкі та довгі молекули для утворення пероксидного димеру потребують менше кисню, але перетворення цього димеру в алкілпероксид супроводжується меншим

виділенням тепла, тому процес подальшого розвитку самоспалахування для більш важких та довгих молекул потребує вже більших температур для можливості ініціювання подальших етапів процесу окиснення.

Стандартна методика передбачає розрахунок середньої довжини $l_{сер}$ ізомерної молекули спиртів або алканів за принципом комбінаторики; ми додатково розробили методику визначення еквівалентної довжини $l_{екв}$ кетонів, альдегідів, простих та складних ефірів [1]. Вважається, що кетони та складні ефіри є у два рази коротшими, ніж довжина карбонового ланцюга n_C , що можна розглядати як кластеризацію по місцю карбонільної групи $C=O$ з відсіканням частини молекули від еквівалентної довжини кластера. Прості ефіри та альдегіди проявляють себе як більш довгі молекули відносно кількості атомів карбону. Тобто для альдегідів також можна запропонувати кластеризацію по місцю карбонільної групи з утворенням подовженого кластера. Для вибухових сполук за аналогією можна передбачити кластеризацію по місцю нітрогрупи, а саме – по зв'язку $N=O$.

Щоб спрогнозувати можливу надмолекулярну будову алканів необхідно розуміти різницю у принципах організації коротких та довгих молекул алканів. Так, в алканах існує пентанова «інтерференція», яка проявляється на кожному п'ятому карбоні (конформаційний перегин молекули) [14]. Молекули довгих вуглеводнів нормальної будови мають жорсткі сегменти з 11 атомів карбону. Чим більша температура, тим більша гнучкість ланцюгів. Довгі молекули можуть загинатися на кінцях, згортатися у клубки, а іноді – у сферичні глобули. Більш короткі н-алкани та ізомерні алкани більш стійкі до детонації [1], що можна пояснити більшим значенням t_{cc} . Для ізомерних сполук розраховують їх $l_{сер}$ за середнім значенням можливих довжин молекули між кінцевими групами. Якщо врахувати раніше доведене для рідкого стану існування алканів, подібних до

димерів [15], та запропонувати лінійну димерну (відносно алкану) пероксидну структуру, то сутність середньої довжини ізомерної молекули полягає у тому, що будуть утворюватися як довгі варіанти димерів, так і короткі. Тоді середня довжина кластера відбиває середньостатистичний пероксидний комплекс.

Для довгих *n*-alkanів можна запропонувати два варіанти врахування стабілізації t_{cc} : а) «клубок» або «глобулу» у схемі розрахунку довжини молекули можна вважати таким самим елементом ланцюга, як один атом карбону (так само, як бензольне кільце для алкілпохідних бензену); б) у довгих молекулах на відрізок відсутності ізомерного ефекту пероксидна група приєднується посередині, що й зменшує довжину молекули, як у разі ізомерних сполук. З огляду на це можна розробити лінійні та циклічні моделі формування певної еквівалентної довжини $n_{секв}$ для пероксидних надмолекулярних утворень алканів, які у вигляді суміші й формують t_{cc} . Результати такого моделювання та прогнозована t_{cc} наведені у табл. 1.

Середню еквівалентну довжину кластера $n_{секв}$, яка визначає здатність алкану до самоспалахування у повітряному середовищі та значення t_{cc} , визначали як середнє між лінійною та циклічною формою кластера у співвідношенні 50/50% (для метану перед цим визначалася $n_{секв}$ суміші кластерів димерної та гексамерної форми або тримерної для етану). У розрахунку цього параметра пероксидну групу $-O-O-$ прийнято як ланку ланцюга довжиною «1». Деякі ймовірні структури у запропонованих схемах моделювання не було враховано, наприклад можливість додаткової кластеризації довгих алканів середніми частинами молекул. Також не

враховано гідропероксидні структури, оскільки за механізмом кластеризації їм немає звідки виникнути, тобто у цій моделі вони є вторинними утвореннями, які вже не впливають на формування t_{cc} за цих умов.

