ДЕРЖАВНА СЛУЖБА УКРАЇНИ З НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

Трегубов Дмитро Георгійович

УДК 614.84:544.169

РОЗВИТОК НАУКОВИХ ОСНОВ ПРОГНОЗУВАННЯ ПАРАМЕТРІВ ПОЖЕЖОВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНОСТІ ВУГЛЕВОДНІВ ТА ЇХ ПОХІДНИХ

21.06.02 – пожежна безпека
21 – національна безпека

РЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Черкаси – 2025

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному університеті цивільного захисту України Державної служби України з надзвичайних ситуацій.

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
КІРЄЄВ Олександр Олександрович
Національний університет цивільного захисту України Державної служби України з надзвичайних ситуацій, професор кафедри спеціальної хімії та хімічної технології

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
КОВАЛИШИН Василь Васильович,
Львівський державний університет безпеки життєдіяльності Державної служби України з надзвичайних ситуацій, професор кафедри цивільного захисту;

доктор технічних наук, професор
заслужений діяч науки і техніки України
БЄЛІКОВ Анатолій Серафимович,
Навчально-науковий інститут «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури» Українського державного університету науки і технологій Міністерства освіти і науки України, завідувач кафедри охорони праці, цивільної та техногенної безпеки;

доктор технічних наук, професор
КОСТЕНКО Віктор Климентович,
ДВНЗ «Донецький національний технічний університет» Міністерства освіти і науки України, завідувач кафедри природоохоронної діяльності.

Захист відбудеться «16» травня 2025 р. о 12-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.707.04 в Національному університеті цивільного захисту України Державної служби України з надзвичайних ситуацій за адресою: 18034, м. Черкаси, вул. Онопрієнка, 8.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного університету цивільного захисту України за адресою: вул. Онопрієнка, 8, м. Черкаси, 18034, а також на сайті спеціалізованої вченої ради Д 64.707.04 за електронною адресою: https://nuczu.edu.ua/ukr/nauka/spetsializovani-vcheni-rady?view=article&id=366&catid=50.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.707.04
канд. техн. наук, доцент Володимир КОЛОСКОВ

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Знання параметрів пожежовибухонебезпечності речовин і матеріалів є важливою складовою організації профілактичної роботи за напрямом «Пожежна безпека» для організації процесу гасіння, а також під час проведення пожежотехнічних експертиз. Означені види діяльності ґрунтуються на можливості розрахункового визначення відповідних параметрів. Незважаючи на практичну важливість такого підходу, він, як правило, здійснюється апроксимаційним шляхом зі значними похибками. Застосування фундаментальних підходів передбачає використання складних фізико-математичних моделей, що лише частково вирішує означену проблему. Такий стан проблеми пояснюється відсутністю механізмів урахування надмолекулярної будови як самої речовини, так і у полум'ї на стадії ініціювання процесу горіння. Незадовільний стан вирішення проблеми розробки прямих підходів для проведення практичних розрахунків параметрів пожежовибухонебезпечності обумовив важливість виконання даної наукової роботи.

Великий внесок у створення і розвиток теорії розрахункового та дослідного визначення параметрів пожежовибухонебезпечності речовин та матеріалів зробили у своїх працях закордонні та вітчизняні дослідники: а саме Тарахно О.В., Кірєєв О.О., Boot M., Glassman I., Yetter R. A., Setchkin N.P., Gross D., Shaffer J., Hood O.P., Bounaceur R., Мулява М., Davis S. G., Keshavarz N., Jingjie S., На D.M., Sharma R.K., Каім С. Д., Откідач Д.М., Шаршанов А.Я., Kondo S., Rowley J.R., Meyer R., Лавренюк О.І., Баланюк В.М., Боровиков В.О., Дадашов І.Ф. та ін.

У науковому напрямі «Пожежна безпека» існує така складова діяльності як «Визначення параметрів пожежовибухонебезпечності речовин та матеріалів», причому до цих параметрів, з узагальненої точки зору, можна віднести й параметри пожежогасіння, оскільки якщо гасіння речовини потребує більших витрат вогнегасного засобу та більшого часу, то вона має більшу пожежну небезпеку. Це потребує ґрунтовних знань стосовно властивостей, відповідних параметрів і шляхів їх формування для певних речовин та матеріалів, бо лише на цій основі можна запроваджувати методики ефективного прогнозування. Поширеними матеріалами наразі є органічні речовини, які можна розглядати як вуглеводні та їх похідні. Актуальність знання параметрів пожежовибухонебезпечності визначається як необхідністю мати показники для здійснення контролю за безпечним використанням речовин, так і необхідністю розуміти види вогнегасних речовин та їх витрати для гасіння пожежі.

У практичних розрахунках параметрів пожежовибухонебезпечності частіше використовують парні кореляції з певними «фундаментальними» властивостями речовини. Але, як показав аналіз, жодна з фізико-хімічних і пожежонебезпечних властивостей не поводить себе ідентично до іншого параметра. Це призводить до неадекватного прогнозування визначення параметрів пожежовибухонебезпечності вуглеводнів та їх похідних «випадковим» чином. Існують розрахункові формули, основані на чітких фізико-хімічних моделях, але вони, крім складності розрахунку та нестачі певних даних для їх широкого застосування, мають недолік у вигляді неповноти моделі, яка невірно враховує співвідношення певних факторів або

пропускає певний фактор. Суттєвим недоліком існуючих розрахункових методик є відсутність способів урахування внесків міжмолекулярної взаємодії та наявності надмолекулярних структур на нелінійності у зміні певних властивостей гомологів. Тому вдосконалення існуючих та розробка нових універсальних й більш точних методик прогнозування становить великий інтерес.

Більшість небезпек, які характеризуються можливістю виникнення пожеж, вибухів та забруднення навколишнього середовища, пов'язані з діяльністю хімічного виробництва на етапах видобування, використання і зберігання сировини, зберігання та обігу проміжних продуктів, поширення товарної продукції до споживача, використання та зберігання цієї продукції споживачем, а також утилізації відходів. Немає галузі діяльності людини, де б не використовувалися речовини, здатні до горіння за певних умов, більшість з яких відноситься до вуглеводнів та їх похідних.

Для техногенно небезпечних об'єктів, крім організаційних заходів, важливим напрямом підвищення пожежної безпеки є розробка більш ґрунтовних та точних методик прогнозування пожежовибухонебезпечності речовин та матеріалів з метою більш ефективного попередження пожеж та їх ліквідації. Забезпечення пожежної безпеки на виробництві та у цивільній сфері реалізується через прогнозування та контроль певних показників речовини. В деякому сенсі ця галузь знань є матеріалознавством критичних станів. Певні параметри горючих речовин і будівельних матеріалів формуються на підставі сукупності окремих фізичних та хімічних властивостей. Відповідно між ними є кореляційний взаємозв'язок. Наразі не існує системного підходу до вирішення означеного питання, що свідчить про брак уявлень щодо формування показників пожежної небезпеки. Така постановка питання передбачає проведення досліджень у напрямку створення узагальненого підходу – як до розрахунків, так і до розуміння взаємозв'язку властивостей речовини.

Таким чином, у науково-практичному напрямі досліджень «Пожежна безпека» існує важлива складова діяльності – визначення параметрів пожежовибухонебезпечності вуглеводнів та їх похідних. На цей час проблема врахування надмолекулярної будови речовини, яка може існувати у вигляді стійких кластерів або тимчасових структур, у процесах оцінки параметрів пожежовибухонебезпечності та методиках їх прогнозування не враховується. Означений стан питання прогнозування фізико-хімічних властивостей речовини, у тому числі вуглеводнів та їх похідних, свідчить про актуальність та перспективність проведення додаткових досліджень щодо створення нових методик або базису такого розрахунку. Це потребує проведення подальших досліджень властивостей речовин, відповідних параметрів та шляхів їх формування, бо лише на цій основі можна запроваджувати методики ефективного прогнозування пожежовибухонебезпечності речовин.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася в рамках Програми забезпечення пожежної безпеки на 2003–2010 роки (постанова Кабінету Міністрів України від 01.07.2002 р. № 870) та Державної цільової соціальної програми забезпечення пожежної безпеки на 2011–2015 роки (розпорядження Кабінету Міністрів України від 29.12.2010 №2348-р), а також під час виконання науково-дослідної роботи «Розробка електронного посібника з

«Теорії розвитку та припинення горіння»» (ДР № 0105U007386) за планом Університету цивільного захисту України, в якій здобувач був виконавцем (2007–2008 роки), та в межах «Договору про співробітництво та наукове консультування» від 03.12.2024 №16 між НУЦЗ України та ІЕРТ НАН України.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розробка науково обґрунтованих підходів до прогнозування параметрів виникнення та припинення горіння речовин органічного походження з урахуванням їх надмолекулярної будови.

Для досягнення поставленої мети потрібно вирішити наступні завдання:

1. Проаналізувати принципи визначення фізико-хімічних властивостей та напрями вдосконалення прогнозування параметрів виникнення та припинення горіння вуглеводнів та їх похідних;

2. Виявити закономірності зміни параметрів у гомологічних рядах основних класів речовин органічного походження для подальшого створення методологічної основи прогнозування параметрів пожежовибухонебезпечності;

3. Розробити науково обґрунтовані методики встановлення параметрів запобігання та виникнення горіння основних класів вуглеводнів та їх похідних;

4. Обґрунтувати методологію ідентифікації надмолекулярної будови речовин органічного походження як чинника формування їх пожежовибухонебезпечності;

5. Провести моделювання надмолекулярних пероксидних структур процесів вибуху для прогнозування пожежовибухонебезпечності вуглеводнів та їх похідних;

6. Дослідити режими пожежогасіння речовин органічного походження та розробити рекомендації щодо зниження їх пожежовибухонебезпечності.

Об’єкт дослідження – пожежовибухонебезпечність основних класів вуглеводнів та їх похідних.

Предмет дослідження – вплив фізико-хімічних параметрів на пожежовибухонебезпечність вуглеводнів та їх похідних.

Методи дослідження: комплексний аналіз і узагальнення раніше виконаних робіт стосовно впливу фізико-хімічних властивостей речовини на її пожежовибухонебезпечність, кореляційний аналіз масивів даних під час порівняння різних показників речовини для з’ясування наявності взаємного впливу та визначення ефективності опису цих параметрів розробленими апроксимаційними залежностями, методи фізико-хімічного аналізу, методи термогравіметричного аналізу, ваговий аналіз, фракційний аналіз, моделювання молекулярної та надмолекулярної будови речовини за параметром довжини відповідних структур.

Наукова новизна отриманих результатів. У роботі вирішено важливу наукову проблему у сфері пожежної безпеки у вигляді розвитку наукових основ прогнозування параметрів виникнення та припинення горіння на підставі опосередкованого та прямого врахування особливостей надмолекулярної будови речовини.

Вперше отримано наступні науково обґрунтовані результати:

1. Розроблено методологію моделювання надмолекулярної будови вуглеводнів та їх похідних із визначенням показника «легкості плавлення», що, на відміну від існуючих підходів, дозволило для речовин з однаковою еквівалентною довжиною та молярною масою кластера отримати узагальнену залежність для

певного параметра у водному розчині, твердому і рідкому станах, із досягненням коефіцієнта достовірності апроксимації R^2= 0,99 та відбиттям осциляційності залежностей.

2. Розроблено методику розрахунку температурних меж поширення полум'я та температури спалаху неазеотропних багатокомпонентних сумішей горючих рідин органічного походження та з наявністю негорючих компонентів, встановлено пропорційність між співвідношенням тисків насиченої пари суміші й низькокиплячого горючого компонента та співвідношенням характерних температур суміші й низькокиплячого компонента, що дозволило спростити практичні розрахунки параметрів пожежовибухонебезпечності рідин.

