УДК 614.833:544.169:539.199
DOI: https://doi.org/10.52363/2524-2636.2025.9.1.14

***Дмитро ТРЕГУБОВ**, канд. техн. наук., доцент (ORCID: 0000-0003-1821-822X),*
***Юліана ГАПОН**, канд. техн. наук., доцент (ORCID: 0000-0002-3304-5657),*
***Віталій НУЯНЗІН**, канд. техн. наук., доцент (ORCID: 0000-0003-4785-0814),*
***Артем МАЙБОРОДА**, канд. пед. наук, доцент, (ORCID: 0000-0001-6108-9772),*
***Флора ТРЕГУБОВА** (ORCID: 0000-0003-2497-7396),*
Національний університет цивільного захисту України

ПРОГНОЗУВАННЯ НЕБЕЗПЕК АМОНІАКУ З ВРАХУВАННЯМ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЇ БУДОВИ

Метою роботи є проаналізувати небезпеки аміаку, шляхи їх усунення та розробити методи прогнозування параметрів небезпеки на основі моделювання надмолекулярних структур (кластерних) у порівнянні з вуглеводнями. Завданням роботи є узагальнити інформацію про небезпеки амоніаку, проаналізувати їх походження, поширити методи врахування будови кластерів на амоніак. У роботі проаналізовано утворення фізико-хімічних показників небезпек амоніаку та його водних розчинів. Проведено теоретичну оцінку впливу кластерної структури речовини на формування небезпек. Акцентовано увагу на неповноті напрацювань для реалізації такого підходу для амоніаку. Описано методи зниження небезпек амоніаку та його водних розчинів під час зберігання, використання в технологічних процесах або у разі аварійного витоку. На прикладі вуглеводнів показано ступінчастість і зниження гранично допустимих концентрацій (ГДК) в гомологічних рядах, що зберігається для пари амоніак–гідразин. Існує близький характер зміни ГДК, розчинності у воді та вмісту н-спиртів у водній азеотропній суміші. Температуру плавлення, стехіометричні умови горіння, межі займистості, розчинність у воді можна описати параметрами кластерів. Для оцінки властивостей амоніаку спрацювали різні кластерні схеми: для стану плавлення, умов горіння, розчинності у воді. Температура плавлення описується коефіцієнтом кластеризації K = 14; стехіометричний режим горіння – як тетрамер амоніаку з 3 пероксидними містками; нижній межа горіння – як гідропероксид амоніаку з β = 1; верхня – як димер амоніаку з 1 пероксидним містком з β = 0,5, водний розчин за схемою, наближеною до стехіометричних умов горіння, як тетрамер і 14 пов'язаних з ним молекул води.

***Ключові слова**: амоніак, вуглеводні, параметри небезпек, гранично-допустима концентрація, надмолекулярна будова, кластер, довжина.*

Постановка проблеми. Усі матеріали є хімічними речовинами з певною реакційною здатністю, тому за певних умов можуть завдавати шкоди людині, природі або взаємодіяти з іншими речовинами. Пожежна небезпека є видом хімічної, як результат екзотермічних реакцій. Різниця між цими небезпеками значною мірою полягає в наслідках, які для пожежної небезпеки починаються зі шляхів запалювання, а для хімічної – зі шляхів токсичної або іншої дії. При цьому умови створення цих небезпек часто ідентичні: такі як аварійний вихід речовини, утворення зони загазованості, механізми ініціювання хімічних реакцій тощо. Тому існує необхідність передбачати ці види небезпек та розуміти принципи їх зменшення та ліквідації наслідків.

Тому актуальною проблемою є встановлення граничних безпечних умов та концентрацій речовин, що передбачає наявність моніторингу їх аварійного виходу та поширення певних, забезпечення відсутності умов запалювання, вимагає знання необхідних речовин для пожежогасіння, заходів збору та нейтралізації цих речовин під час розвитку небезпечної події. Параметри небезпек визначають як дослідним, так й розрахунковим шляхом. Причому розрахунковий шлях є бажаним інструментом у розумінні теоретичних підходів до прогнозування небезпек.

Аналіз останніх досягнень і публікацій. Серед підприємств України, одними з найбільш небезпечних є ті, що виробляють, перевозять, використовують у хімічних технологіях або іншим чином та мають запаси амоніаку [1]. Особливістю цієї речовини є одночасна наявність як хімічної, так і вибухопожежної небезпек. В Україні розвинуті інфраструктура та законодавство щодо виробництва та обертання амоніаку, а світовий попит на нього зростає, що зумовлює перспективність розвитку цієї промисловості за умови забезпечення хімічної та пожежної безпеки. Виробництвом амоніаку в Україні займаються (займалися) підприємства: Рівнеазот, Северодонецький «Азот», Черкаський «Азот», ДніпроАзот, Стирол, Одеський припортовий завод тощо. Також він утворюється під час реакцій між продуктами піролізу вугілля у процесах коксування, але амоніак тепер не виділяють у чистому вигляді, а зв'язують у сульфат амонію. Виробництво амоніаку в Україні у 2023 р. склало близько 5 млн т [2].

У світі трапляються аварії на таких підприємствах з людськими жертвами внаслідок вибухів та отруєнь. Так, у 2013 р. на заводі «Стирол» сталася розгерметизація трубопроводу з витоком 600 кг амоніаку, загинуло 6 осіб [3]. У тому ж році у порту «Південний» під час перекачування амоніаку з корабля розгерметизувався фланець та відбувся викид 200 кг амоніаку, але хмару вчасно осадили розпиленими струменями води. У 2017 р. хмара амоніаку після аварії рухалася у бік Прилук, але її встигли осадити. У 2021 р. під Винницею (м. Немиров) розгерметизувалася цистерна з безводним амоніаком, хмару осадили, залишок амоніаку перекачали в іншу ємність та загерметизували. Небезпечні інциденти почастішали за умов війни. Так, у березні 2022 р. на заводі «Сумихімпром» пошкоджено резервуар з амоніаком з утворенням зони небезпечних концентрацій 2,5 км, силами ДСНС України ситуацію локалізовано [4]. У червні 2023 унаслідок обстрілу станції магістрального амоніакопроводу (ділянка обслуговування 12 км) стався витік 134 т. амоніаку у Куп'янському районі Харківської області, підрозділи ДСНС локалізували та ліквідували наслідки аварії.

Так, аварії аміачних холодильних систем, мають типові причини: порушення технології експлуатації – 76 %; недостатність наявної інтенсивності охолодження системи – 17 %; не якісний монтаж – 5 %, заводські дефекти обладнання – 2 % [5], що можна звести до недосконалості устаткування та непрофесіоналізму відповідних працівників. Це визначає схильність технології до виникнення аварійних ситуацій аж до каскадного характеру розвиту.