Для розрахунку довжини лінійних пероксидних кластерів були прийняті такі схеми їх структури: 1) для алканів до гептану – за кількістю атомів карбону й проміжних пероксидних груп; 2) від октану до додекану – з «накладанням» частини довжини молекул алкану та кластеризацією не за кінцевим карбоном зі зміщенням на декілька місць, але не більше ніж половина довжини ланцюга; 3) для три-, тетра- та пентадекану – кластеризація середнім карбоном обох молекул із врахуванням більш довгого ланцюга; 4) для молекул, довших за пентадекан, враховується глобулізація (згортання у клубок) кінцевих частин молекул з наявністю незгорнутої частини (для ейкозану спрацювала модель кластеризації двох глобул безпосередньо). Для метану можна було б врахувати наявність у рівній пропорції, крім димеру та гексамеру, ще й три-, тетра- та пентамеру, але це не змінює середньої довжини, тому у розрахунку прийнято до застосування більш просту модель.

Для розрахунку довжини циклічних пероксидних кластерів було прийнято такі схеми їх структури: 1) для усіх розглянутих алканів, крім групи речовин, які зазначено у наступному пункті, – за довжиною ланцюга між найбільш віддаленими ланками циклу; 2) для сполук від пентану до нонану передбачено циклічну кластеризацію не кінцевим карбоном, тому у довжині кластера враховували кількість атомів карбону між кінцевими групами поза циклом та одну з пероксидних груп.

Таблиця 1. Параметри алканів та прогнозовані довжини кластерів з відповідним значенням t_{cc}

Алкан та його параметри				Еквівалентна довжина кластера $n_{секв}$			t_{cc} , °C, за розрахунком (1)
Назва	$l_{сер}$ (ст. мет.)	t_{cc} , °C	β	Лінійний алкілпероксид	Циклічний алкілпероксид	Суміш пероксидів	
Метан	1	537	2	$(3+11)/2=7$	$(3+7)/2=5$	6	535,3
Етан	2	515	3,5	$(5+8)/2=6,5$	$(4+6)/2=5$	5,75	506,1
Пропан	3	470	5	$(2*3+1)=7$	$(3+1)=4$	5,5	495,3
Бутан	4	405	6,5	$(2*4+1)=9$	$(4+1)=5$	7	394,7
Пентан	5	286	8	$(2*5+1)=11$	$(2*5+1-1)=10$	10,5	288,5
Гексан	6	233	9,5	$(2*6+1)=13$	$(2*6+1-1)=12$	12,5	253,0
Гептан	7	223	11	$(2*7+1)=15$	$(2*7+1-1)=14$	14,5	228,1
Октан	8	215	12,5	$(2*8+1-1)=16$	$(2*8+1-1)=16$	16	213,1
Нонан	9	205	14	$(2*9+1-1)=18$	$(2*9+1-3)=16$	17	204,1
Декан	10	210	15,5	$(2*10+1-1)=20$	$(10+1)=11$	15,5	211,9
Ундекан	11	205	17	$(2*11+1-3)=20$	$(11+1)=12$	16	206,4
Додекан	12	202	18,5	$(2*12+1-5)=20$	$(12+1)=13$	16,5	201,4
Тридекан	13	204	20	$(2*8+1)=17$	$(13+1)=14$	15,5	206,3
Тетрадекан	14	200	21,5	$(2*8+1)=17$	$(14+1)=15$	16	201,5
Пентадекан	15	205	23	$(2*8+1)=17$	$(15+1)=16$	15,5	203,4
Гексадекан	16	207	24,5	$(1+5+1+5+1)=13$	$(16+1)=17$	15	205,5
Гептадекан	17	202	26	$(1+5+1+5+1)=13$	$(17+1)=18$	15,5	200,9
Октадекан	18	227	27,5	$(1+2+1+2+1)=7$	$(18+1)=19$	13	218,9
Нонадекан	19	230	29	$(1+1+1+1+1)=5$	$(19+1)=20$	12,5	222,4
Ейкозан	20	232	30,5	$(1+1+1)=3$	$(20+1)=21$	12	226,2

Автори статті на підставі значення коефіцієнта β для мономолекулярного стану речовини й впровадженого показника $n_{секв}$ для первинної надмолекулярної пероксидної структури алкану розробили апроксимаційну формулу для опису зміни t_{cc} у гомологічному ряду н-алканів.

$$t_{cc} = \frac{3000}{\beta^{0,2} n_{секв}} + 100, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (1)$$

де β – стехіометричний коефіцієнт реакції горіння, моль·моль⁻¹;

$n_{секв}$ – еквівалентна довжина пероксидного кластера.

