

УДК 614.84

С.В. Жартівський, канд. техн. наук, А.В. Нетреба, канд. фіз-мат. наук, В.В. Ніжник, канд. техн. наук, Р.В. Уханський

**УДОСКОНАЛЕННЯ ЕМПІРИЧНОГО МЕТОДУ РОЗРАХУНКУ
ЕНЕРГЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ІОН-РАДИКАЛЬНИХ КОМПЛЕКСІВ
АКТИВНИХ ЦЕНТРІВ ГОРІННЯ З ПРОДУКТАМИ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДУ
ВОДНОЇ ВОГНЕГАСНОЇ РЕЧОВИНИ**

Із застосуванням методу Ньютона для рішення систем нелінійних рівнянь вдосконалено емпіричний метод розрахунку енергетичних параметрів іон-радикальних комплексів активних центрів горіння з продуктами термічного розкладу водної вогнегасної речовини ФСГ-2. Розраховано енергетичну міцність іон-радикальних комплексів та побудовані їх ряди. Визначено селективність притягання кисневмісних та водневмісних активних центрів горіння до фосфорвмісних або до азотовмісних речовин.

Ключові слова: водні вогнегасні речовини, активні центри горіння, іон-радикальні комплекси, емпіричний метод, енергетична міцність.

S.Zhartovskiy, Cand. of Sc. (Eng.), A.Netreba, Cand. of Sc. (Phys. and Math.), V.Nizhnyk, Cand. of Sc. (Eng.), R.Ukhanskiy

**PERFECTION OF AN EMPIRICAL CALCULATION METHOD FOR SOME ENERGY
PARAMETERS OF ION-RADICAL COMPLEXES OF THE ACTIVE BURNING
CENTERS WITH DECOMPOSITION PRODUCTS OF A WATER-BASED FIRE-
EXTINGUISHING AGENT**

An empirical calculation method for some energy parameters of ion-radical complexes of the active burning centers with decomposition products of a "FSG-2" water-based fire-extinguishing agent has been perfected using Newton method for the solution of non-linear combined equations. Energy durability of some ion-radical complexes has been calculated and their rows have been arranged. Selectivity of the attraction of active burning centers containing oxygen and hydrogen with respect to some substances containing phosphorus and nitrogen has been determined.

Keywords: water-based fire-extinguishing agents, active burning centers, ion-radical complexes, empirical method, energy durability

Водні вогнегасні речовини (ВВР) є окремим видом вогнегасних речовин в ряду з водопінними, газовими, аерозольними, порошковими вогнегасними речовинами. Вогнегасна дія ВВР забезпечується різними факторами впливу на процес горіння. До переліку зазначених факторів відноситься інгібувальна дія продуктів термічного розкладу ВВР, що ґрунтується на утворенні іон-молекулярних або іон-радикальних комплексів (ІМК, ІРК) з активними центрами горіння (АЦГ) [1-3]

Фізико-хімічні характеристики атомів і їх сполук у наукових та технологічних дослідженнях поповнюються головним чином за рахунок хімічних експериментів. Для встановлення інгібувальних властивостей ВВР застосовують експериментальні дослідження, зокрема за зміненням інтенсивності поглинання ОН-радикалу вуглеводневого полум'я продуктами термічного розкладу ВВР [3]. Але існує багато прикладних задач, для яких постановка експерименту або неможлива або технологічно невиправдана. У таких випадках залишається проведення експериментів з математичного моделювання або використання емпіричних методів.

В роботі [4] розглядається полу-емпіричний метод розрахунку ряду фізико-хімічних параметрів, який у своїй основі базується на концепції Лайнуса Полінга про вирівнювання електронегативності і на розширеному методі Хюккеля. Зокрема, авторами запропонована модель визначення енергетичних параметрів молекул, ІМК, ІРК з урахуванням визначення ефективних зарядів атомів в молекулах, ІМК, ІРК. Електронегативність (E) атомів визначається за виразом:

$$E = Aq^2 + Bq + C, \quad (1)$$

де: q – ефективний заряд атома; A, B, C – параметри, які є індивідуальними для кожного атома [4].