3. Розроблено математичні моделі умов самоспалахування та запалювання електричною іскрою повітряних сумішей, які враховують взаємозв'язок мінімальної енергії запалювання, концентраційних меж поширення полум'я, ненасиченості джерела запалювання, температури системи та середньої довжини молекули; при цьому коефіцієнт кореляції для масиву з 350 органічних сполук становить R= 0,97–0,99, що дозволило уточнити прогнозування параметрів пожежовибухонебезпечності.

4. Обґрунтовано методологію моделювання надмолекулярних пероксидних структур під час ініціювання горіння вуглеводнів та розроблено схеми пероксидних структур, які визначають різні умови виникнення горіння, показано можливість конденсації таких структур у підготовчій зоні полум'я, що створило новий базис для прогнозування параметрів пожежовибухонебезпечності.

5. Визначено залежності для опису процесів кластеризації у полум'ї, температур самоспалахування, антидетонаційного коефіцієнта алканів, показника схильності до детонації вибухових речовин на підставі значень еквівалентних довжин кластерів і кількості асоційованих молекул кисню, що дозволило з коефіцієнтом кореляції R = 0,99 прогнозувати та визначати умови пожежовибухонебезпечності розглянутих речовин.

6. Розроблено моделі балансу ізолюючих та охолоджуючих властивостей вогнегасних систем на основі піноскла під час гасіння полярних та неполярних рідин органічного походження на підставі досягнення теоретичного коефіцієнта сповільнення випаровування з урахуванням осциляційності властивостей у гомологічних рядах за рахунок опору на еквівалентну довжину кластеру, що дозволило уточнити умови припинення горіння таких рідин.

Удосконалено метод диференційно-термічного аналізу шляхом розробки одночарункового приладу з електроконтактним нагрівом проби та фіксацією теплових ефектів методом компенсації електричної потужності, що дозволило проводити дослідження пожежонебезпечних властивостей твердих речовин та визначення їх схильності до теплового самозаймання.

Набули подальшого розвитку:

1. Дослідження кореляційних зв'язків для вуглеводнів одного гомологічного ряду між фізико-хімічними параметрами різного походження: розчинності у воді та температури плавлення з температурою самоспалахування тощо.

2. Обґрунтування осциляційності фізико-хімічних параметрів речовини, у тому числі параметрів пожежовибухонебезпеки та стану полум'я, наявністю

кластероутворення з чергуванням принципу асоціації у кластері для різних представників гомологічного ряду.

3. Режими пожежогасіння рідких вуглеводнів та їх похідних плавучими вогнегасними системами на основі піноскла з урахуванням надмолекулярних особливостей речовини.

Практичне значення отриманих результатів. Одержані у дисертаційній роботі результати є науковою основою прогнозування параметрів виникнення, припинення горіння та пожежогасіння, а також розроблено методики визначення фізико-хімічних параметрів речовини, які описують поведінку речовин на пожежі:

– встановлено аналітичний взаємозв'язок між кількістю атомів карбону в молекулах н-алканів та н-спиртів з їх теплотами випаровування, в'язкістю, поверхневим натягом, температурами плавлення та кипіння, що дозволяє точніше прогнозувати їх поведінку під час пожежі та пожежогасіння;

– встановлено крос-залежності між характерними температурами н-алканів та н-спиртів з урахуванням кількості атомів карбону в молекулах, що розвиває методологію прогнозування температур спалаху та самоспалахування для запобігання утворенню горючого середовища та його запалювання;

– розроблено моделі розрахунку температур спалаху вуглеводнів та їх похідних на підставі розрахунку теплот випаровування та значень температури кипіння; молярної маси, кількості полярних груп, нижньої концентраційної межі поширення полум'я, частки зростання довжини молекули у гомологічному ряду, а також масової швидкості вигоряння – за температурами плавлення, самоспалахування та значеннями молярних мас, що дозволяє прогнозувати утворення зони загазованості та умови пожежогасіння;

– створено моделі для розрахункового прогнозування характерних температур пожежовибухонебезпечності сумішей горючих рідин та з наявністю негорючих компонентів з урахуванням ефектів флегматизації та самофлегматизації, що дозволяє покращити здійснення профілактичних заходів для реальних рідин, які частіше є сумішами;

– створено модель прогнозування зміни умов запалювання горючих повітряних сумішей за різних температур системи, концентрацій горючої речовини, ступеня насиченості джерела запалювання, що дозволяє вдосконалити пожежно-технічну експертизу;

– розроблено нову методику визначення середньої довжини вуглеводнів та нову узагальнюючу модель прогнозування температур самоспалахування, що дозволяє уточнити пожежовибухонебезпечність повітряних систем;

– розроблено прилад для диференційно-термічного аналізу змішаної зернистої проби еталонного і досліджуваного матеріалів із фіксацією теплових ефектів та відповідних температур, та розроблено методику прогнозування на цій підставі схильності матеріалів до теплового самозаймання та вибухонебезпечності їх аерозолів, що дозволяє підвищити рівень безпеки відповідних виробництв;

– створено моделі врахування кластерної будови речовин під час прогнозування температур плавлення та кипіння, густини рідкого стану, мікротвердості осадженого металевого покриття, розчинності у воді, що дозволяє уточнити їх поведінку під час пожежі та пожежогасіння;

– створено моделі врахування кластерної будови речовин із визначенням показника «легкість плавлення» для прогнозування концентраційних умов виникнення і поширення горіння, температур самоспалахування, антидетонаційного коефіцієнта вуглеводнів; показника схильності до детонації, швидкості детонації вибухових речовин, що дозволяє вдосконалити прогнозування параметрів пожежовибухонебезпечності вуглеводнів та їх похідних, а також відокремити за розрахунком горючі та вибухові речовини;

– визначено режими формування шарів вогнегасних засобів на основі піноскла під час гасіння вуглеводнів та їх похідних залежно від водорозчинності, ізолюючих та охолоджуючих ефектів, потрібного коефіцієнта сповільнення випаровування з урахуванням еквівалентної довжини кластеру, що дозволяє точніше нормувати подавання складових вогнегасного засобу для забезпечення пожежогасіння рідин.

Результати дисертаційної роботи, а саме установку диференційної скануючої компенсаційної калориметрії з безпосереднім електроконтактним нагрівом проби, методику проведення та аналізу результатів експерименту впроваджено в аналітичну практику ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)» для комплексного визначення характеристик вугілля та коксу, з метою додаткової оцінки умов їх подальшого використання, пожежонебезпечності зберігання, критичних умов гасіння коксу (акт упровадження від 05.12.2024 р.).

Результати дисертаційної роботи, а саме диференційний скануючий калориметр з електроконтактним нагрівом проби, використано для випробувань активованого вугілля, яке використовується у якості сорбенту газоподібних викидів АЕС, щодо визначення показників пожежовибухонебезпечності під час проведення сумісних досліджень з «Інститутом електрофізики і радіаційних технологій НАН України» (акт сумісних випробувань від 05.12.2024 р.).

Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес Національного університету цивільного захисту України під час вивчення дисциплін «Теорія розвитку та припинення горіння», «Теорія горіння та вибуху», «Теорія процесів горіння, вибуху та пожежогасіння» у розділах «Виникнення горіння», «Горіння речовин та матеріалів», «Припинення процесів горіння» спеціальності 261 «Пожежна безпека», освітньо-професійних програм – пожежна безпека, пожежогасіння та аварійно-рятувальні роботи, аудит пожежної та техногенної безпеки, спеціальності 263 «Цивільна безпека» – цивільний захист, спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» − радіаційний та хімічний захист першого (бакалаврського) рівня вищої освіти. Це дозволило підвищити якість викладання аспектів взаємозв’язку означених дисциплін з майбутньою професією здобувачів (акт упровадження від 04.10.2024 р.).

Особистий внесок здобувача. Основні положення та результати дисертаційної роботи були отримані здобувачем самостійно. Особистий внесок здобувача полягає у формулюванні науково-прикладної проблеми у сфері пожежної безпеки, мети та завдань дослідження. Автором особисто проведено аналіз технічної та патентної літератури з теми роботи, виконано систематизацію матеріалу щодо сучасних напрямів, методик і способів прогнозування параметрів пожежної небезпеки у країнах світу та в Україні, сформульовано напрями

досліджень щодо створення нових підходів для прогнозування параметрів пожежної небезпеки, проведено експериментальні дослідження з розробки методу термічного аналізу твердих матеріалів із визначенням параметрів їх пожежної небезпеки, створено методику ідентифікації та моделювання надмолекулярної будови речовини для розрахункових цілей, розроблено розрахункові методики визначення параметрів пожежної небезпеки горючих і вибухових речовин з опосередкованим або безпосереднім урахуванням особливостей надмолекулярної будови речовини, запропоновано пояснення осциляційності параметрів горіння повітряних систем пероксидною кластеризацією з утворенням надмолекулярних структур та запропоновано відповідні розрахункові методики, запропоновано методику дослідження впливу надмолекулярної будови рідин на ефективність їх гасіння охолоджуючо-ізолюючими засобами поверхневої дії та проведено відповідні експерименти, сформульовано висновки за результатами роботи.

Всі положення, винесені на захист, та результати їх застосування наведено у наукових роботах [1–51], з яких роботи [5, 6, 10, 11, 18, 19, 28, 32, 36] виконано одноосібно. У наукових працях, які написані у співавторстві, особистий внесок здобувача полягає у наступному: у роботах [2, 4, 29] сформульовано ідею, аргументовано науковий підхід та розроблено розрахункові залежності для визначення характерних температур сумішей горючих рідин та за вмісту негорючих складових, розроблено методики визначення температурної точки самофлегматизації розбавлених водних розчинів органічних рідин та їх критичного вмісту, за яких розчин стає негорючим; у роботах [3, 9, 30] сформульовано визначальну роль точності визначення середньої довжини органічної молекули (або кластеру) для прогнозування температури самоспалахування та розроблено відповідні методики розрахунку; у роботах [8, 12] акцентовано увагу на ефекті азеотропності під час полум’яного горіння деяких сумішей, аргументовано це кластероутворенням і запропоновано методику врахування даного ефекту в розрахунках температур самоспалахування сумішей; у роботах [7, 33] сформульовано проблему та пророблено частину наукових підходів до вирішення питання можливості флегматизації процесу горіння сумішами негорючих газів, що містять кисень; у роботах [14, 15, 16, 21] запропоновано методику та проведено моделювання кластерної будови речовини у рідкому, твердому станах та у водному розчині; у роботах [17, 24, 42, 44] запропоновано ідею пояснення вибухових властивостей речовини кластероутворенням та розроблено методику оцінки схильності речовин до детонації; у роботах [20, 23, 38, 39, 40] виявлено аномалії зміни параметрів фізико-хімічних властивостей і пояснено їх кластерною будовою конденсованих станів речовини, запропоновано методики розрахунку; у роботах [26, 45, 46, 47, 50, 51] пояснено аномалії зміни параметрів полум’яного горіння пероксидним кластероутворенням у полум’ї та запропоновано методики оцінки впливу цих структур на параметри пожежної небезпеки, запропоновано конденсаційну модель полум’я; у роботах [1 (розділ 5), 13, 22, 25, 41, 48] сформульовано методику досліджень та оцінено взаємозв’язок необхідних охолоджуючих та ізолюючих властивостей плавучих вогнегасних систем під час гасіння полярних горючих рідин із кластерною будовою речовини та полум’я; у роботах [27, 31, 34, 37, 43, 49] запропоновано метод випробування зернистих