Під час аналізу небезпеки виробництв з обертанням амоніаку часто випускають з поля зору коксохімічне виробництво з огляду на багато інших небезпек даної технології. Але на великих заводах утворюється до 3,5 т амоніаку за годину (660 кг на систему з 2-х батарей) [6]. Амоніак у циклі коксохімічного виробництва присутній у коксовому газі, надсмольній воді, парогазовій хмарі мокрого гасіння коксу. Аварійний викид таких парогазових систем може призвести до важких наслідків. Концентрація амоніаку у прямому коксовому газі у 65000 разів перевищує разову ГДК (0,2 мг/м^3), у 52 рази – середньосмертельну (250 мг/м^3).

Визначення ризиків розвитку небезпечних подій проводять шляхом системного аналізу певної технології (імовірнісний аналіз безпеки, наприклад, програмний пакет «Integrated Reliability and Risk Analysis») з використанням методів «дерева відмов» (Fault-tree analysis – FTA) або «дерева подій», а також з побудовою сценарію найбільш небезпечного розвитку подій. Системи з обертанням амоніаку також аналізують таким чином [7]. Вдосконалюють методики прогнозування розмірів зон ураження при витоку амоніаку [8]. Але всі ці методи не торкаються прогнозування небезпечних властивостей амоніаку як хімічної речовини.

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми, яким присвячується стаття. Вплив небезпечних хімічних речовин, у тому числі амоніаку, на навколишнє середовище, населення та особовий склад певних підрозділів можливий у разі порушення регламентів експлуатації (у вигляді технологічних викидів), руйнування таких об'єктів під час аварійних ситуацій, стихійних лих, терористичних актів, військових операцій.

Параметри небезпек визначають за дослідами або розрахунками, базою для яких є теоретичні уявлення щодо принципів виникнення хімічної та пожежної небезпек. У розрахунках це часто пов'язують з параметрами фізико-хімічними властивостей речовини у вигляді простої залежності від найбільш впливового фактору. Наукоємні моделі застосовують методи машинного опису процесів з врахуванням усіх факторів, від яких залежить розвиток небезпечної ситуації. Але працездатність такого підходу залежить від коректності закладеної моделі та способу врахування вхідних даних За умови багатофакторності процесу прогнозування небезпек навіть такі підходи відзначаються недостатньою точністю. Витоком цих похибок є те, що у більшості моделей не враховують той факт, що властивості цільної речовини виникають на рівні надмолекулярної будови.

Дотримання хіміко-пожежної безпеки потребує знань в області поведінки речовин і матеріалів за умов зберігання та за розгерметизації відповідних апаратів або систем, способів поширення речовин на відкритому просторі, дії на людину за умови контакту зі шкірою, очима та органами дихання, параметрів граничних концентрацій. Ліквідування аварійного викиду речовин потребує вибору шляхів: збір, ізолювання, нейтралізація, осадження, випалювання.

Прогнозування та контроль за виникненням, усунення хіміко-пожежних небезпек вимагають у науковому плані та для практичної діяльності розвитку дослідних та розрахункових методів для оцінки відповідних параметрів небезпечної речовини, наприклад, для амоніаку. Така постановка питання вимагає уточнення взаємозв'язків між базовими властивостями речовин та параметрами їх токсичності та вибухопожежонебезпечності у контексті врахування кластерної будови речовини, що має покращити збіжність розрахункового прогнозування.

На цей час розроблено методики моделювання та врахування параметрів кластерів для розрахунку температур плавлення та самоспалахування, густини рідкого стану, розчинності у воді вуглеводнів [9]. Але при цьому не проаналізовано такий параметр небезпек як гранично-допустима концентрація у повітрі, що передбачає проведення відповідних досліджень.

Формулювання цілей статті та постановка завдання. Метою роботи є проаналізувати небезпеки амоніаку, способи їх усунення та розробити методики прогнозування параметрів небезпек на підставі моделювання надмолекулярних структур у порівнянні з вуглеводнями.

Для досягнення поставленої мети було зазначено ряд задач:

– узагальнити фізико-хімічні властивості амоніаку, які визначають його небезпеки;

– розробити методики прогнозування параметрів небезпек амоніаку у порівнянні з вуглеводнями на підставі показників надмолекулярної будови.

Виклад основного матеріалу дослідження. Небезпеки амоніаку визначаються його фізичними і хімічними властивостями, токсичністю та летючістю, які визначають можливості впливу на живі організми та біологічні системи. У природі він утворюється як проміжна ланка метаболізму живих організмів та під час гниття таких організмів, які містять нітрогеновмісні сполуки. Амоніак (NH_3) – це неорганічна речовина, за стандартних умов – легкий газ (0,771 кг/м^3) без кольору, має різкий їдкий задушливий запах і викликає сльозоточивість, добре розчинна у воді, утворює вибухонебезпечні суміші з повітрям за концентрацій 15–28 % та самоспалахує за температури 650 ^oC, надає корозійний вплив на деякі метали, токсична – є клітинною отрутою з задушливою та нейротропну дію для клітин мозку, викликає гіпоксію тканин, має IV клас небезпеки, ГДК (мг/м^3): разова – 0,2, середньодобова – 0,04, робочої зони – 20,0 (для гідразину N_2H_4 – $ГДК_{роб.зони}$= 0,1 мг/м^3) [10, 11], для короткочасного впливу (до 1 год) – 170 мг/м^3. Органолептична межа відчуття амоніаку людиною – 0,5 мг/м^3, що нижче за ГДК у робочій зоні, що надає можливість вчасно помітити витік амоніаку та залишити зону загазованості.

Механізм впливу амоніаку на організм визначається його високою водорозчинністю та створенням лужного середовища; він уражає слизові оболонки, викликає нежить, кашель, набряк дихальних шляхів і легень, хімічні опіки, може викликати сліпоту, задуху, гіпоксію,

серцебиття, судоми, біль у шлунку, смерть. Амоніак послаблення нюх, тому малі концентрації газу людина надалі не буде відчувати. При легкому отруєнні амоніак швидко виводиться з організму (з утворенням сечовини). Смертельною є концентрація 1500 мг/м^3 за умови 0,5 год контакту або 250мг/м^3 за 1 год контакту (за середньосмертельною концентрацією він попадає до 2-го класу небезпеки – до 5000 мг/м^3). Такі концентрації можуть виникнути лише у закритих приміщеннях або біля джерела аварійного витікання амоніаку. Протиотрути не існує. Токсичність амоніаку за його потрапляння у водойми може призвести до загибелі рослин і живих організмів; цю токсичність використовують для боротьби зі шкідниками сільськогосподарських культур. Тому за робіт з амоніаком застосовують ізолюючі або фільтруючі протигази з коробками КД, костюми хімічного захисту, маски, рукавиці.