Електронегативність - здатність атома утримувати зовнішні (валентні) електрони. Вона визначається ступенем тяжіння цих електронів до позитивно зарядженого ядра. Ця властивість проявляється в хімічних зв'язках як зміщення електронів зв'язку в бік більш електронегативного атома.

Електронегативність атомів, що беруть участь в утворенні хімічного зв'язку, - один з головних чинників, який визначає не тільки тип, але й властивості цього зв'язку, і цим самим впливає на характер взаємодії між атомами при протіканні хімічної реакції.

Електронегативність не є абсолютною константою елемента. Вона залежить від ефективного заряду ядра атома, який може змінюватися під впливом сусідніх атомів або груп атомів, типу атомних орбіталей і характеру їх гібридизації. Тому завдання розрахунку електронегативності для атомів, які входять в хімічні сполуки прикладного призначення, є актуальною.

Відповідно до запропонованого методу необхідно отримати рішення системи нелінійних рівнянь відносно ефективного заряду атома q_i .

$$\begin{aligned} A_1q_1^2 + B_1q_1 + C_1 + M_1 - A_2q_2^2 - B_2q_2 - C_2 - M_2 &= 0 \\ A_2q_2^2 + B_2q_2 + C_2 + M_2 - A_3q_3^2 - B_3q_3 - C_3 - M_3 &= 0 \\ &\dots\dots\dots \\ A_{m-1}q_{m-1}^2 + B_{m-1}q_{m-1} + C_{m-1} + M_{m-1} - A_mq_m^2 - B_mq_m - C_m - M_m &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^N q_i = Q$$

де Q - сумарний заряд. У випадку молекули $Q=0$.

Таку систему рівнянь можна записати в загальному вигляді:

$$\begin{cases} F_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0, \\ F_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0, \\ \dots\dots\dots \\ F_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0. \end{cases} \quad (3)$$

або стисло у вигляді $F_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$, де $i = 1, 2, \dots, n$.

Для розв'язання систем нелінійних рівнянь такого роду використовували різні методи розрахунків: метод градієнтного спуску, метод простих ітерацій [4].

У попередні періоди реалізації методів математичного моделювання дослідники стикалися з необхідністю створення власних алгоритмів програмної реалізації рішення такого роду систем.

Тому часто нелінійні системи рівнянь вирішувалися методами послідовних наближень, в яких на першому ітераційному етапі не враховувалися нелінійні доданки, за умови, що вони менші за величиною. У подальших етапах, згідно з методиками послідовних

наближень, враховували вплив таких доданків на результат. Окремим питанням, яке завжди обмежувало сферу застосування методів математичного моделювання або емпіричних розрахунків була низька обчислювальна здатність комп'ютерної техніки.

Метою даної роботи є удосконалення емпіричного методу розрахунку енергетичних параметрів іон-молекулярних та іон-радикальних комплексів активних центрів горіння з продуктами термічного розкладу водної вогнегасної речовини. Гіпотеза полягає в тому, щоб за допомогою розрахунку енергетичного параметра ІМК (ІРК) (E – кулонівської енергії взаємодії, ккал/моль) побудувати ряди ефективності та теоретично визначити інгібувальні властивості таких комплексів.

Досліджували ВВР ФСГ-2. Краплини зазначеної ВВР під дією температури полум'я розкладаються на іони фосфоровмісних сполук (H_2PO_4 , HPO_4 , PO_3 , PO , P_2O , P_2O_2 , P_2O_3 тощо) та азотовмісних сполук (NH_4 , NH_2 , NH , NO , N_2H , NO_2 , NO_3 тощо). Будемо розглядати радикали ланцюгових реакцій горіння вуглеводневих речовин (H , CH_3 , CH_2 , O , OH , CO тощо).

На теперішній час вирішення завдань моделювання в комплексі з використанням адаптованого, власного або стандартизованого програмного забезпечення дозволяє більш успішно вирішувати завдання, пов'язані з вирішенням систем нелінійних рівнянь. Застосуємо для вирішення нашої задачі метод Ньютона.

Цей метод має набагато більш швидку збіжність, ніж метод простої ітерації. В основі методу Ньютона для системи рівнянь (3) лежить використання розкладання функцій

$$F_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0, \text{ де } i = 1, 2, \dots, n \quad (4)$$

в ряд Тейлора, причому члени, що містять другі і більш високі порядки похідних, відкидаються. Такий підхід дозволяє вирішення однієї нелінійної системи (3) замінити вирішенням ряду лінійних систем.