Розроблена формула (1) надає можливість прогнозувати t_{cc} н-алканів із коефіцієнтом кореляції $R=0,997$ та середнім абсолютним відхиленням 5,5 °C. Найбільша похибка спостерігається для пропану, якщо для нього запропонувати аномальну відмінність від «сусідів» за гомологічним рядом – кластеризацію за місцем другого атома карбону, то довжина лінійної та циклічної форми надмолекулярних структур буде мати

значення $(2*3+1-1)=6$, що підвищить кореляцію. Ефективність розрахунку досягнуто внаслідок врахування виникнення надмолекулярної будови у алкано-повітряній суміші; опір лише на структурну формулу мономерного стану не дає змоги досягти аналогічної точності прогнозування.

Використання коефіцієнта β дає змогу охарактеризувати зростання дифузійних ускладнень для важких молекул у готовій для горіння суміші, аналогічний ефект можна було б отримати у разі врахування молекулярної маси М. Частка зростання цих параметрів у гомологічному ряду алканів змінюється для β (на $\Delta\beta = 1,5$ для гомологічних «сусідів») від 0,75 (метан) до 0,0517 (нонадекан), для М (на $\Delta M = 14$) – від 0,875 (метан) до 0,0522 (нонадекан). Тобто вказані параметри загалом поводять себе ідентично з $R=0,999$.

Висновки та напрями подальших досліджень. За результатами аналізу зміни температур самоспалахування у гомологічному ряду н-алканів встановлено наявність нелінійної

залежності з елементами коливальності, що свідчить про існування для цих речовин у момент виникнення горіння надмолекулярної будови з різним принципом її організації для різних сполук, аналогічно властивостям речовини у конденсованому стані. Визначено механізм формування взаємозв'язку між нелінійністю зміни температури самоспалахування з будовою найменших можливих кластерів пероксидного типу. Для моменту ініціювання процесів самоспалахування враховано формування найпростішого алкілпероксидного кластера димерної будови, для метану – додатково гекса-, для етану – тримерної будови. Визначено усереднені еквівалентні довжини цих структур для суміші лінійних та циклічних алкілпероксидів. Отримано ряд значень модулюючих еквівалентних довжин, нелінійність зміни яких у гомологічному ряду н-алканів має аналогічний характер та визначає нелінійність зміни температури самоспалахування.

Отримані відомості щодо надмолекулярної будови в алканоповітряній суміші під час ініціювання самоспалахування дали змогу

розробити апроксимаційну аналітичну залежність, яка відображає її зміну у гомологічному ряду н-алканів з коефіцієнтом кореляції $R=0,977$ та середнім відхиленням $5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Такі результати свідчать про досягнення поставленої мети роботи, а саме – про уточнення пероксидного механізму розвитку самоспалахування завдяки моделюванню найменшої надмолекулярної пероксидної будови вуглеводнів, яка виникає на етапі ініціації зазначеного виду виникнення горіння.