органічних матеріалів, методику оцінки схильності до самозаймання та його попередження; у роботі [35] сформульовано умови виникнення і способи оцінки мінімальної енергії запалювання та енергії насичення розжарених тіл та іскор.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи доповідалися й обговорювалися на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях: Круглий стіл «Об'єднання теорії та практики – запорука підвищення готовності оперативно-рятувальних підрозділів до виконання дій за призначенням» (м. Харків, 2010, 2011, 2013, 2022, 2023), Науково-практична конференція «Наглядова діяльність у сфері пожежної та техногенної безпеки» (м. Харків, 2012), Науково-практична конференція «Наукове забезпечення діяльності оперативно-рятувальних підрозділів» (м. Харків, 2014), Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю «Надзвичайні ситуації: безпека та захист» (м. Черкаси, 2015), Міжнародна науково-практична конференція «Пожежна та техногенна безпека. Теорія, практика та інновації», (м. Львів, 2016), Науково-практичний семінар «Проблеми цивільного захисту: управління, попередження, аварійно-рятувальні та спеціальні роботи» (м. Харків, 2017), Всеукраїнська науково-практична конференція «Пожежна безпека: проблеми та перспективи» (м. Харків, 2018), Міжнародна науково-практична конференція «Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій» (м. Черкаси, 2019, 2023), Міжнародна науково-методична конференція EAS «Безпека людини у сучасних умовах» (м. Харків, 2020), Міжнародна науково-практична конференція «MicroCAD. Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2021, 2024), Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми пожежної безпеки» (м. Харків, 2022), Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю «Актуальні проблеми пожежної безпеки та запобігання надзвичайним ситуаціям в умовах сьогодення» (м. Львів, 2022), Міжнародна науково-практична конференція «Problems of Emergency Situations» (м. Харків, 2022, 2023, 2024), Круглий стіл «Запобігання виникненню надзвичайних ситуацій, реагування та ліквідація їх наслідків» (м. Харків, 2023), III and IV International Scientific and Theoretical Conference «Technologies and strategies for the implementation of scientific achievements» (Stockholm, Kingdom of Sweden, 2023), XV Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми екології та енергозбереження» (м. Миколаїв, 2023).

Публікації. За результатами дисертаційного дослідження опубліковано в Україні та за кордоном 60 наукових робіт, з яких: 1 монографія, 5 наукових статей у виданнях, що входять до наукометричної бази Scopus, 20 статей у фахових виданнях категорії «Б» Переліку МОН України, які включено до наукометричних баз Ulrich's Periodicals, Index Copernicus, 1 патент на винахід, 9 наукових праць, які додатково відображають наукові результати дисертації, зокрема, 3 статті у фахових виданнях України, 2 посібники та 4 патенти на корисні моделі, а також 24 тези доповідей на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з анотації, змісту, переліку умовних позначень та скорочень, вступу, 6 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел з 336 найменувань і 2 додатків. Загальний обсяг дисертації – 510 сторінок (з них 439 – основного тексту), 40 таблиць, 82 рисунки, 112 формул.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету, задачі, об'єкт і предмет та основні завдання дослідження, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Наведено дані щодо впровадження та апробації результатів досліджень, а також публікації результатів роботи.

У **першому розділі** «Сучасний стан проблеми прогнозування фізико-хімічних параметрів та пожежовибухонебезпечності вуглеводнів та їх похідних» проведено критичний аналіз відповідних досліджень, який показав, що у наукових працях переважає однобічний підхід під час розгляду цього питання. Так, для моделювання силових полів у рідині, що формує її властивості, застосовують дискретне відображення молекул у вигляді певної кількості кульок. Але при цьому не розглядають наявність надмолекулярних структур і відмінностей групування «парних-непарних» молекул. Тому такі моделі дають похибку до 7 % і не відображають коливальностей зміни параметрів у гомологічних рядах. З цього зроблено висновок, що на цей час немає адекватного механізму опису властивостей речовини та пояснень наявності або відсутності кореляцій між певними показниками, що пояснюється спиранням на базові характеристики молекулярного стану, а не надмолекулярної будови. Це закладає системну похибку у будь-які розрахунки. Тому проблема адекватного прогнозування параметрів пожежо-вибухонебезпечності речовин та матеріалів залишається остаточно не вирішеною. Відповідно перспективним науковим напрямом є моделювання та врахування наявності у рідині найменших надмолекулярних структур, властивостями яких можна описати певні параметри речовини. Існують дослідження, які фіксують наявність кластерів у будові рідин: у нітрометані та спиртах виявлено наявність тримерних, тетрамерних структур та певних типів міжмолекулярних зв'язків. Але будову цих структур наведено лише гіпотетично. Вирішення даної проблеми передбачає встановлення відхилень від плавної зміни параметрів фізико-хімічних властивостей у гомологічних рядах вуглеводнів та пошук відповідностей до них у вигляді врахування просторових змін побудови надмолекулярних структур із розробкою параметра, який такі зміни відбиває.

Проведений аналіз дозволив виділити 6 рівнів властивостей речовини, які послідовно формують певні фізико-хімічні параметри та пожежну небезпеку речовини. Параметри попередніх рівнів можуть бути використані для визначення параметрів наступних рівнів. На цей час залишається не вирішеною проблема врахування надмолекулярної будови речовин, наприклад, у вигляді кластерів. Тому актуальним є проведення наукових досліджень із пошуку перспективних параметрів речовини на підставі розробки або вдосконалення існуючих методик для адекватного прогнозування пожежовибухонебезпечності за результатами аналізу властивостей речовини у гомологічних рядах і пошуку відповідних кореляцій для врахування знайдених ефектів. Параметри речовин поділено на «арифметичні» – пропорційні атомарному складу з чіткою дискретністю значень, та «експериментальні» – без можливості простого розрахунку. Як зручні для опису інших властивостей шляхом врахування їх абсолютного зростання або у частках

обрано «арифметичні» параметри (кількість каркасних атомів, молярна маса, стехіометричний коефіцієнт реакції горіння). Але серед них лише кількість каркасних атомів є гнучким показником, який може відбивати зміни у будові молекули або кластеру.

У роботі розглянуто теоретичні та апроксимаційні методики прогнозування параметрів пожежонебезпеки вуглеводнів та їх похідних. Аналіз показав, що усі вони характеризуються або складністю моделей, або наявністю значних обмежень у застосуванні, та загальний коефіцієнт кореляції для добірки з 875 сполук склав 0,83. Показано, що існує подібність між зміною температур плавлення, спалаху, кипіння та самоспалахування у гомологічному ряду н-алканів. Для температур плавлення доведено існування надмолекулярних структур, тому можна говорити про їх вплив на властивості речовини для різних агрегатних станів та процесів.

Типові методи прогнозування параметрів пожежонебезпеки вуглеводнів та їх похідних спираються на стехіометричний коефіцієнт реакції горіння, температуру кипіння, кількість атомів або хімічних зв'язків певного типу, індивідуальні коефіцієнти для окремих типів сполук, а також – на умовну грубодисперсну модель молекул та різні комбінації цих принципів. Жоден із цих методів не описує та не пояснює коливань властивостей у гомологічних рядах. Таке різноманіття підходів є лише способом опису деякого іншого параметра, який зараз не використовують у методиках прогнозування фізико-хімічних властивостей речовини. Існуючий обсяг наукових досліджень не розглядає ініціювання горіння через утворення пероксидних кластерів із певною надмолекулярною структурою. Тому перспективними напрямами розвитку методик прогнозування параметрів пожежонебезпеки є моделювання та опис можливих надмолекулярних структур у полум'ї або розвиток апроксимаційних підходів, але з опосередкованим урахуванням такої моделі.

У роботі обґрунтовано припущення, як базис даного дослідження, що у перший момент ініціювання полум'яного горіння утворюються пероксидні кластери, конфігурація яких визначає перебіг подальших ланцюгових процесів. Тому нерозв'язаною частиною проблеми прогнозування виникнення горіння є врахування існування на початкових стадіях у горючій повітряній суміші процесів з утворенням пероксидних комплексів. Моделювання цих структур або врахування опосередкованим шляхом дозволить поглибити знання про процеси, що супроводжують виникнення горіння, та уточнити методику розрахунку відповідних параметрів пожежовибухонебезпеки вуглеводнів та їх похідних.

Проведений аналіз показав, що сучасні методи дослідної оцінки схильності гетерогенних систем до самозаймання не спираються на комплекс фізико-хімічних складових цього процесу, а тому потребують вдосконалення. Процеси виникнення горіння рідин та відповідні параметри їх пожежонебезпеки мають у собі ознаки як гетерогенних механізмів випаровування, так і гомогенних процесів полум'яного горіння, що сучасні розрахункові методики не відбивають. Прогнозування ускладнюється для сумішей горючих рідин та горючих рідин з негорючими, що вимагає проведення подальших досліджень у цьому напрямі. Труднощі у дослідженнях термодинамічних функцій реальних рідин пов'язують із неповнотою опису фіксованим статистичним підходом анізотропії міжмолекулярної взаємодії.

Це ускладнює адекватне прогнозування властивостей речовин. Одним із напрямів вирішення цієї проблеми є пошук кореляцій між кластерною будовою і властивостями речовини; в якості ідентифікуючого параметра обрано характерні температури фазових переходів. Приймаємо, що найменшою структурною одиницею речовини є димери, які можна описати певною довжиною структури, не обов'язково кратною довжині молекули, та молярною масою, що можна використати у розрахунках.

У **другому розділі** «Теоретичне дослідження взаємозв'язку параметрів виникнення горіння з фізико-хімічними властивостями та надмолекулярною будовою речовин органічного походження» здійснено аналіз зміни 9 параметрів пожежної небезпеки або тих, що на неї впливають, для гомологічний рядів н-алканів та н-спиртів з n_C=1–20: густина, в'язкість, поверхневий натяг, теплота випаровування, розчинність у воді, температури плавлення, кипіння, спалаху та самоспалахування. Виявлено подібності між деякими з них, а також коливальні та пульсаційні особливості, які не корелюють із кількістю атомів у молекулах нормальної будови, рис. 1.

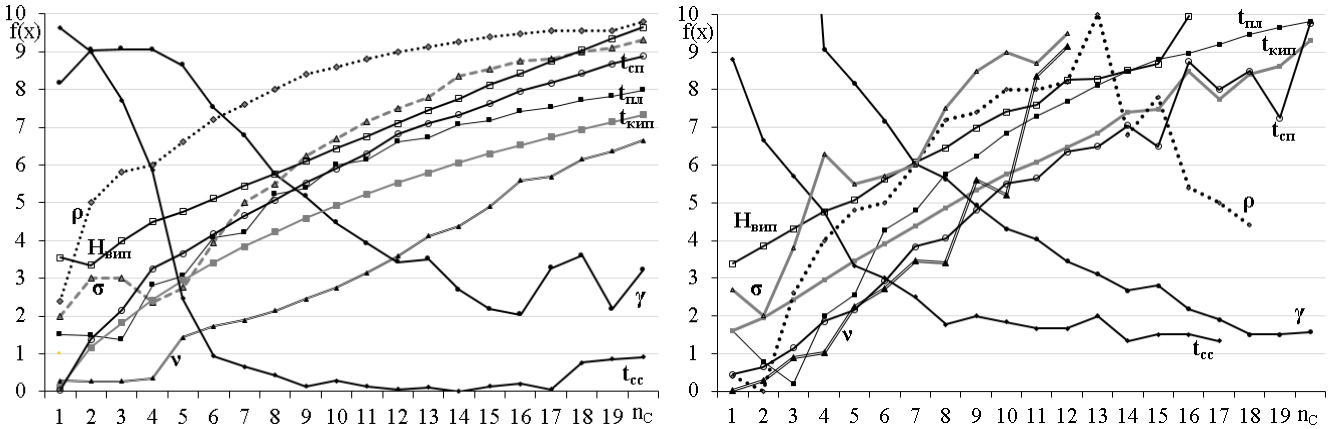


Рис. 1. Зміна властивостей н-алканів (а) та н-спиртів (б) у відносних координатах

Дослідження зміни властивостей у рядах н-алканів та н-спиртів показало, що жоден із параметрів речовини не поводить себе повністю ідентично до іншого, тому типові розрахунки, такі як $t_{сп}(t_{кип})$, мають системну похибку. Крім того, більшість залежностей має аномалії у логічній послідовності зміни показника у вигляді коливальності, ступінчастості, пульсацій, «негативних» ефектів. Ці аномалії можна описати шляхом врахування глобулізації довгих молекул і кластерної будови, відмінної для «парних» і «непарних» молекул внаслідок чергування принципів кластеризації. Базовим параметром властивостей речовини обрано еквівалентну довжину кластеру, а також його молярну масу в якості коригуючого параметра. Класифіковано досліджені залежності на лінійні та експоненційні, проведено їх апроксимацію відповідними функціями, але без опису коливальностей.