Отже, систему (3) будемо вирішувати методом Ньютона. В області D виберемо будь-яку точку $X^0 = (x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$ і назвемо її нульовим наближенням до точного розв'язання $X^* = (x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*) \in D$ вихідної системи. Тепер функції (4) розкладемо в ряд Тейлора в околі точки $X^0 = (x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$. Будемо мати

$$F_i(x_1, x_2, \dots, x_n) \cong F_i(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0) + \frac{\partial F_i}{\partial x_1}(x_1 - x_1^0) + \dots + \frac{\partial F_i}{\partial x_n}(x_n - x_n^0), i = 1, 2, \dots, n. \quad (5)$$

Так як ліві частини (5) повинні обернутися в нуль згідно з (3), то і праві частини (5) також повинні обернутися в нуль. Тому з (5) маємо

$$\frac{\partial F_i}{\partial x_1} \Delta x_1^0 + \dots + \frac{\partial F_i}{\partial x_n} \Delta x_n^0 = -F_i(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0), i = 1, 2, \dots, n. \quad (6)$$

Тут

$$\Delta x_i^0 = x_i - x_i^0, i = 1, 2, \dots, n. \quad (7)$$

Всі частинні похідні в (6) повинні бути обчислені в точці $X^0 = (x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$.

Слід зазначити, що (6) є системою лінійних алгебраїчних рівнянь відносно невідомих $\Delta x_i^0 = x_i - x_i^0, i = 1, 2, \dots, n$. Цю систему можна вирішити методом Крамера, якщо її основний визначник буде відмінний від нуля і знайти величини $\Delta x_i^0 = x_i - x_i^0, i = 1, 2, \dots, n$.

Тепер можна уточнити нульове наближення $X^0 = (x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$, побудувавши перше наближення з координатами

$$x_1^1 = x_1^0 + \Delta x_1^0, x_2^1 = x_2^0 + \Delta x_2^0, \dots, x_n^1 = x_n^0 + \Delta x_n^0, \quad (7)$$

$$\text{т.е. } X^1 = (x_1^1, x_2^1, \dots, x_n^1). \quad (8)$$

З'ясуємо, чи отримане наближення (8) з достатнім ступенем точності. Для цього перевіримо умову

$$\max |\Delta x_i^0| \leq \varepsilon, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (9)$$

де ε наперед задане мале позитивне число (точність, з якою повинна бути вирішена система (3)). Якщо умова (9) буде виконана, то за наближений розв'язок системи (3) виберемо (8) і закінчимо обчислення. Якщо ж умова (9) виконуватися не буде, то виконаємо наступну дію. В системі (6) замість $x_i^0, i = 1, 2, \dots, n$ візьмемо уточнені значення

$$x_i^1, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (10)$$

тобто виконаємо наступні дії

$$x_i^0 = x_i^1, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (11)$$

Після цього система (6) буде системою лінійних алгебраїчних рівнянь відносно величин $\Delta x_i^1 = x_i - x_i^1, i = 1, 2, \dots, n$. Визначивши ці величини, наступне друге наближення $X^2 = (x_1^2, x_2^2, \dots, x_n^2)$ до розв'язку системи (3) знайдемо за формулами

$$x_1^2 = x_1^1 + \Delta x_1^1, x_2^2 = x_2^1 + \Delta x_2^1, \dots, x_n^2 = x_n^1 + \Delta x_n^1. \quad (12)$$

Тепер перевіримо умову (9) $\max |\Delta x_i^1| \leq \varepsilon, i = 1, 2, \dots, n$.

Якщо ця умова виконується, то закінчуємо обчислення, прийнявши за наближений розв'язок системи (3) друге наближення $X^2 = (x_1^2, x_2^2, \dots, x_n^2)$. Якщо ж ця умова не виконується, то продовжуємо будувати наступне наближення, прийнявши в (6) $x_i^1 = x_i^2, i = 1, 2, \dots, n$. Будувати наближення потрібно до тих пір, поки умову на ε не буде виконано.

Робочі формули методу Ньютона для розв'язання системи (3) можна записати у вигляді.

