Вісник ЛДУБЖД

Bulletin of Lviv State University of Life Safety

ISSN 2078-4643 (print), ISSN 2708-1389 (online)
https://journal.ldubgd.edu.ua/index.php/Visnuk/
УДК 614.841
DOI: 10.32447/20784643.23.2021.05

М.Я. Карвацька, О.І. Лавренюк, В.-П.О. Пархоменко, Б.М. Михалічко
Львівський державний університет безпеки життєдіяльності

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ІНГІБУВАЛЬНОГО ВПЛИВУ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НЕОРГАНІЧНИХ СОЛЕЙ КУПРУМУ(II) НА ГОРІННЯ ВУГЛЕВОДНІВ

Вступ. Пошук хімічних речовин, здатних проявляти значну вогнегасну дію та створення на їх основі нових вогнегасних засобів – це вкрай актуальне завдання пожежної безпеки. З літературних джерел відомо, що доволі ефективний інгібувальний вплив на горіння вуглеводнів здатні чинити водні вогнегасні речовини (ВВР) нового типу на основі розчинених у воді неорганічних солей перехідних металів, зокрема, хлоридів купруму(II). Втім, механізм інгібування горіння вуглеводнів цим класом речовин досі до кінця не вивчений. Проте достовірна інформація про процеси, які відбуваються в полум'ї після внесення туди аерозолю згаданих ВВР, дає змогу здійснювати систематичний пошук більш оптимального хімічного складу розчинених у воді неорганічних солей інших *d*-металів, і таким чином створювати вогнегасні засоби нового покоління.

Мета. Розкрити особливості взаємодії концентрованих водних розчинів хлоридів купруму(II) з хімічно активними частинками в полум'ї.

Методи. Квантово-хімічні розрахунки хімічної активності радикалів, які з'являються в полум'ї та фізико-хімічних процесів, що відбуваються в полум'ї після внесення туди аерозолю ВВР.

Результати. Розрахунковими методами досліджено механізм вогнегасної дії водних розчинів неорганічних солей купруму(II) на горіння вуглеводнів. Була встановлена послідовність стадій хімічних перетворень, які відбуваються в полум'ї під час інгібування горіння вуглеводнів концентрованими розчинами $CuCl_2$ та $K_2[CuCl_4]$, та теплові ефекти всіх реакцій, що супроводжують кожне з цих постадійних перетворень. Виявилося, що стадії взаємодії газоподібних молекул Cu_2Cl_4 з радикалами ·OH і ·H в полум'ї з утворенням спочатку радикально-молекулярного комплексу, а потім і молекулярного комплексу є визначальними в цьому процесі інгібування і відображають процеси переривання ланцюгових реакцій, тобто деактивації радикалів в полум'ї.

Висновки Отже, методом квантово-хімічних розрахунків був запропонований механізм інгібування горіння вуглеводнів солями купруму(II). Цей процес описується асоціативним механізмом, визначальний елементарний акт якого здійснюється за схемою приєднання в полум'ї активних радикалів (частинок ·OH) до газоподібних молекул Cu_2Cl_4 з утворенням радикально-молекулярного комплексу $[\{Cu(\cdot OH)Cl_2\}_2]$ і подальшою його деактивацією частинками ·H. Цей процес є стереоспецифічним, де найбільш ймовірним місцем атаки є координований з Cu атом O частинки ·OH, на p_z-орбіталі якого розміщений неспарений електрон.

Ключові слова: неорганічні солі купруму(II), водні вогнегасні речовини, інгібітори горіння, квантово-хімічне моделювання.

M.Ya. Karvats'ka, H. Lavrenyuk, V.-P.O. Parhomenko, B. Mykhalichko
L'viv State University of Life Safety

QUANTUM CHEMICAL SIMULATION OF THE INHIBITORY EFFECT OF AQUEOUS SOLUTIONS OF INORGANIC COPPER(II) SALTS ON THE COMBUSTION OF HYDROCARBONS

Introduction. The search for chemicals that would have an effective fire extinguishing effect and the development of new fire extinguishers based on them is an extremely important problem of fire safety. It is known from the literature that new aqueous fire extinguishing agents (AFEAs) based on dissolved inorganic salts of transition metals, in particular, copper(II) chloride salts, have a rather efficient inhibitory effect on the hydrocarbon flame. However, the mechanism of inhibition of hydrocarbon combustion by this class of substances is not completely ascertained. However, it is reliable information about the processes that take place in the flame after the bringing in there of the aerosol of the mentioned AFEA will allow a systematic search for more optimal chemical composition of dissolved inorganic salts of *d*-metals.