Зміну теплоти випаровування (кДж/моль) н-алканів за кількістю атомів карбону в молекулі описано як $\Delta H_{вип}$=3,5+5,1(n_C–1), а н-спиртів – $\Delta H_{вип}$=37,3+4,75(n_C–1) з R=0,999. Кут нахилу цих функцій є однаковим, але зі зсувом; тоді за формулою для н-алканів можна описати н-спирти як «n_C + 6» або

«+30 кДж/моль», що забезпечує $R^2 = 0,99$. Розроблено універсальну формулу для опису $\Delta H_{вип}$ на прикладі представників 10 гомологічних рядів, яка працює з R=0,996 та середнім відхиленням 1,3 кДж/моль: $\Delta H_{вип} = 8,912\cdot10^{-4}T_{кип} + 5n(T_{кип}–273)M^{-0,05}$, де n = 1 для сполук з однією полярною групою, n =N – 1 – з декількома. Поліномом описано в'язкість н-спиртів з R^2=0,99: $\nu_{сп} = 0,2498n_C^2 – 1,2536n_C + 2,1192$ (поправка для н-алканів «-15») та поверхневий натяг н-алканів з R^2=0,98 (поправка для н-спиртів $n_{Cуявн}=n_C+8$): $\sigma = 6\cdot10^{-7}n_C^4 – 3\cdot10^{-5}n_C^3 + 4\cdot10^{-4}n_C^2 – 1,3\cdot10^{-3}n_C + 0,0158$, Н/м. За часткою зростання n_C н-алканів $r_{nc}=(n_{Cn}–n_{C(n-1)})/n_{C(n-1)}$ (для метану r_{nc}=7) описано залежності для $t_{кип}$ та $t_{сп}$ з коефіцієнтом кореляції R=0,999: $t_{кип}=100/r_{nc}0,57–185$ °С, $t_{сп}= 100/r_{n_c}^{0,472}–236$.

Виявлено подібність залежностей $t_{сп}(n_C)$ та $t_{кип}(n_C)$; $t_{кип}$ н-алканів описано поліномом $t_{кип}=0,0567n_C^3–2,7741n_C^2+60,515n_C–206,75$, тоді $t_{сп}=0,7t_{кип}–75$, °С, з $R^2 = 0,999$; для н-спиртів – $T_{кип}=18n_C+318$, $T_{сп}= 0,6T_{кип}+ 77$, К, що забезпечує R = 0,99. Встановлено наявність лінійної кореляції між $t_{пл}$ та $t_{кип}$ н-алканів, що дозволяє описувати осциляції: $t_{кип}=t_{пл}+\Delta t =t_{пл}+9,8992n_C+109,89$, °С.

Встановлено зв'язок $t_{пл}$ н-алканів із кількістю атомів карбону в будові молекули на підставі кількості атомів карбону n_C=4–100 з R=0,998 і середнім відхиленням 3,3 °С: $T_{пл} = 130n_C^{0,36} – n_C^{1,2} – 250n_C^{-1} – 10$, К. Дану формулу розроблено на основі коефіцієнтів зростання та швидкості зростання $t_{пл}$ у ряду н-алканів: $K_t = T_{пл}/n_c^{0,36}$, $K_{\Delta t}= n_C\Delta t_{пл}$, що описує $t_{пл}$ наступного гомолога $T_{пл2}=K_{\Delta t}/n_C+T_{пл1}$. На підставі синхронності зміни $t_{пл}$ н-алканів та н-спиртів встановлено залежність, що дозволяє за даними для н-алканів розраховувати $t_{пл}$ н-спиртів з R=0,996 з урахуванням коливальності залежності: $T_{пл_{сп}}=T_{пл_{алк}}^{0,97}+79$, К.

Розроблено методику виходу на універсальні крос-залежності: будуються графічні залежності для різниць характерних температур і якщо вони збігаються між гомологічними рядами – для них встановлюється загальна розрахункова залежність на підставі n_C та однієї з характерних температур речовини, рис. 2.

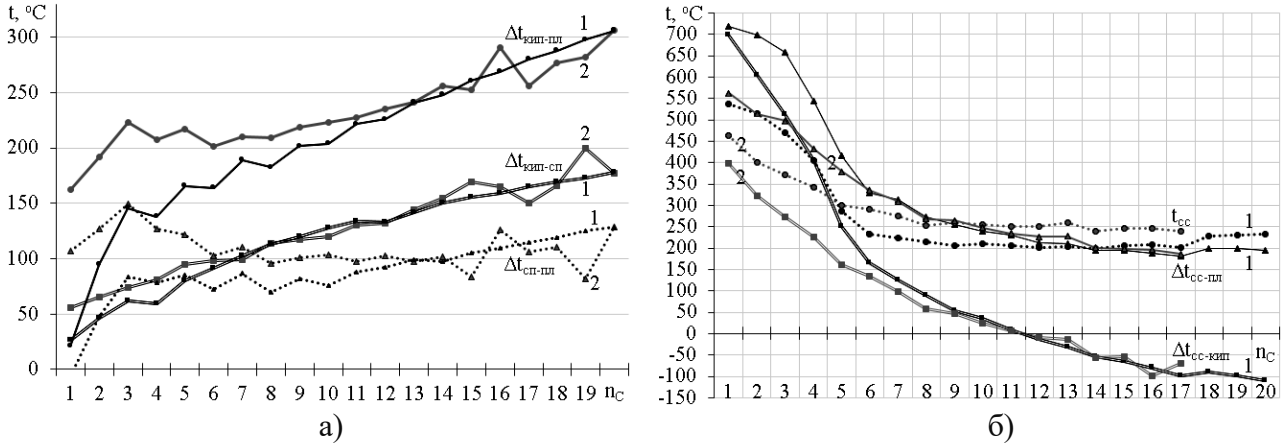
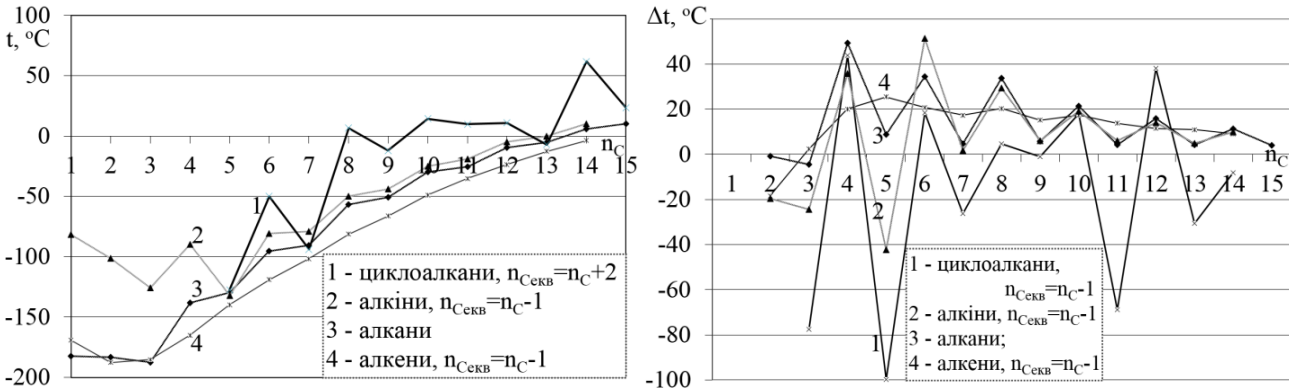


Рис.2. Співвідношення різниць характерних температур н-алканів (1) та н-спиртів (2): а) $t_{сп}$ та температур фазових переходів; б) $t_{сс}$ та температур фазових переходів

За цим принципом можна визначити tсп обох гомологічних класів за однією формулою через $t_{кип}$ з R^2=0,95: $t_{сп}= t_{кип} – (6,7105n_C + 55,069)$; або tсс через будь-яку іншу характерну температуру, що забезпечує R^2=0,98 для н-спиртів та н-алканів з

$n_C>5$: $t_{cc}= t_{пл}+ 1{,}852n_C^2 – 56{,}113n_C+ 620{,}84$, $t_{cc}=t_{кип} + 1{,}4631n_C^2 – 55{,}313n_C + 426{,}57$, $t_{cc}=t_{сп}+1{,}2949n_C^2–45{,}651n_C+472{,}41$, °C. На підставі наявності взаємозв'язку tcc з характерними температурами процесів плавлення та випаровування, зроблено висновок про принципову схожість відповідних надмолекулярних структур.

Виявлено осциляційний характер зміни $t_{пл}$ у рядах вуглеводнів: спиртів, алканів, рис. 1, а також – алкенів, алкінів, циклоалканів, ізоалканів. Причому аномалії мають певну подібність для різних гомологічних рядів, рис. 3. Пояснено такі залежності утворенням кластерів із чергуванням різних структур у гомологічному ряду: «непарні» молекули н-алканів поводять себе як такі, що мають скорочений карбоновий ланцюг. Але розроблені та наведені вище способи розрахунків враховують особливості надмолекулярної будови речовин опосередковано.



а) **б)**

Рис. 3. Подібність залежностей зростання (а) та швидкості (б) зміни $t_{пл}$ у гомологічних рядах вуглеводнів

Розроблено принцип моделювання кластерів вуглеводнів з лінійним сполученням мономерів за певним місцем у карбоновому ланцюгу та зі способом контролю працездатності обраної структури за наявністю кореляції довжини кластеру з відомим значенням обраного параметра речовини, наприклад, $t_{пл}$. Проведено моделювання будови таких структур, табл. 1, визначено їх еквівалентну довжину і координаційне число – від 2 до 7. Еквівалентну довжину кластеру обирали за найдовшим карбоновим ланцюгом; за умови кластеризації не кінцевими карбонами цей ланцюг скорочується. Більше координаційне число мають перші представники гомологічних рядів, що аномально збільшує їх $t_{пл}$; так, для метану працює будова гексамеру, для етану – тримеру. Графіки зміни еквівалентних довжин модельованих кластерів корелюють з відповідними залежностями для $t_{пл}$.

Для моделювання молекул ізобудови цю методику було розвинуто. Кращим виявився спосіб з розрахунком еквівалентної довжини усього кластеру за аналогією з розрахунком середньої довжини ізомерної молекули за стандартним розрахунком t_{cc}: 2-метилундекан модельовано як 1-кластер-2-метилундекан з метиловими (боковими) групами у кластері, розташованими «протилежно» $n_{Секв}=(3+22+22+22+22+3)/6=15{,}7$.