Обчислити послідовність

$$X^{k+1} = (x_1^{k+1}, x_2^{k+1}, \dots, x_n^{k+1}), \quad k = 0, 1, 2, \dots, \quad (13)$$

$$\text{де } x_1^{k+1} = x_1^k + \Delta x_1^k, x_2^{k+1} = x_2^k + \Delta x_2^k, \dots, x_n^{k+1} = x_n^k + \Delta x_n^k. \quad (14)$$

Тут $\Delta x_i^{k+1}, i = 1, 2, \dots, n$ є рішенням системи

$$\frac{\partial F_i}{\partial x_1} \Delta x_1^k + \dots + \frac{\partial F_i}{\partial x_n} \Delta x_n^k = -F_i(x_1^k, x_2^k, \dots, x_n^k), \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (15)$$

Сформулюємо алгоритм обчислень за формулами (13) - (15).

1. Виберемо нульове наближення $X^0 = (x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$, яке належить області D.
2. В системі лінійних алгебраїчних рівнянь (15) припустимо $k = 0$, а $i = 1, 2, \dots, n$.
3. Вирішимо систему (15) та знайдемо величини $\Delta x_i^k, i = 1, 2, \dots, n$.
4. В формулах (14) припустимо $k = 0$ та обчислимо компоненти наступного наближення $X^{k+1} = (x_1^{k+1}, x_2^{k+1}, \dots, x_n^{k+1})$.

5. Перевіримо умову (9) на ε : $\max|\Delta x_i^k| \leq \varepsilon, i=1,2,\dots,n$. (за алгоритмом обчислення максимуму декількох величин).

6. Якщо ця умова виконується, то закінчуємо обчислення, вибравши за наближений розв'язок системи (3) наближення $X^{k+1} = (x_1^{k+1}, x_2^{k+1}, \dots, x_n^{k+1})$. Якщо ж ця умова не виконується, то перейдемо до п.7.

7. Припустимо $x_i^k = x_i^{k+1}$ для всіх $i=1,2,\dots,n$.

8. Виконаємо п.3, припустивши $k = k + 1$.

Геометрично цей алгоритм представлено на рисунку 1, а на рисунку 2 представлено алгоритм обчислення максимуму декількох величин.