Хімічні властивості амоніаку: розчинний в етанолі, ацетоні, трихлорометані (хлороформ), бензені; розчиняє деякі солі, метали (кольорові) й органічні сполуки (гуму); викликає корозію міді, цинку, сталі у присутності води; як слабкий луг реагує з кислотами (технологічно цінною є реакція отримання сульфату амонію: $2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$); згоряння у кисні повітря відбувається з виділенням N_2, H_2O і 316,5 кДж/моль тепла, реакція на платиновому каталізаторі дає оксиди нітрогену, з яких отримують нітратні кислоти; відновлює оксиди металів за нагріву; з металами 1, 2 груп, алюмінієм утворює аміди $Me_n(NH_2)_m$, іміди $Me_n(NH)_m$, нітриди Me_nN_m.

Фізичні властивості амоніаку [12]: температура плавлення – $t_{пл}$ = -77,75 ^oC, кипіння – $t_{пл}$ =-33,35 ^oC, у рідкому стані – безбарвна рідина з густиною 680 кг/м^3, у твердому – безбарвні кристали кубічної форми; зберігають у рідкому стані за тиску 7–18 атм., в рідкому стані є діелектриком, за виходу в атмосферу утворює щільний дим.

Амоніак застосовують, головним чином, для виробництва азотних безнітратних добрив, а також у технологіях виготовлення нітратної кислоти, кальцинованої соди, вибухових речовин, пластмас та синтетичної гуми, барвників тканин та волосся, у дубільній промисловості, у складі миючих, чистячих, відбілюючих, дезінфікуючих та косметологічних засобів, у технології азотування сталевих виробів (для підвищення твердості, зносо- та корозійної стійкості), а також як холодоагент у холодильних установках (має велику теплоту випаровування: 1373 кДж/кг). Максимальний обсяг зберігання – 30000 т. Транспортують у цистернах, трубопроводом або балонах жовтого кольору з чорними літерами «АМОНІАК».

Амоніак має значну розчинність у воді – в 1 л за t = 20 °C – 700 л, за t = 0 °C – 1200 л, за t = 96 °C – 13 л, утворює гідрати $NH_3 \cdot H_2O$ (умовно називають гідроксидом амонію) і $2NH_3 \cdot H_2O$. У розчині виникає рівноважна система з молекул амоніаку, води, іонів амонію NH_4^+ і гідроксид-іонів OH^-, але виділити у чистому вигляді гідроксид амонію неможливо. Тим не менш даний розчин має свої фізико-хімічні властивості: лужну реакцію, є листовим та ґрунтовим добривом, швидко розкладається з виділенням амоніаку (тому його вносять у ґрунт на 15 см), густина 880 кг/м³, для товарних розчинів $t_{кип}$ = 24,7–40 °C (тиск пари 101,3 кПа), $t_{пл}$ = -91,5°C, випадання кристалів $t_{крист}$ = -31,3– -53,9 °C [11]. Водні розчини амоніаку використовують як дезінфікуючий засіб, азотне добриво, регулятор кислотності у харчовій промисловості.

Водний розчин називають аміачною водою та виробляють з вмістом амоніаку до 25 %, а у фармакології розчин з вмістом до 10 % називають нашатирним спиртом. Така система також утворюється під час осадження хмари аварійного виходу амоніаку, поступово вона віддає амоніак, але відносно повільно, тому критичні токсичні концентрації на відкритому просторі не досягаються. Аміачна вода має підвищену корозійну активність до алюмінію, міді та її сплавів, чавуну, сталі (навіть нержавіючої). ГДК амоніаку у воді становить 0,5 мг/л. З огляду на низьку температуру кипіння та зменшення розчинності амоніаку у воді за збільшених температур – хмару більш ефективно осаджувати більш холодною водою.

Ємності з аміачною водою мають бути герметичними з нижнім і верхнім люками злива. Для запобігання загазованості атмосфери вони мають бути обладнані «газовою обв'язкою» і запобіжно-випускним клапаном – на випуск надлишкового тиску 50 кПа та на впуск повітря за зниження тиску на 25 % від атмосферного. «Газова обв’язка» – це система

поєднання з буферним газозбірником, який заповнюється парою, що витискається, і збирає конденсат назад під час циклів малого дихання за коливання температур потягом доби, та великого дихання за заповнення спорожнілого резервуару, що запобігає великим викидам амоніаку.

У випадку аварії технологічного процесу зі зберіганням або транспортуванням амоніаку відбувається викид рідкого або газоподібного стану в навколишнє середовище. Часто аварії відбуваються з амоніакопроводами. Рідка фаза швидко перетворюється на пару, яка утворює задимлену зону загазованості в атмосфері. За декілька перших хвилин аварії в атмосферу переходить до 20 % наявної небезпечної хімічної речовини. Виникає первинна хмара з високою концентрацією амоніаку. Вторинна хмара утворюється під час випаровування амоніаку з дзеркала аварійного розливу, утворюються концентрації у 100–1000 разів менші, ніж у первинній хмарі. Але час дії та глибина поширення цієї хмари буде значно більшою.

За умови здійснення аварійно-рятувальних робіт необхідно працювати з навітряної сторони від місця виходу амоніаку, використовувати у зоні зараження засоби індивідуального захисту, оминати місця з розливом амоніаку; необхідно провести евакуацію людей із зони зараження, а також запобігти виникненню джерел запалювання. Під час пошуку та евакуації шукають потерпілих на робочих місцях, шляхах евакуації, поблизу джерела аварії за вітром, звертають увагу на верхні поверхи. Амоніак легший повітря, тому під час аварійного витікання його концентрації будуть меншими у підвалах та перших поверхах будинків, спроби вийти на дах по сходах ведуть в області з високими концентраціями. Мала густина та розчинність у воді приводять до того, що амоніак не викликає тривалого зараження місцевості. З зовнішнього середовища в організм людини амоніак, як правило, потрапляє через органи дихання та під час контакту зі слизовими поверхнями (очі). Потрапляння через шкіру та шлунок є не типовим (рідкий амоніак за контакту зі шкірою викликає обмороження та виразки). Потерпілих за умови дії аміачної хмари розташовують на свіжому повітрі, після холодильного ефекту випаровування – зігрівають, проти пересихання дихальних шляхів дають зволожений кисень. Слизові поверхні та шкіру обмивають 2 % розчином борної кислоти або оцту більше за 15 хв.