Табл. 1. Моделі надмолекулярних структур[1] вуглеводнів для різних станів

н-спирти																				
n_{C+OH}	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
водний розчин	1/3	1/4	1/5	2/-2	2/-2	2/-1[3]	2/9	2/10	3/-2	3/12	3/13	4/14	5/-1	6/16	5/17	8/18	11/19	17/20	16/21	14/22
рідкий стан	6/2	4/3	4/4	4/-1	4/-2	4/-3	4/-3	4/-3	4/-4	4/-5	4/-6	4/-5-1[4]	4/-6	4/-6-4	4/-6-5	4/-10-3	4/-12-2	4/-13-3	4/-14-3	4/-15-3
твердий стан	6/2	4/-1	3/-1	3/-1	3/-2	3/-2	3/-3	3/-2	3/-3	3/-3	3/-4	3/-4	3/-5	3/-5	3/-6	3/-7	3/-8	3/-9	3/-10	3/-10
н-алкани																				
n_C	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
водний розчин	6/2[5]	3/3	2/4	2/-1	2/-2	2/-2	2/-2	2/9	3/-2	3/-1	4/-2	4/13	4/-1	6/15	9/16	9/17	3/18	2,5[2]/19	7/20	3/-1
рідкий стан	2/1	2/2	2/3	2/4	2/5	2/6	2/7	2/8	2/9	2/10	2/11	2/12	2/13	2/14	2/15	2/16	2/17	2/18	2/19	2/20
твердий стан	6/1	3/2	2/3	2/4	2/-1	2/6	2/-1	2/8	2/-1	2/10	2/-1	2/12	2/-1	2/14	2/-1	2/16	2/-1	2/18	2/-1	2/20

[1] – координаційне число (чисельник) / довжина мономеру або принцип його укорочення (знаменник); довжина кластеру – добуток координаційного числа на довжину мономеру;

[2] – дробове число означає суміш кластерів із різним координаційним числом;

[3] – кластеризація за 2-м карбоном кожної молекули, мономер стає коротшим на «1»;

[4] – перше число показує скорочення ланцюга за рахунок глобулізації або перегину молекули, друге – скорочення ланцюга внаслідок кластеризації (за приміткою 3);

[5] – водні розчини н-алканів розраховано як циклічні кластери, довжина яких враховує H_2O.

Залежність $t_{пл}(n_{c_e})$ описано поліномом 3-го ступеня для n_C =1 – 15 з R= 0,995 та середнім відхиленням 7,1 °С:

$$t_{пл}=0{,}09n_{c_e}^3 - 0{,}73\, n_{c_e}^2 + 24\, n_{c_e} - 296{,}72,\ ^oC\ , \qquad (1)$$

для 1-кластер-2-метилундекану отримано $t_{пл}$=-47,25 °С проти -47 °С за довідником. Розташування метилових груп молекул «протилежно», «на зустріч», «синфазно» і врахування місця кластеризації дозволяє описувати ефект «парності-непарності». Для більш складних ізоалканів з декількома метиловими групами краще себе проявила методика з попереднім розрахунком середньої довжини молекули за стандартною методикою і наступним умовним урахуванням її кластеризації за карбоном 1, 2 або 3, що зменшує довжину кластеру на 0, 1 або 2 відповідно.

Для н-алканів та н-спиртів проведено також моделювання кластерної будови водних розчинів, рідкого та твердого станів, табл. 1. Для рідкого стану н-алканів передбачено лише димерну будову із кластеризацією за кінцевим карбоном; у водних розчинах: метан – гексамер, пропан–октан – димери, інші – тримери. Враховуючи синхронність кривих для $t_{пл}$ н-алканів та н-спиртів, очікували, що для розрахунку спрацює та сама особливість кластерної будови, що і для алканів. Але спрацювала ступінчаста схема зміни будови кластерів із поступовим зсувом точки кластеризації ближче до середини молекули: твердий стан – метанол прийнято гексамером, етанол – тетрамером, інші – тримерами (з нарощуванням схеми скорочення кластерів); рідкий стан – метанол прийнято гексамером, інші – тетрамерами (з нарощуванням схеми скорочення кластерів та глобулізацією після

додеканолу); у водному розчині перші гомологи поводять себе як мономери, надалі координаційне число поступово збільшується до 17.

Для спрощеного врахування ефекту кластеризації та занижених значень $t_{кип}$, $t_{сп}$, $H_{вип}$ довгих н-спиртів впроваджено поправку, яка показує зменшення довжини кластеру: $\Delta n_{Cек} = К \cdot n_C - n_{Cек}$. На підставі даного показника та n_C розроблено формули, які працюють з R=0,99: $T_{кип} = 20n_C + 316 - \Delta n_{Cек}$, К; $H_{вип} = 5,6n_C + 31 - 0,4\Delta n_{Cек}$, кДж/моль. Також виявилося, що пульсації значень густини для н-спиртів не співпадають на одну ланку довжини молекули відносно пульсацій $t_{кип}$, $t_{сп}$ та $H_{вип}$, начебто ρ модулюється довжиною карбонового ланцюга, а $t_{кип}$, $t_{сп}$ та $H_{вип}$ – довжиною гідроксильно-карбонового ланцюга. Тоді впроваджено ще одну поправку – зсув розрахункової довжини на одну позицію.

З урахуванням кластерної будови вдосконалено раніше розроблену залежність для н-алканів: $T_{пл} = 110(0,5n_{c\ e})^{0,35} - (0,5n_{c_e})^{1,2} - 180/(0,5n_{c_e}) + 60M^{0,2} - 158$, К, де, крім еквівалентних довжин, враховано еквівалентну молярну масу модельованих кластерів, що забезпечило R=0,997 та середнє відхилення 4,2 К. Стосовно $t_{пл}$ нами припущено, що речовини з однаковою еквівалентною довжиною та молярною масою кластера будуть мати однакову $t_{пл}$. Тобто кожній $t_{пл}$ речовин даного гомологічного ряду відповідає кластер із певним координаційним числом і способом агрегування молекул у деяку найменшу структуру. Так, нанокластери металів, як і короткі вуглеводні, мають малу $t_{пл}$ – десятки кельвінів, але залежність її зростання зі збільшенням молярної маси кластерів більш інтенсивна: для металів $T_{пл} = 147,62\ln(M_{екв}/100) + 267,78$, для вуглеводнів $T_{пл} = 54,356\ln(M_{екв}/100) + 166,28$, К. Це пояснено тим, що кластери вуглеводнів – це лінійні ланцюги, металів – об'ємні кристалічні структури. Тобто еквівалентна довжина кластеру визначає вільний шлях перерозподілу електронної щільності та для кристалів він є більшим, ніж для лінійної будови вуглеводнів. Розроблено залежність для мікротвердості металевого покриття на підставі молярної маси та габаритних розмірів модельованих кластерів тернарного сплаву, що працює з R=0,98: $H_v = -0,42n_{Cекв}0,25M^{0.9} + 1450$, МН/м^2.

Проведено спробу врахувати осциляційність масової швидкості вигоряння V_m за кількістю атомів карбону на підставі $t_{пл}$, t_{cc} (в К) та М молекули: для н-алканів $V_m = 10^{15}/(M^{1,9}(810 - T_{пл})^{1,5}T_{cc}^3)$, для н-спиртів $V_m = 0,042 \cdot 10^{15}/(M^{0,2}(T_{пл})^{1,5}T_{cc}^3)$, кг/(м^{2}с). Формула передбачала, що великі $t_{пл}$ та М визначають повільне випаровування, а велика t_{cc} – сповільнене запалювання. Зазвичай короткі молекули мають малі $t_{пл}$ та М, але велику t_{cc}; довгі – навпаки. Але достатньої кореляції не було досягнуто, оскільки параметр V_m має декілька протилежних факторів формування.

Розроблено універсальну залежність для прогнозування $t_{пл}$ вуглеводнів та їх похідних на підставі моделювання будови, еквівалентної довжини кластерів, визначення їх молярної маси та показника «легкість плавлення» $n_M = n_{Ce}M_e^{0,2}$, яка працює для n_C=1–20 з R^2=0,9997:

$$t_{пл} = 102,46\ln(n_M) - 455,22,\ ^oC. \qquad (2)$$

У зворотному напрямку цю формулу можна використовувати для визначення довжини кластеру. Так, для н-гектану, $C_{100}H_{202}$, за його $t_{пл}$ = 115,2 °С, виявилося – $n_{Cекв}$=56, тоді по 72 атоми карбону знаходяться у глобулах по краях кластеру.

За аналогічним принципом розроблено модель для оцінки густини рідких н-алканів та н-спиртів: $\rho=a\cdot\log_{10}n_M+b$, кг/дм^3 з R=0,992, для н-алканів a =0,23, b =0,3; для н-спиртів a=0,08, b= 0,67. Також розроблено формулу, яка описує розчинність у воді н-алканів та н-спиртів з R=0,99 і середнім відхиленням 20 %, що є прийнятним результатом, оскільки розчинність у рядах змінюється на 7 порядків: $\gamma=6{,}5\cdot10^7/(N_{H_2O}(n_{C+H_2O})^{3,4}M^{0,9})$, мг/л, де N_{H_2O} – кількість асоційованих молекул води у двох перпендикулярних площинах за довжиною молекули; n_{C+H_2O} – довжина лінійного карбоно-водяного кластеру; М – молярна маса молекули, г/моль. За даною моделлю пояснено точку азеотропності етанолу у водному розчині 96 % об. як кластеризацію 12 молекул етанолу до центрального оксигену молекули води по двох перпендикулярних площинах, у кожній з яких кластеризація відбувається по напрямках 6 можливих валентностей оксигену. Ще одним висновком за моделюванням водних розчинів є відсутність глобулізації довгих молекул.

Таким чином, розроблено моделі кластерів для твердого, рідкого стану та розчинності у воді з урахуванням різного координаційного числа, зміни точки кластеризації за довжиною карбонового ланцюга та глобулізації довгих молекул. Розроблені моделі у методиках розрахунку працюють і забезпечують прийнятні коефіцієнти кореляції. Тому на даний момент розглядаємо розроблену методику як спосіб прогнозування властивостей речовини та альтернативу грубозернистій моделі молекул, що не описує надмолекулярних структур.

У **третьому розділі** «Розробка науково-обґрунтованих методик встановлення параметрів запобігання та виникнення горіння вуглеводнів та їх похідних» розглянуто напрямки вдосконалення способів прогнозування пожежної небезпечності речовин і матеріалів. Усі відповідні методики можна поділити на теоретичні та апроксимаційні, які мають або складність моделей, або наявність значних обмежень у застосуванні та недостатню точність. У розділі 2 на підставі аналізу зміни $t_{пл}$ у гомологічних рядах вуглеводнів та їх похідних доведено існування надмолекулярних структур, а також показано подібність між зміною $t_{пл}$, $t_{сп}$, $t_{кип}$ та $t_{сс}$ н-алканів, тому можна говорити про вплив кластерних структур і на процеси горіння. На цей час не існує чітких показників, які описують у розрахунках параметри кластерів, тому для прогнозування параметрів пожежної небезпеки обрано два шляхи врахування надмолекулярної будови: 1) опосередкований; 2) розробка показника, який описує кластер.