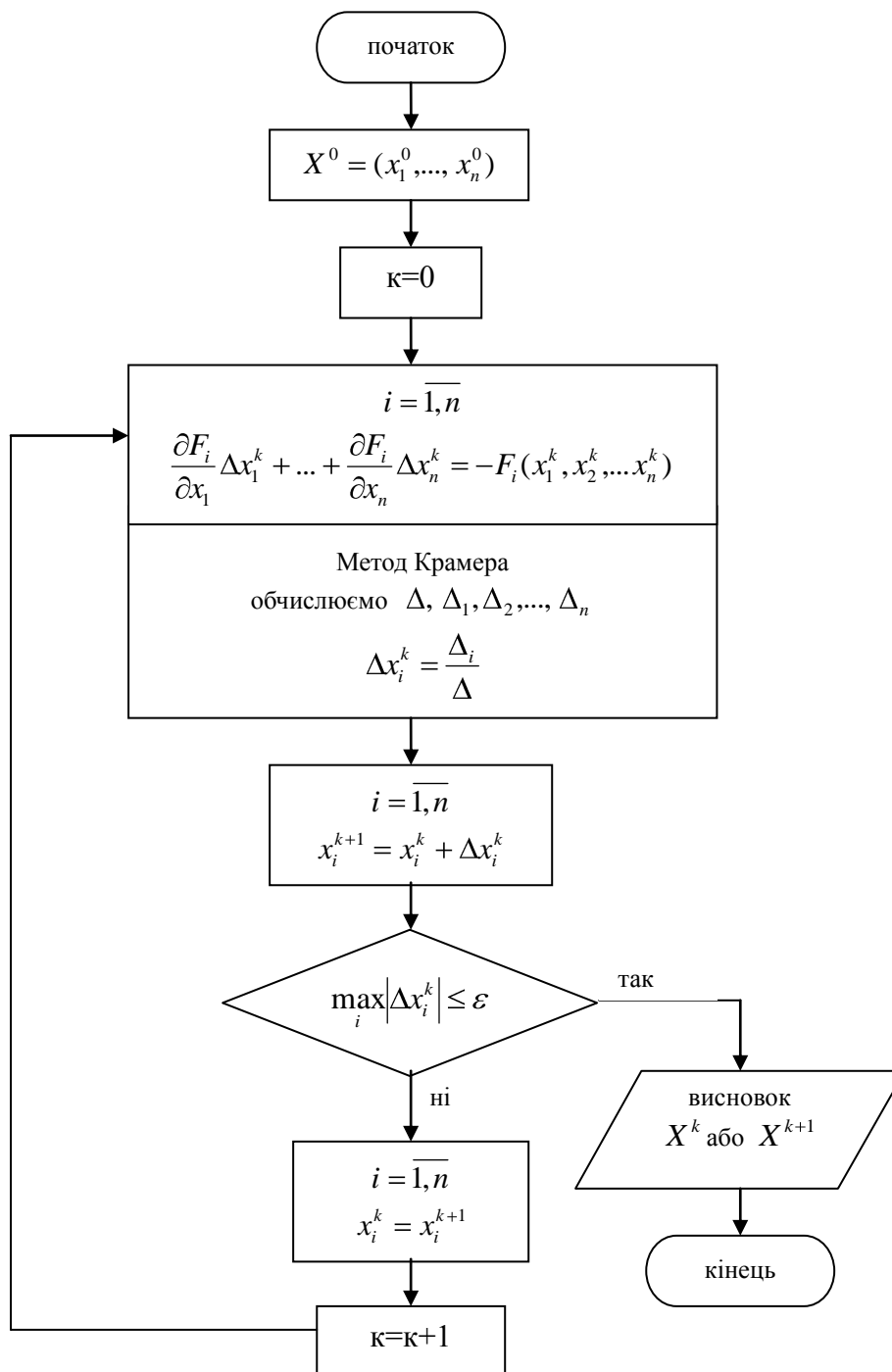


Рисунок 1. Алгоритм розв'язання системи нелінійних рівнянь.

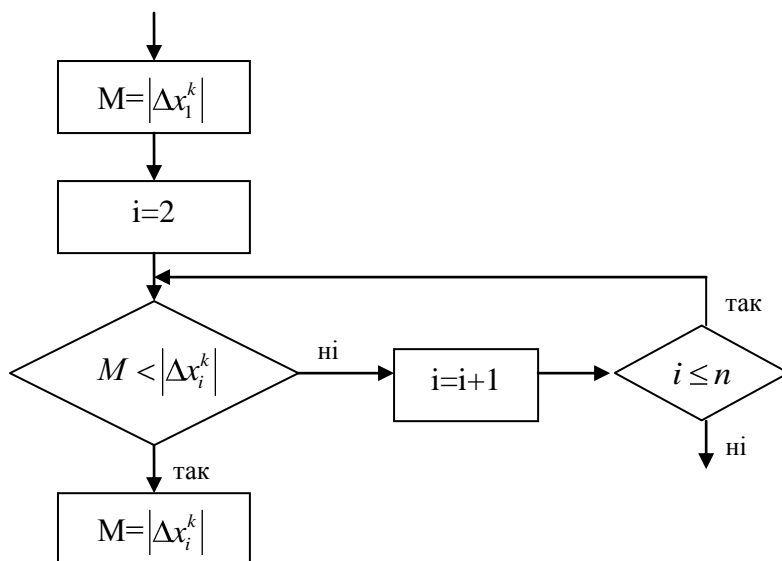


Рисунок 2. Алгоритм обчислення максимуму декількох величин.

Із застосуванням метода Ньютона проведено розрахунок електронегативності, потенціалу іонізації атомів в приведених вище ІРК, а також кулонівської енергії взаємодії атомів в цих комплексах. Позначення та значення параметрів для атомів хімічних елементів, що входять до складу ІРК, наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 — Позначення та параметри

	A	B	C	M	Заряд	Потенціал іонізації	Електро-негативність
H	109,8	219,2	109,7	2	q ₁	P ₁	E ₁
P	14,49	92	115,7	12	q ₂	P ₂	E ₂
O	27,85	147,5	126,9	9	q ₃	P ₃	E ₃
N	29,55	141,3	123,7	12	q ₄	P ₄	E ₄
C	28	119,2	105,7	9	q ₅	P ₅	E ₅

Потенціал іонізації розраховується як:

$$P = Aq^2 + Bq + C + M, \tag{16}$$

де M – мультиплетність, а електронегативність розраховується як:

$$E = Aq^2 + Bq + C \tag{17}$$

Мультиплетність визначається електронною формулою атома. Максимальна мультиплетність визначається як:

$$M = (2S + 1)(2L + 1), \tag{18}$$

де L - орбітальний момент, а S – спин.