Внаслідок токсичності підприємствам з обертанням амоніаку необхідно мати ресурси для його перекачки, нейтралізації, регенерації, транспортування, знешкодження та утилізації, як, наприклад, у холодильних системах, де його використовують у сумішах з розчинниками. У разі нейтралізації амоніак переводять у сполуки корисні для подальшого використання, наприклад, у добрива. У промисловості технологічну реакцію нейтралізації амоніаку як слабкої основи проводять сильною кислотою, частіше сульфатною – з отриманням сульфату амонію (як добрива або антипірена) За умов аварійного витікання зону аварійного розливу обмежують земляним обвалуванням та проводять реакцію з водними розчинами хлоридної або сульфатної кислот (10 %), а також сульфату амонію (2 %). Реакція з нітратною кислотою проходить з утворенням нітрату амонію (аміачної селітри), який є добривом, але водночас й вибухонебезпечною сполуко. Проводять нейтралізацію й водним розчином ортофосфорної кислоти, з утворенням гідро- та дігідрофосфату амонію, які використовують як добрива або компоненти вогнегасних порошків загального призначення (інгібуюча дія на полум'я). Для знешкодження 1 т рідкого амоніаку необхідно до 15 т наведених кислот або до 20 т води. За утворення пароповітряної хмари амоніаку з великими концентраціями її осаджують розпорошеною водою без нормування інтенсивності подавання. Знешкодження аварійного розливу рідкого амоніаку водою не бажано проводити, оскільки над таким розчином можуть утворитися як токсичні, так й вибухонебезпечні концентрації амоніаку.

Під час робіт всередині резервуарів та інших замкнених систем мають бути вжиті заходи безпеки [13, 14]. Над аміачною водою в ємності у паровій фазі присутній амоніак у концентраціях, що перевищують ГДК, а можливо досягають вибухонебезпечної межі 15 %. Після спорожнення цих ємностей та систем вони заповнені парогазовою сумішшю приблизно того ж складу, що була над розчином. Тому при обслуговування таких систем

необхідні ті саме заходи безпеки, як під час робіт з ємностями з-під горючих та токсичних рідин. Необхідно забезпечити відсутність джерел запалювання під час ремонту ємностей з під аміачної води також в радіусі 10 м до промивки та продувки водяною парою з періодом провітрювання.

За умови виникнення пожежі рідкого амоніаку – огороджують зону радіусом 300 м біля місця розливу, резервуару чи устаткування. За можливістю із зони пожежі вивозять інші ємності з горючими рідинами або проводять охолодження водою з найбільшої відстані. Гасіння здійснюють розпорошеною водою або повітряномеханічною піною з найбільшої відстані. За умови продовження витікання амоніаку намагаються загерметизувати систему або ємність.

Можливо провести аналіз походження небезпечних властивостей амоніаку шляхом порівняння з іншими хімічними речовинами близької будови. Більш зручними речовинами для визначення кореляцій між певними властивостями речовини є вуглеводні, оскільки у межах одного гомологічного ряду існує менше факторів впливу, тому певні взаємозв'язки простіше прослідкувати. Найпростішою органічною сполукою є метан, який за будовою схожий на амоніак, а етан – схожий на гідразін. На цій сполуці гомологічний ряд амоніаку припиняється. Для порівняння з амоніаком обрано алкани та спирти, фізико-хімічні властивості та кластерна будова яких добре вивчені [12, 15, 16].

Стосовно очікуваного характеру зміни фізико-хімічних властивостей у гомологічних рядах то можна зауважити, що параметри, які розраховуються за кількістю атомів у молекулі зростають лінійно, але частка такого зростання зменшується експоненційно та без коливань. Інші фізико-хімічні параметри поводять себе близьким чином, але мають значні флуктуаційні відхилення, наприклад $t_{пл}$ [17, 18]. Оперуючи лише будовою молекул це пояснити неможливо [17], але за умови кластеризації молекул зі зміною місця поєднання за їх довжиною та координаційного числа виникає довжина кластеру між кінцевими функціональними групами непропорційна довжині молекули. Ця довжина обмежує вільний пробіг електрону.

Будь-який фізико-хімічний параметр, який має виражену пульсаційність може бути індикатором кластерної будови, такими є температури плавлення $t_{пл}$ та самоспалахування $t_{сс}$, а також розчинність у воді γ та густина рідкого стану ρ. Якщо зміна параметру поводить себе подібним чином до іншого – можна говорити про подібність надмолекулярних структур. Щоб скористатися цими параметрами для моделювання кластерів відповідного стану речовини, спочатку необхідно побудувати модулюючу залежність. Тоді, якщо кластери різних речовин мають однакову довжину $n_{Секв}$ та молярну масу М, то вони будуть мати однаковий певний параметр, наприклад, $t_{пл}$ [19, 20]. Для узагальнення такого принципу введено показник «легкість плавлення» $n_M = n_{Секв}M^{0,2}$, тоді отримана залежність для $t_{пл}$ має вигляд:

$$t_{пл} = 900(n_M^{0,12} - 1{,}714),\ ^oC, \qquad (1)$$

З цієї формули зворотнім розрахунком можна визначити за відомою $t_{пл}$ значення n_M; його можна отримати і шляхом моделювання серії кластерів з різною точкою кластеризації; з яких обирається варіант з найменшою похибкою. Наприклад, за такою схемою визначення з $t_{пл}$ мурашиної кислоти корелює будова гексамеру. Тоді під час випаровування ця структура руйнується до димерів, які відомі для пари цієї кислоти. Аналіз за такою схемою гектану $C_{100}H_{202}$ за умови кластерної будови димеру, як і для інших алканів, передбачає довжину кластеру «56», тоді інші атоми «С» димеру знаходяться у глобулі, довжина якої працює як «1». У молекулах органічних сполук поширюються електронні ефекти, дія індуктивного ефекту затухає на 5-му атомі «С» у ланцюгу. Тому є дискратизація властивостей ділянками молекули по 5 каркасних атомів, накладання інших електронних ефектів може змінювати це число.