Purpose. The purpose of the work is to reveal the peculiarities of the interaction of concentrated aqueous solutions of copper(II) chloride salts with chemically active flame particles.

Methods. Quantum chemical calculations of the chemical activity of radicals that appear in the flame and the physicochemical processes that occur in the flame after the bringing on there of AFEA aerosol.

Results. The mechanism of a fire-extinguishing effect of aqueous solutions of inorganic copper(II) salts on a hydrocarbon flame is investigated by a calculation method. The sequence of stages of chemical processes that occur in the flame during the inhibiting combustion of hydrocarbons by AFEAs—concentrated solutions of CuCl2 and K2[CuCl4]—and the thermal effects of all reactions that accompany each of these stepwise transformations were ascertained. The stages of the interaction of gaseous Cu2Cl4 molecules with ×OH and ×H radicals in flame with the formation of first a radical-molecular complex and then a molecular complex are decisive in the process of inhibition and display the processes of interruption of chain reactions, i.e. deactivation of radicals in a flame.

Conclusion. Thus, using the method of quantum chemical calculations the mechanism of inhibition of hydrocarbon combustion by copper(II) salts was offered. The mechanism of this process is considered to be associative, the decisive elementary act of which is carried out according to the scheme of addition of active radicals of a flame (×OH particles) to gaseous molecules Cu2Cl4 with the formation of radical-molecular complex [{Cu(×OH)Cl2}2] and with its subsequent deactivation by ×H particles.

Keywords: inorganic copper(II) salts, aqueous fire extinguishing agents, combustion inhibitor, quantum-chemical simulation

Постановка проблеми. Пошук та систематичне дослідження вогнегасних властивостей нових хімічних речовин, які б з великою ефективністю призупиняли горіння вуглеводнів, а також проявляли чималу вогнегасну дію – це одне з пріоритетних завдань пожежної безпеки.

Вода – найпоширеніший засіб пожежогасіння, завдяки її унікальним фізико-хімічним властивостям. Як вогнегасний засіб вода проявляє переважно охолоджувальну та ізолювальну дію. Втім, охолоджувальний ефект води можна суттєво посилити (тобто зменшити витрати води на одиницю площі пожежі а, отже, й зменшити тривалість гасіння пожеж), якщо використовувати воду у вигляді аерозолю [1–3]. Однак через хімічну інертність води до більшості речовин і матеріалів, вона зовсім не проявляє хімічного впливу на процес горіння [4].

У світовій практиці протипожежного захисту об'єктів різного призначення великого поширення набувають технології розприскування водних вогнегасних речовин (ВВР), які найповніше забезпечують реалізацію як унікальних фізико-хімічних властивостей води, так і інгібувальної функції розчинених у воді солей [5, 6]. В практиці пожежогасіння у ролі розчинених у воді вогнегасних речовин, інгібіторів горіння, найчастіше використовують солі *s*-металів та амонію [7–9].

Аналіз останніх досліджень і публікацій Нещодавно з'явились публікації стосовно розробки нових ВВР на основі солей перехідних металів. Ефективність гасіння пожеж аерозолями водних розчинів цих солей зумовлена особливими хімічними властивостями *d*-металів. У підсумку ці вогнегасні композиції проявляють високу здатність призупиняти поширення полум'я. У ролі ВВР використовувались такі солі *d*-металів, як $CoCl_2$, $NiCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$ тощо. Серед інгібіторів горіння на особливу увагу заслуговують комплексні сполуки калію і феруму [10], зокрема концентровані водні розчини калій гексаціанофератy(II) $K_4[Fe(CN)_6]$ (жовта кров'яна сіль) і, особливо, калій гексаціанофератy(III) $K_3[Fe(CN)_6]$ (червона кров'яна сіль) [11]. Так, 30% водний розчин червоної кров'яної солі спроможний дуже ефективно придушувати горіння вуглеводнів.