Перспективним напрямом продовження зазначеного дослідження є з'ясування подальшої стадійності утворення алкілпероксидів. На цьому етапі було прийнято, що спочатку утворюється надмолекулярний кластер без руйнування молекулярної будови. За розвитку процесів самоспалахування може виділятися водень; наймовірніше, на температуру самоспалахування це не вплине, оскільки її визначає лише перший момент пероксидної кластеризації. Але виділення водню може бути ознакою розвитку процесів, що передують самовільному загорянню вугілля або наближенню метано-пилового викиду у шахті.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Основні положення процесу горіння. Виникнення процесу горіння / Тарахно О. В., Трегубов Д. Г., Жернокльов К. В., Коврегін В. В. Харків : НУЦЗУ, 2020. 408 с.
2. Davis S. G., Pagliaro J. L. Flammability and explosion characteristics of mildly. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2017. Vol. 49. P. 662–674.
3. New and reliable model for prediction of autoignition temperature of organic compounds containing energetic groups / Keshavarz N., Jafari M., Esmaeilpour K., Samiee M. *Process Safety and Environmental Prot.* 2018. Vol.113. P. 491–497.
4. Comparison of Group-Contribution and Machine Learning-based Property Prediction Models with Uncertainty Quantification / Aouichaoui A., Al R., Abildskov J., Sin G. *Computer Aided Chemical Engineering*. 2021. Vol. 50. P. 755–760.
5. Nazari B., Keshavarz M., Mobarhan M. The simplest method for reliable prediction of AIT of organic hydroxyl compounds to assess their process safety in industrial applications. *Process Safety and Env. Protection*. 2021. Vol. 148. P. 283–290.
6. Autoignition temperature: comprehensive data analysis and predictive models / Lozano S. et al. *QSAR in Environmental Research*. 2020. Vol.31(8). P. 597–613.
7. Трегубов Д. Г., Тарахно О. В., Кіреєв О. О. Вплив кластерної будови технічних сумішей рідин на значення характерних температур. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2018. № 28. С. 99–110.
8. Осциляційність характерних температур н-алканів внаслідок кластерної будови речовини / Трегубов Д. Г., Тарахно О. В., Соколов Д. Л., Трегубова Ф. Д. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2020. № 32. С. 14–30.
9. Impact of fuel molecular structure on autoignition behavior: design rules for future high performance gasolines / Boot M., Tian M., Hensen E., Mani S. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2017. Vol. 60. P. 1–25.
10. Numerical Investigation of Negative Temperature Coefficient Effects on Sooting Characteristics in a Laminar Co-flow Diffusion Flame / Wu H. et al. *ACS Omega*. 2021. Vol. 6. P. 15156–15167.
11. Quickly find chemical information. *PubChem. National Center for Biotechnology Information*: вебсайт. URL : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (дата звернення : 20.01.2023).
12. Каїм С. Д. Кореляційна теорія нанокрапель і нанопор. Одеса : БМВ, 2016. 95 с.
13. Термічний аналіз карбон-, силіцій- та нітрогенвмісних органічних пероксидів / Дібрівний В. М., Мельник Г. В., Кочубей В. В., Шевченко Д. С. *Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2018. № 1(2). С. 10–14.
14. Ковтуненко В., Величко Л. Синтетичні полімери. Конформація. *Біологія і хімія в рідній школі*. 2020. № 4. С. 2–6.

15. Прогнозування найменших надмолекулярних структур алканів нормальної та ізомерної будови / Трегубов Д. Г., Шаршанов А. Я., Соколов Д. Л., Трегубова Ф. Д. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2022. № 35. С. 63–75.