Розроблено методику розрахунку $t_{сп}$ рідин різних гомологічних класів на підставі значень теплот випаровування, температур кипіння, молярної маси та нижньої концентраційної межі поширення полум'я (КМПП). Для вуглеводнів з n_c=1–20 вдосконалено раніше розроблену формулу: $\Delta H_{вип}=5\cdot10^{-4}T_{кип}^{1,9}+0{,}025k\cdot T_{кип}M^{-0,05}$, кДж/моль, де k – коефіцієнт гомологічного ряду, який опосередковано враховує особливості надмолекулярної будови: «1» – для н-спиртів, «0,5» – для спиртів ізомерної будови, «0» – для алканів, фенолів. Якщо за однакової $\Delta H_{вип}$ дана рідина має більшу нижню КМПП $\varphi_н$, то і $t_{сп}$ в неї буде більшою, що для різних гомологічних класів описано як $t_{сп}=0{,}025\Delta H_{вип}K_{n_C}t_{кип}\left(\frac{\varphi_н}{7}\right)^{0,3}-50$,°С, де «7» – $\varphi_н$ метанолу як рідини з великим значенням нижньої КМПП; K_{n_c} – співвідношення

кількості каркасних атомів і каркасної довжини молекули, $К_{n_c} = n_{c_{карк}}/n_c$: для н-спиртів, н-алканів, н-алкенів, н-кетонів, фенолу, бензену, стиролу каркасна довжина співпадає з кількістю каркасних атомів; для етиленгліколю каркасна довжина становить «4», а кількість каркасних атомів – «3»; тому для гліцерину $n_{c_{карк}}=3$, а $n_c=5$; для сполук ізомерної будови кількість каркасних атомів є більшою за каркасну довжину; так, для ізопропанолу кількість $n_{c_{карк}}=4$, а довжина $n_c=3$; для *трет*-бутанолу $n_{c_{карк}}=5$, а $n_c=4$. Така методика дозволила підвищити коефіцієнт кореляції для дослідженої добірки вуглеводнів до R=0,994 та опосередковано враховує надмолекулярну будову.

Розроблено методику розрахунку характерних температур пожежної небезпеки сумішей рідин (ТМПП, $t_{сп}$) на підставі адаптації законів Рауля та Дальтона стосовно тисків насиченої пари. Встановлено пропорційність для неазеотропних сумішей: на яку частку тиск насиченої пари суміші є більшим за тиск насиченої пари низькокиплячого компонента, на таку частку характерна температура суміші буде більшою за характерну температуру низькокиплячого компонента. Це дозволяє залежність для тиску насиченої пари з урахуванням коефіцієнтів активності записати для температур: $T_{хар_{бін}} = T_{хар_А}\gamma_А - \left(T_{хар_А}\gamma_А - T_{хар_В}\gamma_В\right)\chi_В$, що апроксимовано як кубічний корінь мольної частки компонента В $\chi_В$ з меншим значенням характерної температури: $T_{мбін} = T_{мА} - \left(T_{мА} - T_{мВ}\right)\sqrt[3]{\chi_В}$, К. Це дозволяє розраховувати характерні температури неазеотропних багатокомпонентних сумішей горючих рідин з похибкою до 3,5 %.

Розроблено методику розрахункового прогнозування характерних температур пожежної небезпеки сумішей горючих рідин із негорючими (ТМПП, $t_{сп}$) на підставі мольної частки горючого компонента $\chi_{ГР}$, константи межі $К_м$ та серії нормувальних коефіцієнтів (ширини області запалювання, температури кипіння, самофлегматизації суміші, полярності молекули): $T_{м_{сум}}=T_{мГР}/(\chi_{ГР}^{Км})$, К, яка працює з похибкою до 2 %. На підставі розрахунків за даною формулою розроблено критерій оцінки негорючості суміші: $K_{негор} = (T_в/T_{сп} - 1)<0,05$; спалах є неможливим за такої концентрації горючої рідини у суміші з негорючою, за якої розрахована $t_{сп}$ для відкритого тиглю наближається до розрахованої верхньої ТМПП суміші в межах не більше 5 % абсолютної різниці у К. Розроблено методику оцінки температурної точки самофлегматизації водного розчину: існує така температура суміші горючої рідини з негорючою і такий вміст води, за яких концентрація пари негорючого компонента досягає флегматизуючої й горіння розчину стає неможливим.

Розроблено 4 підходи до вирішення питання флегматизації газового простору технічної суміші негорючих газів із вмістом кисню, які є більш дешевими, наприклад: $\varphi_{фл_{сум}} = 100\dfrac{\varphi_{фл}}{\varphi_{нг}}\left(\dfrac{\Delta\varphi_{O_2} + \varphi_{O_{2доп}}}{\Delta\varphi_{O_2}}\right)$, %. Розроблені моделі забезпечують близький результат прогнозування флегматизації системи «морфолін+етанол» технічним азотом, що містить 4 % кисню, – 56,02–56,4 %.

Досліджено вимушене запалювання електророзрядом пароповітряних сумішей

за різної температури середовища. Розроблено модель для прогнозування мінімальної енергії запалювання від температури на підставі значення найменшого вибухонебезпечного зазору і встановлено, що достатність енергії для запалювання є обернено пропорційною достатності температури: $E_{min} = 15E^{o}_{min}\, e^{-0{,}038(T_ф - 232)}$, мДж. Встановлено взаємозв'язок КМПП з енергією джерела запалювання і температурою:

$$\varphi_н(E_{дз}, t) = \left(-0{,}001(t-30)\left(\frac{E_{насич}}{E_{дз}}\right)^2 + 0{,}995 \right)\varphi_н;\quad \varphi_в(E_{дз}, t) = \left(-0{,}01(t-30)\left(\frac{E_{насич}}{E_{дз}}\right)^2 + 1{,}005 \right)\varphi_в,\ \%.$$

Енергія насичення пов'язана з E_{min}: $E_{насич} = 10{,}55E^{1{,}5}_{min}$, мДж. Оцінено $E_{насич}$ досліджених речовин: ацетон – 2,77 мДж, гексан – 1,32 мДж, циклогексан та пентан – 1,09 мДж, ізопропіловий спирт – 5,5 мДж. Розроблено узагальнену математичну залежність: $\Delta Ф = \left(\frac{30000}{(t+49)^2} - 1 \right)\frac{E_{насич}}{E_{дз}} - 0{,}01(t+49)^2 + 40$, %, яка прогнозує зміну ширини області вибухонебезпечних концентрацій за зміни температур і ненасиченого джерела запалювання, що формує поверхню рішень (якщо ΔФ = 0 % немає звуження, якщо 100 % – область запалювання зникає). Розроблені формули працюють з R = 0,98.

Якщо енергія нагрітого тіла або іскри дорівнює мінімальній енергії запалювання, то за стандартних умов воно може запалити лише стехіометричну концентрацію, якій відповідає певна надмолекулярна будова під час ініціювання реакції горіння. Якщо температура середовища дорівнює t_{cc}, то ініціювання горіння такої концентрації відбудеться без потреби у джерелі запалювання. Для розрахунку такої температури визначають середню довжину молекули, що можна розуміти як функцію довжини кластеру, яка є ключовим параметром речовини, але існуючі методики розрахунку довжини молекули не завжди відбивають властивість кластеру.

Розроблено нову комплексну методику визначення середньої довжини молекули оксигенвмісних алканпохідних для розрахунку t_{cc} з опосередкованим урахуванням мезомерного та індуктивного ефектів перерозподілу електронної щільності за довжиною молекули. Розроблено нову універсальну формулу, яка прогнозує t_{cc} 150 вуглеводнів 10 гомологічних рядів на підставі констант розрахунку з R = 0,98:

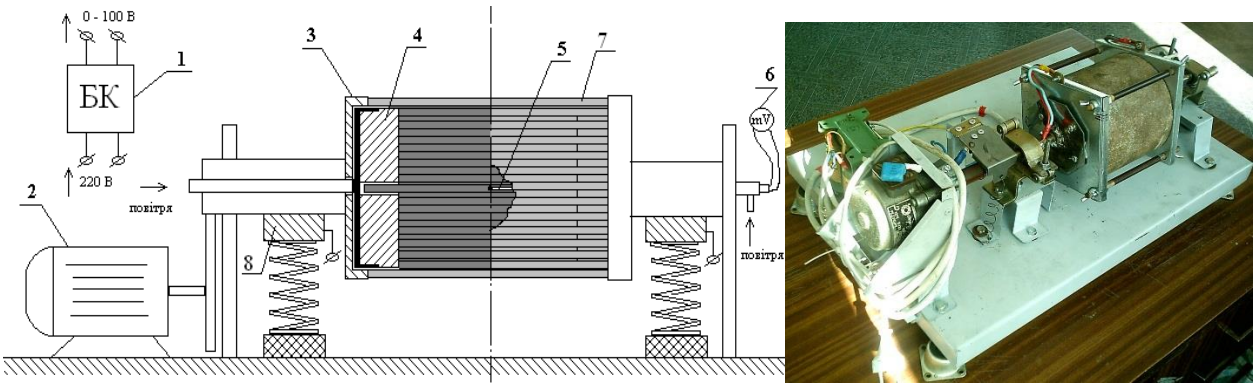
$$\ell_{сер} < 5: \qquad t_{cc} = К_1 \cdot 200 + К_2 \cdot 100 \cdot e^{\sqrt{\frac{2{,}2}{\ell_{сер}}}},\ ^{o}C, \tag{3а}$$

$$\ell_{сер} \geq 5: \quad t_{cc} = К_1 \cdot 200 + \frac{К_2 \cdot 100}{\left(2\ell_{сер} - К_3\right)} \cdot e^{\sqrt{\frac{2{,}2}{\ell_{сер}}}} + К_4(2\ell_{сер} - 10),\ ^{o}C. \tag{3б}$$

де $К_1$ – коефіцієнт t_{cc} відносно найменшої для н-алканів – 200 °С; $К_2$ – коефіцієнт збільшення/зменшення t_{cc} в гомологічному ряду відносно ряду н-алканів; $К_3$ – подвійна критична середня довжина молекули (як димер), за якої t_{cc} є мінімальною; $К_4$ – коефіцієнт збільшення t_{cc} для молекул із середньою довжиною більше за «10».

Більш ґрунтовний підхід до вирішення даного питання дозволив підвищити коефіцієнт кореляції розрахунку t_{cc}, що працює і для стандартної формули розрахунку t_{cc}. Для алканів дана методика працює гірше, ніж стандартна, тому передбачено проведення моделювання відповідних надмолекулярних структур.

Для більшості твердих речовин розрахункові методики визначення параметрів пожежної небезпеки не працюють, тому застосовують експериментальні методи. Розроблено і запатентовано прилад із диференційно-термічного аналізу твердих матеріалів в одночарунковій системі для змішаної зернистої проби еталонного та досліджуваного матеріалів із фіксацією динаміки теплових ефектів і відповідних температур, рис. 4. Електроконтактний нагрів проби дозволяє швидко компенсувати ендотермічні ефекти та проводити експрес-аналіз. Доведено необхідність дослідження зернистого матеріалу за об'ємом, а не за масою проби. На основі даного приладу розроблено та запатентовано спосіб визначення схильності твердих матеріалів до теплового самозаймання та розроблено методику розрахункового прогнозування схильності матеріалів до теплового самозаймання за фактичних умов зберігання на підставі показників досліду, яка забезпечує точність, близьку до стандартної методики.