В роботах [12, 13] як ВВР для гасіння осередків займань класу В використовували сполуки купруму(II) – 40% водні розчини $CuCl_2$ і $K_2[CuCl_4]$. Результати тестувань засвідчили, що вже короткотривала дія цих ВВР на вуглеводневе полум'я спричиняє миттєве його гасіння. Втім, механізм інгібування горіння вуглеводнів за допомогою цього класу ВВР так до кінця не встановлений. Проте саме достовірні відомості про процеси, які відбуваються в полум'ї після внесення туди аерозолю згаданих ВВР дають змогу здійснювати систематичні пошуки хімічних речовин на основі неорганічних солей інших *d*-металів.

Мета роботи – встановити механізм інгібування горіння вуглеводнів концентрованими водними розчинами $CuCl_2$ і $K_2[CuCl_4]$, використовуючи квантово-хімічне моделювання взаємодії цих ВВР з хімічно активними частинками в полум'ї.

Виклад основного матеріалу. Отримані в роботах [12, 13] результати з експериментального визначення вогнегасної ефективності ВВР приготованих з концентрованих водних розчинів $CuCl_2$ і $K_2[CuCl_4]$, дають нам цінну інформацію, яка допомагає краще зрозуміти механізм інгібування горіння вуглеводнів. Нагадаємо, що у разі гасіння горіння вуглеводнів водними розчинами солей купруму(II), хімічний ефект добавок $CuCl_2$ чи $K_2[CuCl_4]$ домінує над ефектом охолодження розчинника. Також добре відомо, що купрум(II) хлорид при підвищених температурах легко випаровується, утворюючи густий коричневий дим. При

цьому газоподібний $CuCl_2$ здатний взаємодіяти з різними хімічними радикалами в полум'ї [14], утворюючи складні аддукти. Очевидно, що така поведінка водних розчинів $CuCl_2$ і $K_2[CuCl_4]$ у полум'ї багато в чому буде визначати кінцевий результат інгібування.

Таблиця

Спектри випромінювання деяких хімічних частинок у вуглеводневому полум'ї

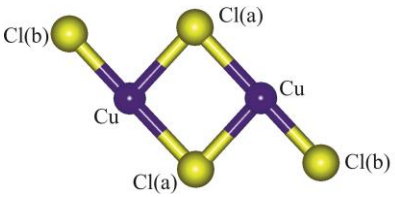
Радикал	λ, нм	Радикал	λ, нм
□OH	306,4	HCO□	250,0–400,0
□NH	334,6	□CH	430,0–438,0
□CN	349,5–353,4; 387,0	□C_2	467,0–472,0; 513,0–517,0; 559,0–564,0
□H	396,3; 410,1; 434,0; 487,1; 656,3	H_2O*	591,0; 616.0–625,0
□Cu	324,7; 453,1		

Перш ніж приступити до розгляду цього механізму інгібування горіння, згадаймо яку структуру має полум'я і які хімічні частинки присутні у полум'ї при горінні вуглеводнів. Відомо, що горіння вуглеводнів має яскраво виражені три зони, які різняться між собою температурою та природою хімічних радикалів [15]. Так, у 1-й зоні полум'я, яку ще називають підготовчою, відбувається початкове руйнування горючої речовини. Температура полум'я в цій зоні є найнижчою, а характер утворених хімічних радикалів (□C_2, □CO, □CH, □H тощо) – відновний. Навпаки, у 2-й зоні, яка називається зоною горіння, хімічні радикали відновного характеру окиснюються до CO_2 і H_2O, в основному за завдяки дифузії кисню з атмосфери у полум'я. Нарешті, у 3-й зоні, яка називається зоною продуктів горіння, тепло і продукти горіння залишають межі полум'я переважно завдяки конвекційним потокам. Температура полум'я в цій зоні дещо нижча, ніж у зоні горіння. Як показують квантово-хімічні обчислення, при високих температурах хімічні радикали та молекули випромінюють електромагнітні хвилі певної довжини, забарвлюючи полум'я (див. табл.).