Розглянемо залежність гранично-допустимої концентрації (ГДК)в гомологічних рядах органічних сполук. Цей параметр описує критичну концентрацію, більше за яку організми

перестають справлятися з виводом певної речовини без отримання шкоди. Токсичні речовини можуть потрапляти в організм людини через дихальні шляхи, шлунковий тракт, покривні та слизові поверхні, після чого розносяться по організму кровообігом. Тоді виникає значна роль водорозчинності даної речовини. Серед н-алканів цей параметр є максимальним в пропану та бутану з різким зменшенням на 7 порядків вже для ейкозану [21], що є характерним і для н-спиртів починаючи з бутанолу. Тоді можна очікувати існування певної відповідності між зміною в гомологічних рядах органічних сполук ГДК та водорозчинності.

Деякі розчини мають азеотропні властивості; ці склади не розділяються перегонкою, а температура кипіння $t_{кип}$ може бути непрогнозовано більшою або меншою, ніж в компонентів. Але для досліджених водних азеотропних складів $t_{кип}$ суміші є меншою, ніж у води та розчиненої органічної речовини (наприклад, спирту). У всьому діапазоні існування водних розчинів для даного спирту існує лише одна точка азеотропності; можна вважати, що їй відповідає певна стійка кластерна водо-спиртова структура. Якщо такий кластер буде мати меншу довжину, ніж кластер окремого компоненту, то і $t_{кип}$ розчину буде меншою, та навпаки. У розчинах, відмінних від такої пропорції, один з компонентів знаходиться в надлишку. Серед н-алканів найменший вміст води має азеотроп розчину пентану (1,4 % за масою, для діапазону метан–бутан даних не вказано); серед н-спиртів – етанолу (4 % за масою) [23]. Відоме явище, що навіть одна молекула розчиненої речовини структурує увесь об'єм води, тобто кооперативно налаштовує шляхом пошарової асоціації біля себе певну кількість молекул води; чим більша ця кількість – тим менша водорозчинність та асоціат є більш важким та менш рухливим.

На рис. 1, порівняно зміну ГДК та ОБРД (орієнтовний безпечний рівень дії) н-алканів, н-алкенів, н- та ізо-спиртів [11] (н-алкани масштабовано по додатковій осі).

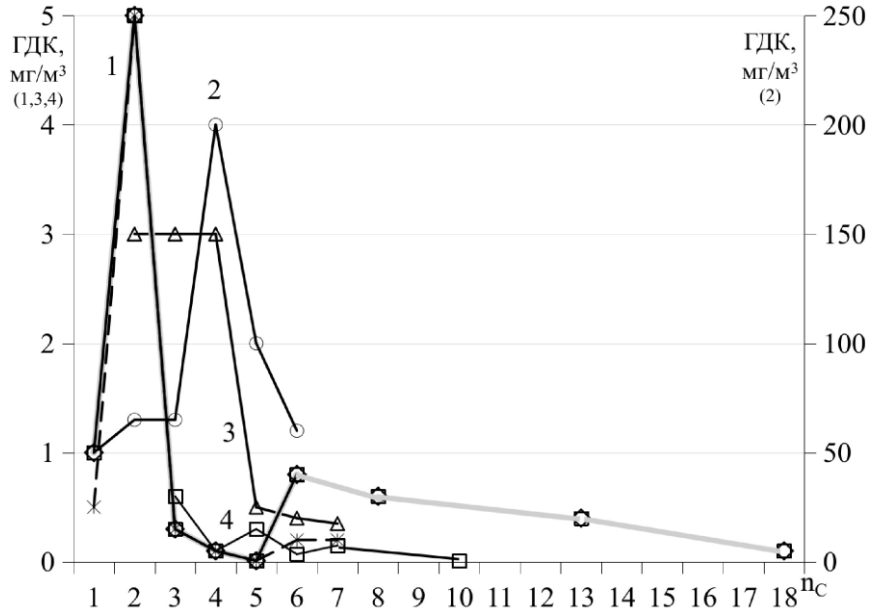

Рисунок 1 – Гранично допустимі концентрації [11] (●, ♦, ■ – ОБРД): алкани (2, ○, ●), алкени (3, Δ), н-спирти (1, ◊, ♦, ж), ізо-спирти (4, □, ■); суцільна лінія – разова ГДК, пунктирна лінія – середньодобова ГДК

Аналіз залежностей на рис. 1 показує, що для довгих молекул органічних сполук різних рядів ГДК є меншою, а токсичність більшою (крім першого гомологу); також – токсичність н-алканів на 2 порядки менша, ніж для інших розглянутих класів речовин; крім того, існує коливальність ГДК у межах ряду речовин. Чергування значень параметру у гомологічному ряду пояснюється чергуванням кластерної будови для молекул парною та непарною кількістю каркасних атомів або за іншим принципом. Відмітимо, що для н- та ізо-

спиртів ГДК змінюється схожим чином, а ізо-алкани є у 1000 разів більш токсичними, ніж аналогічний н-алкан; так, ГДК пентану 100 мг/м^3, а ізо-пентану 0,1 мг/м^3 [11].

За умови співставлення разової та середньодобової ГДК спиртів нормальної будови, то у більшості випадків вони близькі або разова є дещо більшою. Для разової ГДК, починаючи з гексилового спирту помітно ступінчасте зростання (зменшення небезпеки), тобто з довжини карбонового ланцюга 6 після затухання індуктивного ефекту з можливістю конформних змін та формуванням менш довгого кластеру. Так, довжина пропілового спирту з групою «ОН» становить 4, а н-гексанол виявляє властивості як з довжиною 3,5. Уявне зменшення довжини молекул можна описати фактичним зменшенням довжини кластеру. Раніше нами описано метиловий спирт у стані «рідина» як гексамер з повною довжиною 12, етиловий та ізопропіловий спирти описано як тетрамери – теж з довжиною 12; для водних розчинів до н-пропанолу прийнято будову мономеру який асоційовано з 1 молекулою води, надалі певний коефіцієнт кластеризації поступово зростає; рідкий стан алканів та алкенів (крім перших гомологів) описано найменшими кластерами – димерами, більшість н-спиртів – тетрамерами [9, 22]. Тоді виявляється, що спирти з аналогічною довжиною головного карбонового ланцюга мають у 2 рази довшу надмолекулярну структуру. Тоді, якщо розглянути дані рис. 1 за довжиною кластерів екстремуми усіх залежностей (1–4) майже накладаються.