REFERENCES

1. Tarakhno, O. V., Tregubov, D. G., Zhernoklev, K. V., & Kovregin, V. V. (2020). *Osnovni polozhennya protsesu horinnya. Vynyknennya protsesu horinnya* [The main provisions of the combustion process. The combustion process occurrence]. Kharkiv: NUZZU [in Ukrainian].
2. Davis, S. G., & Pagliaro, J. L. (2017). Flammability and explosion characteristics of mildly. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 49, 662–674. doi: 10.1016/j.jlp.2017.05.019 [in English].
3. Keshavarz, N., Jafari, M., Esmailpour, K., & Samiee, M. (2018). New and reliable model for prediction of autoignition temperature of organic compounds containing energetic groups. *Process Safety and Environmental Prot.*, 113, 491–497. doi: 10.1016/j.psep.2017.12.001 [in English].
4. Aouichaoui, A., Al, R., Abildskov, J., & Sin, G. (2021). Comparison of Group-Contribution and Machine Learning-based Property Prediction Models with Uncertainty Quantification. *Computer Aided Chemical Engineering*, 50, 755–760. doi: 10.1016/B978-0-323-88506-5.50118-2 [in English].
5. Nazari, B., Keshavarz, M., & Mobarhan, M. (2021). The simplest method for reliable prediction of AIT of organic hydroxyl compounds to assess their process safety in industrial applications. *Process Safety and Env. Protection*, 148, 283–290. doi: 10.1016/j.psep.2020.10.017 [in English].
6. Baskin I., Lozano, S., Durot M., Marcou G., Horvath D., & Varnek A. (2020). Autoignition temperature: comprehensive data analysis and predictive models. *QSAR in Environmental Research*, 31(8), 597–613. doi: 10.1080/1062936X.2020.1785933 [in English].
7. Tregubov, D. G., Tarakhno, O. V., & Kireev, O. O. (2018). Vplyv klasternoyi budovy tekhnichnykh sumishey ridyn na znachennya kharakternykh temperatur [Influence of cluster structure of liquids technical mixtures on the value of characteristic temperatures]. *Problems of emergency situations*, 28, 99–110. doi: 10.5281/zenodo.2598054 [in Ukrainian].
8. Tregubov, D. G., Tarakhno, O. V., Sokolov, D. L., & Tregubova, F. D. (2020). Ostsylatsiynist' kharakternykh temperatur n-alkaniv vnaslidok klasternoyi budovy rehovyny [The oscillation of n-alkanes characteristic temperatures under the action the cluster structure of substance]. *Problems of emergency situations*, 32, 14–30. doi: 10.5281/zenodo.4400131 [in Ukrainian].
9. Boot, M., Tian, M., Hensen, E., & Mani, S. (2017). Impact of fuel molecular structure on autoignition 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 [in English].
10. Wu, H., Hu, Z., Dong, X., Zhang, S., & Lin, Sh. (2021). Numerical Investigation of Negative Temperature Coefficient Effects on Sooting Characteristics in a Laminar Co-flow Diffusion Flame. *ACS Omega*, 6, 15156–15167. doi: 10.1021/acsomega.1c01397 [in English].
11. Quickly find chemical information. (2023, January 20). *PubChem. National Center for Biotechnology Information*. Retrieved from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> [in English].
12. Kaim, S. D. (2016). Korelyatsiyna teoriya nanokrapel' i nanopor [Correlation theory of nanodroplets and nanopores]. Odesa: VMV [in Ukrainian].
13. Dibivnyi, V. M., Melnyk, G. V., Kochubei, V. V., & Shevchenko, D. S. (2018). Termichnyy analiz karbon-, sylitsiy- ta nitrohenvmisnykh orhanichnykh peroksydiv [The thermal analysis of carbon, silicon and nitrogen organic peroxides]. *Chemistry, technology and application of substances*, 1(2), 10–14. doi: 10.23939/ctas2018.02.010 [in Ukrainian].
14. Kovtunencko, V., & Velychko, L. (2022). Syntetychni polimery. Konformatsiya [Synthetic polymers. Conformation]. *Biolojiya i khimiya v ridniy shkoli*, 4, 2–6 [in Ukrainian].
15. Trehubov, D. G., Sharshanov, A. Ya., Sokolov, D. L., & Trehubova, F. D. (2022). Prohnozuvannya naymenshykh nadmolekulyarnykh struktur alkaniv normal'noyi ta izomernoyi budovy [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 [in Ukrainian].

PEROXIDE-CLUSTER MECHANISM OF THE AUTOIGNITION INITIATION

D. Tregubov

National University of Civil Protection of Ukraine, Ukraine

KEYWORDS

autoignition,
peroxide theory,
oxidation,
peroxide cluster,
equivalent length,
autoignition
temperature.

ANNOTATION

The paper examines the peroxide nature influence of the autoignition on this process phasing and the necessary changes in the method of the autoignition temperature calculation forecasting. The study is based on the assumption that the first elementary act that leads to autoignition is the supramolecular structure formation in the peroxide-type cluster form. The work aim is to model the smallest supramolecular peroxide structure of hydrocarbons that occurs at the first stage of autogntion in order to clarify the peroxide mechanism of the combustion this type development and increase the convergence of the autogntion temperature calculated prediction. N-alkanes were chosen as the basic homologous series for modeling such structures. Non-linearity with the oscillations presence for autoignition temperatures in this homologous series was established, which is a sign of the supramolecular structures existence with different principles of its organization for different compounds, that is observed for the condensed state of matter. For the first moment of the autoignition processes initiation, the formation mechanism of the relationship between the the autoignition temperature nonlinearity change and the structure of the smallest possible peroxide-type clusters is determined. The alkyl peroxide cluster formation with a dimeric structure is foreseen, and for methane – additionally with a hexa- and for ethane – with a trimeric structure. Average equivalent lengths of these structures for a mixture of linear and cyclic alkyl peroxides were calculated. This dependence modulates the non-linearity of the autoignition temperature change. An analytical dependence of an approximate nature was developed to describe the autogntion temperature, which works with a correlation coefficient of $R=0.977$ and an average deviation of $5.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. The work novelty is the predicted cluster mechanism of the autoignition initiation and the corresponding variants of possible peroxide-type supramolecular structures, which made it possible to develop a new analytical dependence for predicting the autoignition temperature based on the values of these structures equivalent lengths and the stoichiometric coefficient of the substance combustion reaction.