Спектральна смуга 306,4 нм генерується частинками ·OH, які відповідають за розгалуження ланцюгової реакції горіння. Відразу після потрапляння аерозолю водного розчину $CuCl_2$ (чи $K_2[CuCl_4]$) у полум'я розпочинається перебіг складних фізико-хімічних процесів, які призводять до переривання цих ланцюгових реакцій. На стадії потрапляння рідкого аерозолю ВВР у полум'я відбувається миттєве випаровування води, яке супроводжується поглинанням великої кількості тепла (43,94 кДж□моль$^{-1}$), після чого утворюється твердий аерозоль $CuCl_2$ (густий коричневий дим). В 2-й зоні полум'я тверді частинки $CuCl_2$ швидко випаровуються, поглинаючи тепло (213,5 кДж□моль$^{-1}$) і перетворюючись на газоподібні молекули Cu_2Cl_4:

$$2CuCl_2\ (тв) \xrightarrow{596\text{-}900^\circ C} Cu_2Cl_4\ (г),\ \square H_1\square = +213{,}5\ кДж \qquad (1)$$

Автори [16] вивчали стереохімію газоподібних частинок Cu_2Cl_4, які мають форму плоских молекул, показаних на схемі:



Cu–Cl(a) = 2.25 Å,
Cu–Cl(b) = 2.05 Å;
Cl(a)–Cu–Cl(a) = 95°,
Cl(a)–Cu–Cl(b) = 180°

Можна припустити, що поява дискретних молекул Cu_2Cl_4 у полум'ї буде забезпечувати позитивний результат інгібування, оскільки плоский фрагмент Cu_2Cl_4 з легкістю зв'язуватиметься з хімічними радикалами ·OH. В результаті виникне радикально-молекулярний аддукт $[\{Cu(\square OH)Cl_2\}_2]$. Це призводить до виділення теплової енергії в кількості 337 кДж на моль утворених зв'язків Cu(II)–(□OH):

$$Cu_2Cl_4(г) + \cdot OH(г) \xrightarrow{\approx 900^\circ C} [\{Cu(\cdot OH)Cl_2\}_2](г),\ \Delta H_2^\circ = -337.0\ кДж \qquad (2)$$

Остаточна деактивація хімічних радикалів відбувається внаслідок зв'язування атомів гідрогену (·H) з частинками ·OH, координованими центрами Cu(II). Це призводить до появи молекулярного аква-комплексу $[\{Cu(H_2O)Cl_2\}_2]$ і виділення тепла (435 кДж):

$$[\{Cu(\cdot OH)Cl_2\}_2](г) + \cdot H(г) \xrightarrow{\approx 900^\circ C} [\{Cu(H_2O)Cl_2\}_2](г),\ \Delta H_3^\circ = -435.0\ кДж \qquad (3)$$

Стереохімічний аспект взаємодії молекул Cu_2Cl_4 з хімічними радикалами ·OH та ·H у полум'ї показано на рис. 1. Слід зазначити, що максимально можлива кількість координаційних точок для молекули Cu_2Cl_4 становить 4, тобто 1 моль Cu_2Cl_4 може деактивувати 4 молі частинок ·OH. Це пояснює той факт, що для гасіння горіння вуглеводнів потрібна мізерна кількість ВВР.

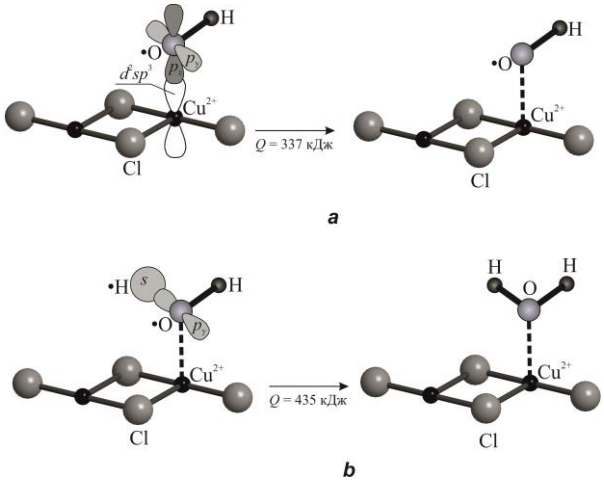


Рисунок 1 – Стереохімічний аспект реакції 2 (*a*) і 3 (*b*)