Наприклад для ІРК НРО₄-О система рівнянь набуває вигляду:

$$\begin{aligned} 2q_1 + q_2 + 5q_3 &= 0 \\ P_1 - P_2 &= 0 \\ P_2 - P_3 &= 0 \end{aligned} \tag{19}$$

Результати рішення цієї системи наведено в таблиці 2.

Таблиця 2 — Результати рішення системи нелінійних рівнянь для ІРК $\text{HPO}_4 \cdot \text{O}$

	Q	P	E
H	0.082	130.3	128.3
P	0.028	130.3	118.3
O	-0.038	130.3	121.3

Використовуючи дані розрахунків та дані літературних джерел [4] щодо енергетичного стану азотовмісних та фосфоровмісних ІРК з активними центрами процесів горіння (АЦГ), побудовано ряди міцності комплексів (табл.3, 4).

Таблиця 3 — Значення $E_{\text{кул}}$ для фосфоровмісних ІРК

ІРК з кисневмісними АЦГ		ІРК з водневмісними АЦГ	
Комплекс	$E_{\text{кул}}$, ккал/моль	Комплекс	$E_{\text{кул}}$, ккал/моль
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \cdot \text{CO}$	37,9	$\text{P}_2\text{O}_2^+ \cdot \text{H}$	79,1
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \cdot \text{O}$	23,7	$\text{HPO}_4^+ \cdot \text{CH}_3$	69,8
$\text{HPO}_4^+ \cdot \text{O}$	22,1	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \cdot \text{CH}_3$	58,1
$\text{PO}_3^+ \cdot \text{OH}$	21,2	$\text{P}_2\text{O}_5^+ \cdot \text{CH}_3$	47,6
$\text{HPO}_4^+ \cdot \text{OH}$	18,4	$\text{HPO}_4^+ \cdot \text{H}$	43,1
$\text{P}_2\text{O}_2^+ \cdot \text{O}$	14,3	$\text{PO}^+ \cdot \text{CH}_3$	40,3
$\text{PO}_3^+ \cdot \text{O}$	14,1	$\text{PO}^+ \cdot \text{H}$	37,7
$\text{PH}_4^+ \cdot \text{OH}_2$	14,0	$\text{PO}_3^+ \cdot \text{H}$	34,1
$\text{P}_2\text{O}^+ \cdot \text{O}$	12,1	$\text{PO}_3^+ \cdot \text{CH}_3$	16,3
$\text{PO}^+ \cdot \text{O}$	12,0	$\text{PO}_3^+ \cdot \text{HOH}$	10,8
Середнє значення	19,0	Середнє значення	43,7

Таблиця 4 — Значення $E_{\text{кул}}$ для азотовмісних ІРК

ІРК з кисневмісними АЦГ		ІРК з водневмісними АЦГ	
Комплекс	$E_{\text{кул}}$, ккал/моль	Комплекс	$E_{\text{кул}}$, ккал/моль
$\text{NH}_4^+ \cdot \text{OH}$	31,7	$\text{NH}^+ \cdot \text{CH}_2$	92,3
$2\text{N}_2^+ \cdot \text{O}_2$	30,7	$\text{NH}_4^+ \cdot \text{CH}_3$	54,3
$\text{NH}_4^+ \cdot \text{OH}_2$	20,8	$\text{NH}^+ \cdot \text{N}_2$	50,0
$\text{NH}_4^+ \cdot \text{OCO}$	17,1	$\text{NH}_2^+ \cdot \text{H}$	33,2
$\text{H}_2\text{NO}^+ \cdot \text{HOH}$	15,8	$\text{NH}_4^+ \cdot \text{HCN}$	29,3
$\text{NO}^+ \cdot \text{O}_2$	14,6	$\text{N}_2\text{H}^+ \cdot \text{H}_2$	13,1
$\text{NO}^+ \cdot \text{O}$	13,9	$\text{NO}^+ \cdot \text{H}$	10,7
$\text{H}_2\text{N}^+ \cdot \text{NO}_2$	13,5	$\text{NH}^+ \cdot \text{CH}_3$	9,8
$\text{NH}_4^+ \cdot \text{OH}$	9,3	$\text{NH}_4^+ \cdot \text{CH}_4$	9,4
$\text{NO}_2^+ \cdot \text{CO}_2$	7,7	$\text{NO}^+ \cdot \text{H}_2$	9,2
Середнє значення	17,5	Середнє значення	31,1