Якщо водорозчинність є базовою властивістю речовин під час формування показників їх токсичності, можна проаналізувати залежність для ГДК (разової) на подібність до водорозчинності та складу водоазеотропної суміші на прикладі н-спиртів, рис. 2. Для наочності водорозчинність пораналізовано як функцію $f(\gamma)=3\gamma^{0,1}$ Аналіз наведених залежностей показує, що профілі зниження водорозчинності, частки в азеотропі спирту та ГДК зі зростанням кількості атомів «С» поводять себе схожим чином. Так, від бутилового до тридецилового спирту водорозчинність знижується на 4 порядки, а разова ГДК від етилового до пентилового спирту знижується приблизно на 3 порядки. Відмітимо, що метанол у сумішах з водою не має азеотропного складу (рідкий та твердий стани якого раніше описано гексамерною будовою [9, 22]). Крім водорозчинності у механізмі формування токсичності речовин існує питання подолання ними мембран клітин, що також може здійснюватися за механізмами утворення тимчасових комплексів з молекулами мембран. Відповідно мала ГДК метанолу передбачає утворення більшого кластеру під час цього процесу, ніж для етанолу.

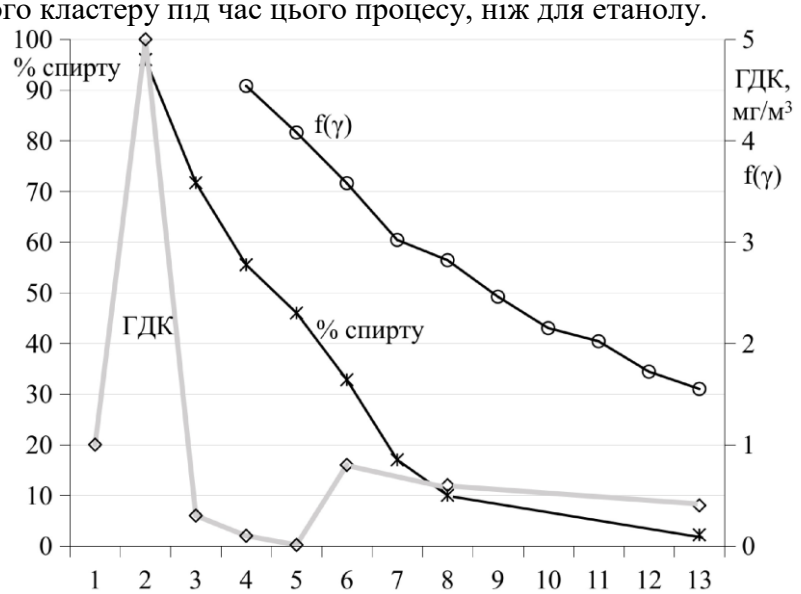

Рисунок 2 – Зміна разової ГДК, водорозчинності та концентрації в азеотропі н-спиртів

Потрібно проаналізувати властивості амоніаку та його водних розчинів за можливістю утворення кластерних структур. Якщо певні молекули не поєднуються у певному розчині у кластери, то у даній рідині ефекту розчинності немає. Водорозчинність часто використовують для усунення небезпек після аварійного витікання і зараження

поверхонь багатьма речовинами у межах проведення операцій нейтралізації, дезінфекції, деконтамінації, осадження хмари.

Типовими товарними водними розчинами амоніаку є 25 мас % (концентрований розчин з густиною ρ = 0,91 г/см³) та 10 мас %. В цих розчинах переважають певні асоціати. Молярні маси амоніаку та води майже однакові (17 та 18 г/моль), тому 25 % – це співвідношення 1:3, тобто молекула амоніаку по місцям розташування атомів гідрогену кластеризує 3 молекули води за рахунок водневого зв'язку; для розчину 10 % – співвідношення 1:9, тобто до молекули амоніаку у 3-х площинах асоціюється по 3 молекули води (як тимчасова ймовірнісна структура). Водорозчинність амоніаку за довідковими даними [12]: до 700 л (495,8 г, 29,2 моль) за 20 ^{o}C на 1 л (1000 г, 55,5 моль), а співвідношення амоніак:вода близько до 1:2 (дігідрат амонію); до 1200 л (910,7 г, 53,6 моль) за 0 ^{o}C в 1 л (1000 г, 55,5 моль), тобто співвідношення амоніак:вода близько до 1:1 (гідрат амонію) (за обраних температур амоніак – газ).

Для опису $t_{пл}$ амоніаку за формулою (1) спрацював коефіцієнт кластеризації 14, що надає за формулою $t_{пл}$ = - 78,3 ^{o}C проти -77,75 ^{o}C за довідковою інформацією [12]).

Стехіометричне співвідношення для горіння амоніаку β = 0,75 (за стандартним розрахунком [24]) можна описати пропорцією амоніак:кисень 4:3 (тетрамер амоніаку і 3 пероксидні сполучення), нижню КМПП описує пропорція 1:1 (амоніачно-пероксидний димер, β = 1, що за розрахунком стехіометричної пероксидної пропорції дає 17,36 %, за дослідом – 15 % [12]), верхню КМПП – як 2:1 (димер амоніаку та 1 пероксиде сполучення з β = 0,5, що надає 29,59 %, за дослідом – 28 %). Якщо, як й для стехіометричної умови горіння, для водного розчину базовим кластером асоціації амоніаку з водою прийняти тетрамер, можна оцінити його розчинність у воді за методикою [22]: довжина кластеру – 4, кількість кластеризованих молекул H_2O – 14, за розрахунком отримано 819,7 г/л, що близько до його водорозчинності за 0 ^{o}C – 910,7 г/дм^3.

Висновки. 1. Амоніак є хімічно і пожежонебезпечною неорганічною речовиною, яка легша за повітря. Створює небезпечну загазованість у верхніх частинах приміщень, не викликає тривале зараження місцевості, аварійний розлив створює небезпеку на час його існування на глибину поширення вторинної пароповітряної хмари. За токсичною дією він є клітинною отрутою IV класу небезпеки, вимагає захисту очей, шкіри, органів дихання шляхом застосування костюмів хімічного захисту та фільтруючих протигазів з коробками КД. Ліквідацію аварійного виходу проводять осадженням хмари розпорошеною водою і нейтралізацію розливу водними розчинами сильних кислот (на 1 т рідкого амоніаку – до 15 т кислот або до 20 т води. Аміачна вода за аварійного розливу або сполучення ємності з повітрям також створює небезпечну зону загазованості, але меншого розміру. Ємності з аміачною водою мають бути обладнані буферним газозбірником для демпфірування малого та великого «дихання».