Під впливом високих температур (≈1000°C) молекули Cu_2Cl_4 диспропорціонують на Cu_3Cl_3 і Cl [17]:

$$3Cu_2Cl_4(г) \xrightarrow{>993^\circ C} 2Cu_3Cl_3(г) + 6Cl\cdot(г),\ \Delta H_4^\circ = +817{,}2\ кДж \quad (4)$$

Окисно-відновна реакція (4) ендотермічна, однак в момент утворення атоми хлору взаємодіють з атомами гідрогену генеруючи молекули HCl зі значним екзотермічним ефектом:

$$Cl\cdot(г) + H\cdot(г) \xrightarrow{>1000^\circ C} HCl(г),\ \Delta H_5^\circ = -431{,}6\ кДж \quad (5)$$

Вище 1000°C газоподібні молекули Cu_3Cl_3 розпадаються на частинки Cu· і Cl·:

$$Cu_3Cl_3(г) \xrightarrow{>1000^\circ C} 3Cu\cdot(г) + 3Cl\cdot(г),\ \Delta H_6^\circ = +1627{,}3\ кДж \quad (6)$$

Енергетичний баланс реакцій (4) і (6) дає величезну сумарну кількість поглинутого тепла у разі розкладання молекул Cu_2Cl_4:

$$3Cu_2Cl_4(г) \xrightarrow{>1000^\circ C} 6Cu\cdot(г) + 12Cl\cdot(г),\ \Delta H_7^\circ = +4071{,}8\ кДж \quad (7)$$

У разі, коли температура полум'я досягне позначки у 2000°C, тоді можуть переважати процеси іонізації атомів Cu· та Cl·. Проте ймовірність екзотермічного процесу окиснення атомів Cu· хімічними радикалами ·O· та HO·, а також утворення продукту CuO буде значно вищою:

$$Cu\cdot(г) + \cdot O\cdot(г) \xrightarrow{>1000^\circ C} CuO(г),\ \Delta H_8^\circ = -274{,}1\ кДж \quad (8)$$

$$Cu\cdot(г) + 2HO\cdot(г) \xrightarrow{>1000^\circ C} CuO(г) + H_2O(г),\ \Delta H_9^\circ = -345{,}3\ кДж \quad (9)$$

Висновки. Аналіз інформації, отриманої в процесі вивчення вогнегасних властивостей $CuCl_2$-вмісних ВВР, дав змогу виявити особливості поведінки концентрованих водних розчинів купрум(II) хлориду у полум'ї при горінні вуглеводнів. Це дозволило методом квантово-хімічних розрахунків дати адекватну інтерпретацію механізму придушення горіння вуглеводнів концентрованими водними розчинами солей купруму(II). Цей процес описується асоціативним механізмом, визначальний елементарний акт якого протікає за схемою приєднання у полум'ї активних радикалів (частинок ·OH) до газоподібних молекул Cu_2Cl_4 з утворенням радикально-молекулярного комплексу $[\{Cu(\cdot OH)Cl_2\}_2]$ і подальшою його деактивацією частинками ·H. Описаний процес є стереоспецифічним, де найбільш ймовірним місцем атаки буде координований на атомі Cu атом O частинок ·OH, на p_z-орбіталі якого знаходиться неспарений електрон. Завдяки цій взаємодії ланцюгові реакції у полум'ї перериваються, і горіння припиняється.

Список літератури

1. Абрамов Ю.А., Бесараб С.Н., Садковой В.П. Условия и временные характеристики тушения пожара класса В распыленной водой. *Проблемы пожарной безопасности*. Харьков, 2011. Вып. 30. С. 3-7.