Розглядаючи результати розрахунків $E_{\text{кул}}$ для ІРК, що наведені в таблиці 3, можна стверджувати, що значення $E_{\text{кул}}$ значно більші для комплексів фосфоровмісних речовин з водневмісними АЦГ, ніж для комплексів з кисневмісними АЦГ. Така ж залежність значень $E_{\text{кул}}$ для комплексів азотовмісних речовин, що наведено в таблиці 4. Необхідно відзначити,

що фосфоровмісні речовини утворюють більш міцні ІРК з водневмісними АЦГ, ніж азотовмісні речовини, і навпаки: азотовмісні речовини утворюють більш міцні ІРК з кисневмісними АЦГ, ніж фосфоровмісні речовини. Представлені розрахунки співпадають з розрахунками $E_{кул}$ методом простої ітерації [7], але за рахунок використання методу Ньютона вдалося подолати обмеження, які має метод простої ітерації, та розширити ряди розрахованих ІМК (ІРК).

Можна прогнозувати, що при використанні сумішей фосфоровмісних речовин та азотовмісних речовин (продуктів розкладу полігексаметиленгуанідингідрофосфат карбаміду) з'явиться селективність притягання кисневмісних АЦГ (O' , OH' , HO_2' тощо) та водневмісних АЦГ (H' , OH' , CH_3' , CH_2' тощо) до різних продуктів термічного розкладу зазначеної речовини, що в результаті може привести до підвищення ефективності як гомогенного, так і гетерогенного інгібування ланцюгових реакцій горіння різних органічних речовин, тобто до ефекта синергізму. Цей ефект досліджено теоретично та експериментально в роботах [1-3,6].

Таким чином, із застосуванням методу Ньютона для рішення систем нелінійних рівнянь вдосконалено емпіричний метод розрахунку електронегативності атомів ІМК (ІРК) активних центрів горіння з продуктами термічного розкладу ВВР ФСГ-2. Розраховано енергетичну міцність ($E_{кул}$) іон-радикальних комплексів та побудовано їх ряди. Визначено селективність притягання кисневмісних та водневмісних АЦГ до фосфоровмісних або до азотовмісних речовин, що, в свою чергу, може призвести до проявлення неадитивного ефекту інгібування процесу горіння за допомогою ВВР ФСГ-2.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Антонов А.В., Боровиков В.О., Орел В.П., Жартовський В.М., Ковалишин В.В. Вогнегасні речовини / Посібник – Київ: Пожінформтехніка, 2004. – 176 с.
2. Ксандопуло Г.И. Химия горения, М.: Химия, 1980, 202 с.
3. Антонов А.В. Інгібувальні та вогнегасні властивості тонкорозпиленних водних вогнегасних речовин на основі карбонату і нітрату калію // Науковий вісник УкрНДПБ, 2012, №1(25). – С.117 – 125.
4. Каганюк Д.С., Жартовський В.М. Полуэмпирический метод расчета ряда физико-химических параметров. Монография. – К.: Издательско-полиграфический центр «Киевский университет», 2006. – 273 с.
5. Копнина В.И., Вельмисова А.И. Численные методы линейной и нелинейной алгебры. - Саратов, 2011. - 35 с.
6. Баратов А.Н., Молчадский И.С. Горение на пожаре. Монография. М.: ВНИИПО, 2011. – 503 с.
7. Жартовський С.В., Добростан О.Д. Феноменологічна модель вогнезахисту деревини із застосуванням водної вогнебіозахисної речовини ФСГ-2 // Науковий вісник УкрНДПБ, 2012, №2(26). – С.42 – 49.