а) схема установки б) зразок установки

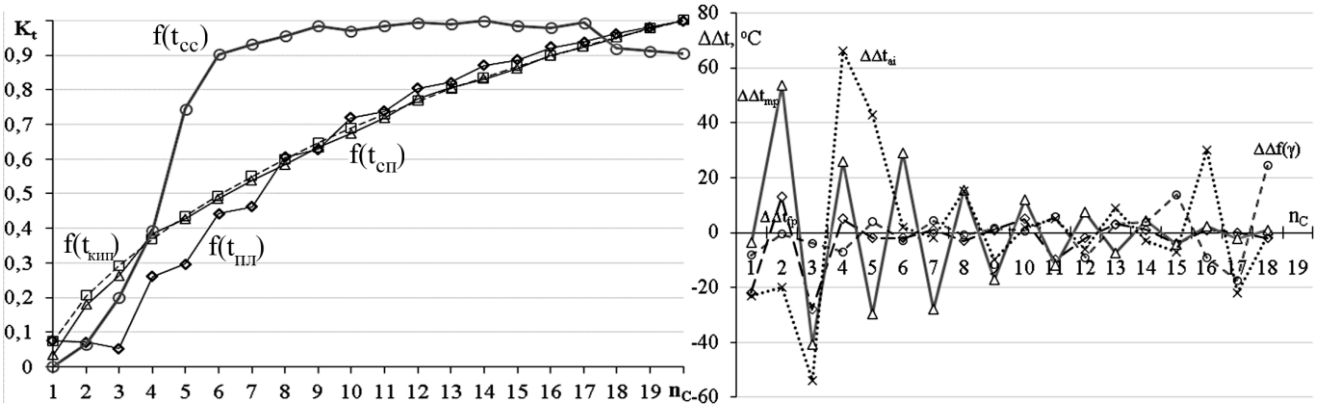
Рис. 4. Лабораторна установка компенсаційної оцінки теплових ефектів: 1 – блок електроживлення; 2 – електродвигун; 3 – реактор барабанного типу; 4 – нерухомий графітовий електрод у реакторі; 5 – термопара; 6 – мілівольтметр для вимірювання температури; 7 – термостійкий електроізоляційний корпус; 8 – графітовий струмопідвід

Встановлено наявність зв'язку схильності твердих горючих матеріалів до самозаймання з вибухонебезпекою їх аерозолів, що свідчить про визначальну роль процесів пероксидної кластеризації у процесах горіння. Встановлено, що показники досліду корелюють із показниками пожежонебезпечності пилу: температура самонагрівання у досліді – з температурою тління, температура займання – з t_{cc} аерозолю, теплотворна здатність – з теплотою згоряння та нижньою КМПП аерозолю.

Дослідження на розробленому приладі вугілля, просоченого розчинами ПАР, в якості антипіренів показало зменшення тепловиділення, тому таке просочення можна використати для гальмування самонагрівання купи матеріалу. Розроблено і запатентовано спосіб запобігання мікробіологічному самозайманню речовин рослинного походження на місцях зберігання іонізуючим опроміненням.

У **четвертому розділі** «Обґрунтування методології ідентифікації надмолекулярної будови речовин органічного походження для умов ініціювання горіння» наведено аргументацію можливості зміни наукового підходу до прогнозування параметрів пожежної небезпеки вуглеводнів на підставі врахування надмолекулярної будови речовини та полум'я на етапі ініціювання горіння. За проведеним аналізом сучасних наукових досліджень під час розвитку полум'яного горіння вуглеводнів утворюються пероксидні тимчасові нестійкі сполуки, а під час ініціювання самозаймання – пероксидні комплекси, тому в даній роботі припускаємо, що під час ініціювання полум'яного горіння спочатку утворюються пероксидні кластери, конфігурація яких визначає перебіг подальших ланцюгових процесів. Відповідно перспективним напрямом досліджень є пошук шляхів їх моделювання з розробкою відповідних показників та методик розрахунку.

Стандартна методика розрахунку t_{cc} не ґрунтується на жодній з теорій виникнення горіння, а є апроксимаційним розрахунком, тому в багатьох випадках не забезпечує достатньої точності прогнозування. Застосоване у розділі 3 опосередковане врахування індукційного та миттєвого мезомерного ефектів перерозподілу електронної щільності у молекулі покращило результати прогнозування, що свідчить про можливість пероксидної кластеризації за механізмами електро- або нуклеофільного заміщення. Аналіз співвідношення характерних температур н-алканів та н-спиртів ($t_{пл}$, $t_{кип}$, t_{cc} та $t_{сп}$) показано на рис. 1 та 5. На рис. 5 наведено графічне порівняння цих температур у відносних координатах та як прискорення їх зміни: $K_t = (t_{хар} + 200)/(t_{хар(max)} + 200)$; та для самоспалахування в оберненому вигляді: $(1 - K_t) = (1 - (t_{cc} - 200)/(t_{cc(min)} - 200))$. Існує кореляція між коливальністю та аномальними значеннями для перших членів гомологічного ряду для $t_{пл}$ та t_{cc}; $t_{кип}$ та $t_{сп}$ мають майже однаковий профіль залежності, що пояснює використання значень $t_{кип}$ в апроксимаційних розрахунках $t_{сп}$. Для $t_{сп}$ у незначній мірі зберігається коливальність, властива $t_{пл}$. Суттєві аномалії $t_{пл}$ у вигляді коливальності залежності пов'язані з чергуванням кластерної будови для «парних» та «непарних» молекул.



а) б)

Рис. 5. Зміна характерних температур та приведеної розчинності у воді н-алканів: а) масштабовано: ◊ – $t_{пл}$, □ – $t_{кип}$, Δ – $t_{сп}$; ○ – t_{cc}; б) прискорення зміни параметрів

За аналізом залежностей на рис. 5 є деяка подібність зміни $t_{cc}(n_C)$ та $t_{пл}(n_C)$. Оскільки аномалії $t_{пл}$ пояснено кластеризацією, таке ж пояснення можна застосувати

і для повітряної суміші під час ініціювання горіння. Але кореляція t_{cc} з $t_{пл}$ становить R = 0,82. Відмінностями графіків $t_{пл}$ та t_{cc} є завищені значення для $t_{пл}$ метану й етану, стабілізація t_{cc} після n_C=11 з тенденцією до зростання. Цей момент збігається з початком перевищення tкип над t_{cc}, тобто у паровій фазі, крім мономерів, може бути частка димерів за законами випаровування сумішей взаєморозчинних рідин. Так, алкан-димер має замість C_{18} вже C_{36}, тому легше перетвориться в газовій фазі на «коротку» глобулу. Графік $t_{cc}(n_c)$ має три ділянки, що передбачає наявність трьох відмінних типів структур, які можуть визначати початок пероксидної кластеризації.

В органічних молекулах існує накладання індукційного, мезомерного або миттєвого квазімезомерного ефектів з утворенням місць за довжиною ланцюга молекули, схильних до електрофільного або нуклеофільного заміщення. Для ненасичених сполук місцем приєднання пероксидної групи є кратний зв'язок, для насичених – кінцевий атом карбону молекули. Якщо приєднання пероксидної групи та кластеризація насиченого вуглеводню відбувається не за місцем останнього карбону, то можна говорити про те, що накладання мезомерного та індукційного ефектів приводить до утворення системи миттєвих спряжених ненасичених зв'язків у молекулі. Така система для молекул із парною кількістю атомів карбону торкається обох кінцевих груп, а для молекул із непарною кількістю атомів карбону – лише однієї кінцевої групи. Тоді молекула насиченого вуглеводню з непарною кількістю атомів карбону має спряжену систему квазіподвійних зв'язків, на «1» атом коротшу, ніж кількість атомів карбону в молекулі. Таке явище помічено під час дослідження $t_{пл}$ н-алканів: починаючи з н-пенатну очікувані димери непарних молекул поводять себе, як на «1» коротші. Такий ефект можна трактувати як кластеризацію за місцем карбону «2» однієї з молекул у димері.

Наявність подібності залежностей для $t_{пл}$ та t_{cc} дозволяє спиратися на модель кластерів, розроблену для прогнозування $t_{пл}$, яка передбачає наявність димерів або кластерів із більшим координаційним числом та чергування принципу кластеризації. Можна передбачити два механізми пероксидної кластеризації: 1) за підвищених тисків у фронті полум'я кластеризується вуглеводень, а потім іде пероксидна кластеризація; 2) молекула горючої речовини кластеризується з молекулою кисню у вигляді пероксидної групи з подальшим перегрупуванням.

Виникнення кластерів під час полум'яного горіння опосередковано підтверджує азеотропний ефект для t_{cc} деяких сумішей рідин. Азеотроп можна вважати стабільною надмолекулярною структурою із різних молекул та властивостями нової речовини. Особливості цих сумішей проявляються у позитивних або негативних відхиленнях значень характерних температур від закону адитивності властивостей. Стандартні методики не дозволяють прогнозувати такі ефекти. Запропоновано прогнозувати відхилення t_{cc} суміші за часткою відмінності її $t_{сп}$ від розрахованого значення за методикою з розділу 3:

$$t_{cc_{сум_a}} = t_{cc_{сум}} k_a = t_{cc_{сум}} \sqrt[3]{\frac{t_{сп_р} + 69}{t_{сп_{експ}} + 69}}, \ ^oC, \qquad (4)$$

де $t_{cc_{сум}}$, $t_{cc_{сум_a}}$ – t_{cc} суміші за стандартною методикою та з урахуванням показника азеотропності, ^oC; k_a – показник азеотропності; $t_{сп_{експ}}$, $t_{сп_р}$ – $t_{сп}$ суміші за дослідом і

розрахована за методикою, розробленою у розділі 3, ºС; «-69 ºС» – $t_{сп}$ рідкого бутану, яка є гарантовано меншою, ніж у рідин (для 1,3-пентадієну $t_{сп}$ = –60 ºС).

Досягнуто підвищення коефіцієнта кореляції розрахунку $t_{сс}$ суміші з 0,78 до 0,99. Для деяких сумішей за мольними частками вмісту компонентів визначено можливе координаційне число очікуваного кластеру К = 23–47.

На прикладі кластерів металів залежно від координаційного числа є відомим явище значного підвищення $t_{пл}$. Тоді виникнення звичайного або пероксидного кластера у полум'ї буде відзначатись підвищенням $t_{пл}$ та $t_{кип}$ речовини, причому відповідні умови можуть складатися у підготовчій зоні полум'я. Перший момент ініціювання горіння розглядаємо як утворення газового кластеризованого розчину горючої речовини у кисні у вигляді пероксидних комплексних сполук, які мають більшу молярну масу, а тому й більшу здатність до конденсації. Конденсація також супроводжується кластеризацією, тоді по відношенню до молекулярного стану речовини такий кластер є тетрамером із двома пероксидними групами, що додатково збільшує молярну масу та відповідні $t_{пл}$ і $t_{кип}$, які можуть бути реалізовані у підготовчій зоні полум'я. Якщо пероксидна кластеризація ініціює самоспалахування, тоді $t_{сс}$ можна вважати температурою ініціювання конденсації у полум'ї, яка може співпадати або з $t_{пл}$ або $t_{кип}$ пероксидного кластеру.

Для вибуху вибухової речовини можна запропонувати модель розвитку, близьку до самоспалахування, – ініціювання кооперативного процесу налаштування поля надмолекулярної будови з наступним розкладанням. Тоді, як і за методики розрахунку $t_{сс}$, модулюючим параметром стає еквівалентна довжина найменшої надмолекулярної структурної одиниці речовини. Для опису $t_{сс}$ можна скористатися методикою моделювання, як і для опису $t_{пл}$, але, як і для розчинності у воді, передбачаємо необхідність її коригування.

На наявність осциляційності досліджено й інші параметри пожежної небезпеки, такі як максимальний тиск вибуху, мінімальна енергія запалювання, нормальна швидкість поширення полум'я, ширина області концентраційних меж поширення полум'я, прискорення зміни температури спалаху. Перші два параметри виявили слабку осциляційність, інші – значну та подібну. З цього випливає, що стандартна методика прогнозування мінімальної енергії запалювання на підставі значень нормальної швидкості полум'я не може дати адекватних результатів. Ці розбіжності пояснюються різними механізмами та процесами, які приводять до формування значень розглянутих параметрів. Осциляційні відхилення параметрів пожежної небезпеки метану можна пояснити гексамерною будовою його кластеру, що було прийнято під час моделювання $t_{пл}$.