2. Дударев В.В., Горовых О.Г., Бардушко С.Н., Шмулевцов И.А., Бобрышева С.Н. Влияние дисперсности распыленной воды на интенсивность ее подачи при тушении пожара в закрытом объеме. *Науковий вісник УкрНДІПБ*. Київ, 2009. Т. 19, № 1. С. 149-157.

3. Копылов Н.П., Чибисов А.Л., Душкин А.Л., Кудрявцев Е.А. Изучение закономерностей тушения тонкораспыленной водой модельных очагов пожара. *Пожарная безопасность*, 2008. № 4. С. 45-58.

4. Алеханов Ю.В., Близнецов М.В., Власов Ю.А., Дудин В.И., Левушов А.Е., Логвинов А.И., Ломтев С.А., Мешков Е.Е. Взаимодействие диспергированной воды с пламенем. *Письма в ЖТФ*, 2003. Т. 29, № 6. С. 1-6.

5. Коврегин В.В., Калугин В.Д., Кустов М.В., Сидоренко О.В. Повышение эффективности пожаротушащих составов на основе воды за счет добавок различных реагентов. *Вісник ЛДУБЖД*. Львів, 2010. № 4. Ч. 1. С. 136-142.

6. Турчин А.І., Антонов А.В. Теоретичні і практичні питання застосування технологій тонкого розпилювання водних вогнегасних речовин. *Науковий вісник УкрНДІПБ*. Київ, 2008. Т. 17, № 1. С. 138-145.

7. Турчин А.І., Боровиков В.О., Антонов А.В., Козяр Н.М. Дослідження з визначення показників якості деяких водних вогнегасних речовин. *Науковий вісник УкрНДІПБ*. Київ, 2008. Т. 18, № 2. С. 110-115.

8. Водна вогнегасна речовина для гасіння тонкорозпиленими струменями пожеж класів «А» та «В» за ГОСТом 27331-87 з використанням від –30 до +50°С: пат. № 52969 U, Україна. № u200911293; Заявл. 06.11.2009; Опубл. 27.09.2009; Бюл. № 18.

9. Водна вогнегасна речовина для гасіння тонкорозпиленими струменями пожеж класів «А» та «В» за ГОСТом 27331-87: пат. № 96797 С2, Україна. № a200911271; Заявл. 06.11.2009; Опубл. 12.12.2011; Бюл. № 23.

10. Shmakov A.G., Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Yakimov S.A., Knyazkov D.A., Komarov V.F., Sakovich G.V. Testing ogranophosphorus, organofluorine, and metal-containing compounds and solid-propellant gas-generating compositions doped with phosphorus-containing additives as effective fire suppressants. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2006. Vol. 42(6). P. 678-687.

11. Korobeinichev O.P., Shmakov A.G., Chernov A.A., Bol'shova T.A., Shvartsberg V.M., Kutsenogii K.P., Makarov V.I., Fire suppression by aqueous solutions salts aerosols. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. Vol. 46(1). P. 20-25.

12. Mykhalitchko O.B., Godovanets N.M., Shcherbina O.N., Mykhalitchko B.M., Preproduction testing extinguishing efficiency of a novel water-based fire-extinguishing agent on basis of $K_2[CuCl_4]$ compound. *Fire safety*. 2014. No. 24. P. 111-115.

13. Годованець Н.М., Михалічко Б.М., Петровський В.Л., Щербина О.М. Вогнегасні випробування водної вогнегасної речовини на основі купрум(II) хлориду. *Проблемы пожарной безопасности*. Харьков, 2013. Вып. 33. С. 38-44.

14. Cotton F.A., Wilkinson G., Advanced inorganic chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980.

15. Jarosinski J., Veyssiere B. Combustion phenomena: Selected mechanisms of flame formation, propagation and extinction. CRC Press, Boca Raton, 2009.

16. Van Liere M., De Vore T. C., The infrared spectrum of CuCl and $CuCl_2$. *High Temp. Sci.* 1984. Vol. 18(3). P. 185-195.

17. Galwey A.K., Brown M.E. Thermal decomposition of ionic solids. Elsever Science B.V., Amsterdam, 1999.

References

1. Abramov Y.A., Besarab S.N., Sadkovoy V.P. Terms and time characteristics of extinguishing fire class B by water spray. *Problems of Fire Safety*. Kharkiv, 2011. Issue 30. P. 3-7 (in Russian).