2. Близьку будову до амоніаку має метан. ГДК вуглеводнів в цілому менша для більш довгих молекул, як і для пари амоніак–гідразин. Небезпека н-алканів на 2 порядки менша, ніж н-алкенів та спиртів. Існує нелінійність у вигляді коливань ГДК у рядах органічних речовин, що передбачає кластерну будову під час їх метаболізму в організмі. Поширено методику опису кластерів за значенням їх температур плавлення на аналіз властивостей амоніаку: температуру плавлення описано коефіцієнтом кластеризації К = 14; стехіометричну умову горіння – як тетрамер амоніаку з 3 пероксидними сполученнями; нижню КМПП – як гідропероксид амоніаку з β = 1; верхню – як димер амоніаку з 1 пероксидним сполученнями та β = 0,5; водний розчин за схемою, близькою до стехіометричних умов горіння, як тетрамер і 14 пов'язаних з ним молекул води. Прийняті моделі дають результати розрахунку близькі до довідкових значень.

Під час подальших досліджень передбачено провести: 1) дослідну ідентифікацію кластерів токсичних речовин в організмі; 2) розрахункове моделювання опису ГДК.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Національна доповідь про стан техногенної та природної безпеки в Україні у 2013 році. Київ: УНДІ ЦЗ ДСНС України, 2014. 542 с.

2. Дослідження загальних тенденцій сучасного розвитку виробництва амоніаку / А.К. Бабіченко та ін. Technology audit and production reserves. 2014. №5(1). С. 55–60.

3. Ковальов О.С., Трегубов Д.Г. Аналіз стану хімічної безпеки на Україні у світі аварій на підприємствах з обертанням амоніаку. Науковий вісник будівництва. 2013. №74. С. 390–394.

4. Vaida T. Ensuring the safety of citizens by rescuers/police officers in case of a chemical attack (accident at a chemical enterprise) in the conditions of marital law. ScienceRise: Juridical Science. 2023. №4(26). P. 37–48.

5. Маховський В. О., Крюковська О. А. Аналіз аварійних ситуацій і аварій аміачно-холодильних установок на підприємствах харчової та переробної промисловості. Збірник наукових праць ДДТУ. Технічні науки. 2014. №1. С. 291–297.

6. Шульга І. В., Мірошниченко Д. В., Богоявленська О. В. Основи технології коксування вугілля: посібник. Харків–Тернопіль: Крок, 2022. 128 с.

7. Бабаджанова О. Ф., Войтович Д. П. Використання методу FTA для аналізу небезпеки аміачних трубопроводів. Науковий вісник НЛТУ України. 2019. №29(7). С. 124–128.

8. Біляєв М. М., Берлов О. В., Машихіна П. Б., Якубовська З. М. Математичне моделювання процесу забруднення атмосферного повітря при аварійному витоку амоніаку. Österreichisches Multiscience Journal. 2021. №1(46). С. 24–29.

9. Трегубов Д., Тарахно О., Соколов Д., Трегубова Ф. Ідентифікація кластерної будови вуглеводнів за температурами плавлення. Проблеми надзвичайних ситуацій. 2021. №34. С.94–109.

10. Мігович Г. Г., Пшеничний В. Н. Аварійно хімічно небезпечні речовини. Київ: Приватінформ, 2003. 125 с.

11. Державні медико-санітарні нормативи. ГДК хімічних і біологічних речовин в атмосферному повітрі населених місць [Чинний від 2024-05-24]. К.: МОЗ, 2024. 120 с.

12. Quickly find chemical information from authoritative sources. Pubchem, U.S. National Library of Medicine. URL: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/.

13. НПАОП 0.00-1.73-14. Правила охорони праці та безпечної експлуатації технологічних трубопроводів [Чинні від 12.11.2014, наказ №755]. Київ: Міненерговугілля України, 2014. 18 с.

14. НПАОП 24.0-1.21-14. Правила безпечної експлуатації наземних складів синтетичного рідкого амоніаку [Чинні від 12.11.2014, наказ №754]. Київ: Міненерговугілля України, 2014. 17с.

15. Search for Species Data by Chemical Name. NIST Chemistry WebBook. U.S. Department of Commerce. doi: 10.18434/T4D303.

16. Glassman I., Yetter R. A. Combustion. London: Elsevier, 2014. 757 p.

17. Cluster Structure Control of Coatings by Electrochemical Coprecipitation of Metals to Obtain Target Technological Properties / Yu. Hapon et al. Solid State Ph. 2022. Vol. 334. P. 70–76.

18. Oscillation and Stepwise of Hydrocarbon Melting Temperatures as a Marker of their Cluster Structure / D. Tregubov et al. Solid State Phenomena. 2022. Vol. 334. P. 124–130.

19. 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.

20. Трегубов Д.Г., Трегубова Ф.Д. Дослідження впливу надмолекулярної будови на параметри пожежної небезпеки вуглеводнів. Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація. 2024. Т.8(2). С. 133–146.

21. Nonlinearities correlation of n-alkanes and n-alcohols physicochemical properties / D. Tregubov et al. Проблеми надзвичайних ситуацій. 2024. № 1(39). С. 4–24.

22. Співвідношення властивостей у гомологічних рядах вуглеводнів / Д.Г. Трегубов та ін. Проблеми надзвичайних ситуацій. 2023. № 38. С. 96–118.

23. Gmehling Jü., Menke Jo., Krafczyk Jö., Fischer K. A data bank for azeotropic data – status and applications. Fluid Phase Equilibria. 1995. Vol. 103(1). P. 51–76.

24. Фізико-хімічні основи розвитку та гасіння пожеж горючих рідин / Д.Г. Трегубов та ін. Х.: НУЦЗ України, 2023. 230 с. URL: http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/19111

REFERENCES

1. Natsional′na dopovid′ pro stan tekhnohennoyi ta pryrodnoyi bezpeky v Ukrayini u 2013 rotsi. Kyyiv: UNDI TSZ DSNS Ukrayiny, 2014. 542 s.

2. Doslidzhennya zahal′nykh tendentsiy suchasnoho rozvytku vyrobnytstva amoniaku / A.K. Babichenko ta in. Technology audit and production reserves. 2014. №5(1). S. 55–60.

3. Koval′ov O.S., Trehubov D.H. Analiz stanu khimichnoyi bezpeky na Ukrayini u sviti avariy na pidpryyemstvakh z obertannyam amoniaku. Naukovyy visnyk budivnytstva. 2013. №74. S. 390–394.

4. Vaida T. Ensuring the safety of citizens by rescuers/police officers in case of a chemical attack (accident at a chemical enterprise) in the conditions of marital law. ScienceRise: Juridical Science. 2023. №4(26). P. 37–48.

5. Makhovskyi V. O., Kriukovska O. A. Analiz avariinykh sytuatsii i avarii amiachno-kholodylnykh ustanovok na pidpryiemstvakh kharchovoi ta pererobnoi promyslovosti. Collection of scholarly papers of DSTU. Ser. Technical Sciences. 2014. №1(24). S. 291–297.