2. Dudarev V., Gorovykh O., Bardushko S., Shmulevtsov I., Bobrysheva S. Influence of dispersion of sprayed water upon its flow rates at extinguishing of a fire at a closed hazard. *Naukovyi visnyk UkrNDIPB*. Kyiv, 2009. Vol. 19(1). P. 149-157 (in Russian).

3. Kopylov N., Chibisov A., Dushkin A., Kudriavcev E. Studying of mechanism of a quenching of the model centers of a fire by the finely sprayed. *Fire Safety*. 2008. No 4. P. 45-58 (in Russian).

4. Alehanov Yu.V., Bliznetsov M.V., Vlasov Yu.A., Dudin V.I., Levushov A.E., Lomtev S.A., Meshkov E.E. *Interaction of dispersed water with. Letters to Journal of Theoretical Physics*. 2003. Vol. 29(6). P. 1-6 (in Russian)

5. Kovregin V.V., Kalugin V.D., Kustov M.V., Sidorenko O.V. Efficiency improvement of aqueous fire extinguishing compositions due to additives of various reagents. *Visnyk LDUBGD*. Lviv, 2010. Vol. 4(1). P. 136-142 (in Russian).

6. Turchin A.I., Antonov A.V. Theoretical and experimental aspects of application technologies for fine spraying of water-based fire extinguishing substances. *Naukovyi visnyk UkrNDIPB*. Kyiv, 2008. Vol. 17(1). P. 138-145 (in Ukrainian).

7. Turchin A.I., Borovikov V.O., Antonov A.V., Koziar N.M. The investigation for determination of quality coefficient of some water-based fire-extinguishing agents. *Naukovyi visnyk UkrNDIPB*. Kyiv, 2008. Vol. 18(2). P. 110-115 (in Ukrainian).

8. The water-based fire-extinguishing agent for fire extinguishing of "A" and "B" types by sprayed jets in compliance with all-Union State Standard 27331-87 by using of –30 to +50 C: Patent UA No 52969 U, 2009 (in Ukrainian).

9. The water-based fire extinguishing agent for fire-extinguishing of "A" and "B" types by sprayed jets in compliance with all-Union State Standard 27331-87: Patent UA No 96797 C2, 2011 (in Ukrainian).

10. Shmakov A.G., Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Yakimov S.A., Knyazkov D.A., Komarov V.F., Sakovich G.V. Testing ogranophosphorus, organofluorine, and metal-containing compounds and solid-propellant gas-generating compositions doped with phosphorus-containing additives as effective fire suppressants. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2006. Vol. 42(6). P. 678-687

11. Korobeinichev O.P., Shmakov A.G., Chernov A.A., Bol'shova T.A., Shvartsberg V.M., Kutsenogii K.P., Makarov V.I. Fire suppression by aqueous solutions salts aerosols *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. Vol. 46(1). P. 20-25.

12. Mykhalitchko O.B., Godovanets N.M., Mykhalitchko B.M. Preproduction testing extinguish-

ing efficiency of a novel water-based fire-extinguishing agent on basis of $K_2[CuCl_4]$ compound. *Fire safety*. 2014. No. 24. P. 111-115.

13. Godovanets N.M., Mykhalitchko B.M., Petrovskii V.L., Shcherbina O.N. Fire extinguishing tests of aqueous fire extinguishing agents based on copper(II) chloride. *Problems of Fire Safety*. Kharkiv, 2013. Issue 33. P. 38-44.

14. Cotton F.A., Wilkinson G., Advanced inorganic chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980.

15. Jarosinski J., Veyssiere B. Combustion phenomena: Selected mechanisms of flame formation, propagation and extinction, CRC Press, Boca Raton, 2009.

16. Van Liere M., De Vore T. C., The infrared spectrum of CuCl and $CuCl_2$. *High Temp. Sci.* 1984. Vol. 18(3). P. 185-195.

17. Galwey A.K., Brown M.E. Thermal decomposition of ionic solids. Elsever Science B.V., Amsterdam, 1999.

*** Науково-методична стаття**