6. Shul′ha I. V., Miroshnychenko D. V., Bohoyavlens′ka O. V. Osnovy tekhnolohiyi koksuvannya vuhillya: posibnyk. Kharkiv–Ternopil′: Krok, 2022. 128 s.

7. Babadzhanova O. F., Voytovych, D. P. Using the Fta Method for Hazard Analysis of Ammonia Pipelines. Scientific Bulletin of UNFU. 2019. №29(7), P. 124–128.

8. Bilyayev M. M., Berlov O. V., Mashykhina P. B., Yakubovs′ka Z. M. Matematychne modelyuvannya protsesu zabrudnennya atmosfernoho povitrya pry avariynomu vytoku amoniaku. Österreichisches Multiscience Journal. 2021. №1(46). S. 24–29.

9. Trehubov D., Tarakhno O., Sokolov D., Trehubova F. Identyfikatsiia klasternoi budovy vuhlevodniv za temperaturamy plavlennia. Problemy nadzvychainykh sytuatsii. 2021. №34. S.94–109.

10. Mihovych H. H., Pshenychnyy V. N. Avariyno khimichno nebezpechni rechovyny. Kyyiv: Pryvatinform, 2003. 125 s.

11. Derzhavni medyko-sanitarni normatyvy. HDK khimichnykh i biolohichnykh rechovyn v atmosfernomu povitri naselenykh mists′ [Chynnyy vid 2024-05-24]. K.: MOZ, 2024. 120 s.

12. Quickly find chemical information from authoritative sources. Pubchem, U.S. National Library of Medicine. URL: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/.

13. NPAOP 0.00-1.73-14. Pravyla okhorony pratsi ta bezpechnoyi ekspluatatsiyi tekhnolohichnykh truboprovodiv [Chynni vid 12.11.2014, nakaz №755]. Kyyiv: Minenerhovuhillya Ukrayiny, 2014. 18 s.

14. NPAOP 24.0-1.21-14. Pravyla bezpechnoyi ekspluatatsiyi nazemnykh skladiv syntetychnoho ridkoho amoniaku [Chynni vid12.11.2014,nakaz№754]. Kyyiv: Minenerhovuhillya Ukrayiny, 2014. 17s.

15. Search for Species Data by Chemical Name. NIST Chemistry WebBook. U.S. Department of Commerce. doi: 10.18434/T4D303.

16. Glassman I., Yetter R. A. Combustion. London: Elsevier, 2014. 757 p.

17. Cluster Structure Control of Coatings by Electrochemical Coprecipitation of Metals to Obtain Target Technological Properties / Yu. Hapon et al. Solid State Ph. 2022. Vol. 334. P. 70–76.

18. Oscillation and Stepwise of Hydrocarbon Melting Temperatures as a Marker of their Cluster Structure / D. Tregubov et al. Solid State Phenomena. 2022. Vol. 334. P. 124–130.

19. Trehubov D. H., Sharshanov A. Ya., Sokolov D. L., Trehubova F. D. Prohnozuvannia naimenshykh nadmolekuliarnykh struktur alkaniv normalnoi ta izomernoi budovy // Problemy nadzvychainykh sytuatsii. 2022. №35. S. 63-75.

20. Trehubov D., Trehubova F. Doslidzhennya vplyvu nadmolekulyarnoyi budovy na parametry pozhezhnoyi nebezpeky vuhlevodniv. Nadzvychayni sytuatsiyi: poperedzhennya ta likvidatsiya. 2024. Vol. 8(2). P. 133–146.

21. Nonlinearities correlation of n-alkanes and n-alcohols physicochemical properties / D. Tregubov et al. Problems of Emergency Situations. 2024. № 1(39). P. 4–24.

22. Correlation of properties in hydrocarbons homologous series / D. Tregubov et al. Problems of Emergency Situations. 2023. № 38. P. 96–118.

23. Gmehling Jü., Menke Jo., Krafczyk Jö., Fischer K. A data bank for azeotropic data – status and applications. Fluid Phase Equilibria. 1995. Vol. 103(1). P. 51–76.

24. Fizyko-khimichni osnovy rozvytku ta hasinnya pozhezh horyuchykh ridyn / D. Trehubov et al. Kh.: NUTSZ Ukrayiny, 2023. 230 s. URL: http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/19111

***Dmytro TREGUBOV**, PhD, Associate Professor*
***Yuliana HAPON**, PhD, Associate Professor*
***Vitalii NUIANZIN**, PhD, Associate Professor*
***Artem MAIBORODA**, PhD, Associate Professor*
Flora TREHUBOVA
National University of Civil Protection of Ukraine

PREDICTION OF AMMONIA DANGERS TAKING INTO ACCOUNT THE SUPRAMOLECULAR STRUCTUR

The work aim is to analyze the ammonia hazards, ways to eliminate them, and to develop methods for hazards parameters predicting by the supramolecular structures modeling in comparison with hydrocarbons. The work task is to summarize information about ammonia hazards, analyze their origin, and extend assessing methods of the hydrocarbons supramolecular structure to the ammonia description. The work analyzes the formation of physicochemical hazard indicators of ammonia and its aqueous solutions. A supramolecular structure influence theoretical assessment on the hazards genesis was carried out. Attention is focused on the developments lack for the such implementation an approach for ammonia. A standard techniques review for eliminating the dangers of ammonia and its aqueous solutions during storage or use in technological processes, as well as in the emergency leakage case, was carried out. Using the hydrocarbons example, the stepwiseness and decrease of maximum permissible concentrations (MPC) in homologous series, which is preserved for the ammonia–hydrazine pair, is shown. The close nature of the change in MPC, solubility in water, and the n-alcohols content in the azeotropic mixture with water was observed. The melting temperature, stoichiometric conditions of combustion, flammability limits, solubility in water were described in cluster structure parameters with a good correlation. To predict the ammonia properties, various schemes of the supramolecular structure worked: for the melting state, different combustion conditions, solubility in a water. The melting temperature is described by the clustering coefficient K = 14; the combustion stoichiometric condition – as an ammonia tetramer with 3 peroxide bridges; lower FL – as ammonia hydroperoxide with β = 1; the upper FL – as an ammonia dimer with 1 peroxide bridge with β = 0.5, an aqueous solution according by a scheme close to stoichiometric combustion conditions, as a tetramer and 14 associated water molecules.

***Key words:** ammonia, hydrocarbons, hazards parameters, maximum permissible concentration, supramolecular structure, cluster, length.*