Запропоновано для розгляду чотири можливі режими запалювання і поширення полум'я шляхом конденсаційних процесів, які можуть бути реалізовані під час різних проявів горіння: 1) самоспалахування усієї прогрітої суміші одночасно як об'ємна пероксидна кластеризація за критичної температури з утворенням нанопористої об'ємної квазірідкої сітки; 2) самоспалахування за умов стиснення горючої суміші, коли кластеризується та конденсується сама горюча речовина; 3) кластеризація з конденсацією у цільну квазірідку плівку за критичної температури у тонкому шарі повільного фронту полум'я; 4) конденсація продуктів кластеризації або самої горючої речовини за критичного тиску у швидкому фронті полум'я.

У **п'ятому розділі** «Розробка методу прогнозування пожежовибухонебезпечності вуглеводнів та їх похідних шляхом моделювання надмолекулярних пероксидних структур процесів вибуху» розглянуто підходи до моделювання кластерів, що виникають під час ініціювання горіння, розроблено параметри, які описують такі структури, та на їх підставі запропоновано апроксимаційні залежності, які прогнозують деякі параметри пожежної небезпеки.

У розділі 4 було встановлено подібність між залежностями для t_{cc} та $t_{пл}$. Взаємозв'язок умов запалювання повітряної горючої системи з параметрами конденсованого стану речовини можна пояснити утворенням пероксидних кластерів за спорідненими механізмами до організації надмолекулярної будови речовини у твердому стані. Виникає дискретність можливих значень параметрів процесу горіння відповідно до ступінчастої зміни довжин кластерів у ряду гомологів та до пероксидних співвідношень асоціації з киснем. За даної температури протягом часу індукції утворюється певна найменша достатня кількість кластерів та надалі одномоментно (кооперативно) реорганізується у пероксидну суцільну надмолекулярну будову, що миттєво розкладається з ініціюванням ланцюгових вільнорадикальних процесів.

Вплив довжини молекули на t_{cc} можна пояснити з точки зору достатності оксигену для процесу початку кластероутворення. З одного боку, більш 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. Крім того, глобулізація довгих молекул скорочує кластер, що проявляється теж у збільшенні t_{cc}.

Стандартна методика передбачає розрахунок середньої довжини ізомерної молекули за принципом комбінаторики; у даній роботі розроблено нову методику. Прийнято, що кетони й естери є у два рази коротшими, ніж довжина карбонового ланцюга n_C, що можна розглядати як кластеризацію за місцем карбонільної групи C=O. Етери й альдегіди виявляють себе як більш довгі молекули відносно кількості атомів карбону. Для альдегідів запропоновано кластеризацією за місцем кінцевої карбонільної групи з утворенням подовженого кластеру. Для вибухових сполук за аналогією передбачено кластеризацію за місцем нітрогрупи, а саме за зв'язком N=O.

Рис. 6 демонструє прогнозовану зміну еквівалентних довжин кластерів для твердого, рідкого станів н-алканів, а також на межі водорозчинності та під час ініціювання самоспалахування.

Інтенсивність зміни t_{cc}, як відмічено у розділі 4, має близький характер до інтенсивності зміни $t_{пл}$ та $t_{сп}$. Але залежність для t_{cc} має більш складний характер із чотирма областями змін, рис. 1. Тоді до н-нонану модель прогнозування еквівалентних довжин є близькою до $t_{пл}$, для більш довгих молекул виникла необхідність зсуву точки кластеризації під час моделювання ближче до середини ланцюга молекули, а також врахування глобулізації частини ланцюга; пероксидну групу та глобулу враховано з еквівалентними довжинами «1». Такий підхід дозволив укласти t_{cc} н-алканів за розробленим показником «легкості плавлення» $n_{M_{CC}}$ у загальну плавну залежність, рис. 7.

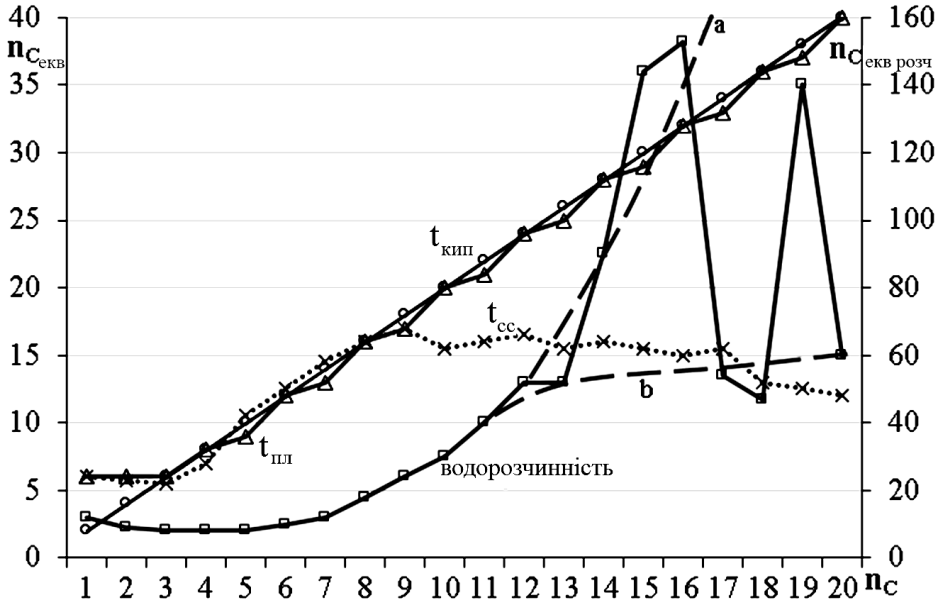


Рис. 6. Еквівалентні довжини кластерів н-алканів для: ○ – кипіння; Δ – плавлення

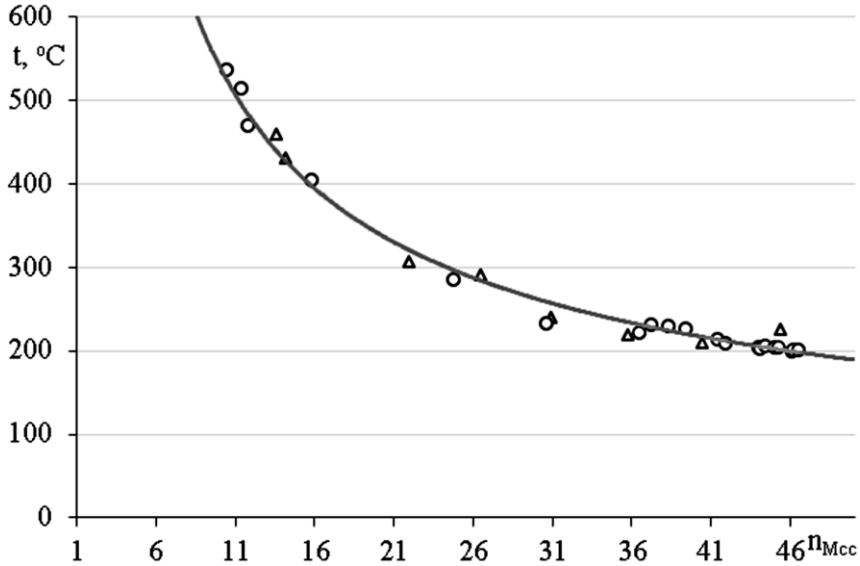


Рис. 7. Апроксимація значень t_{cc} за показником «легкості плавлення»: ○ – н-алкани; Δ – 2-метилалкани

На підставі значення коефіцієнта β для мономолекулярного стану речовини і впровадженого показника $n_{Cекв}$ розроблено проміжний показник $N_{Cекв}$ – обернена модифікована еквівалентна довжина пероксидного кластеру, що корелює з залежностями для t_{cc} та антидетонаційного коефіцієнту AKI, рис. 8, 9. З врахуванням даної модулюючої залежності розроблено апроксимаційні формули для опису зміни t_{cc} та AKI н-алканів:

$$N_{C_{eq}} = \left(\frac{6200}{n_{C_{eq}}} \right)^{0,9}, \qquad (5)$$

$$t_{cc} = \frac{3000}{\beta^{0,2} n_{C_{екв}}} + 100\,,\ ^{o}C, \qquad (6)$$

$$AKI = \frac{725}{\beta^{0,1} n_{Ceq}^{0,15}} + 376\,, \qquad (7)$$

де β – стехіометричний коефіцієнт реакції горіння, моль·моль$^{-1}$; $n_{Cекв}$, $N_{Cекв}$ – лінійна та обернена модифікована еквівалентна довжина пероксидного кластеру; «$\beta^z n_{Cекв}$» як модифікація показника легкості плавлення $n_M = n_{Cекв} M^{0,2}$ з розділу 2.

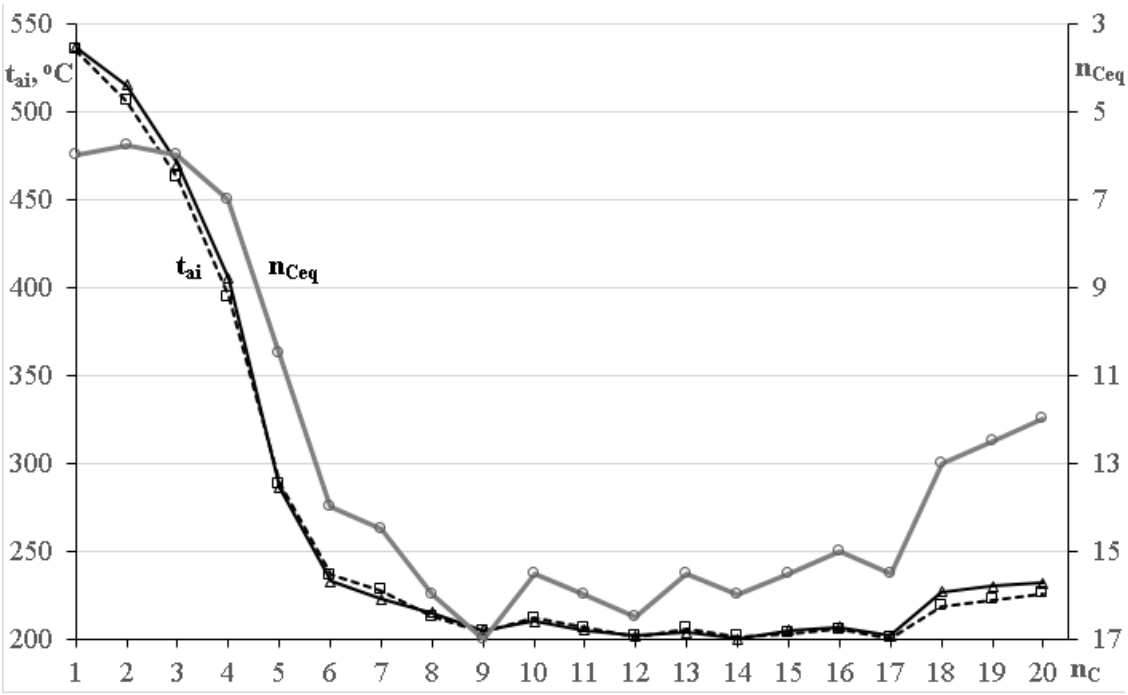


Рис. 8. Прогнозована $n_{Cекв}$ пероксидних кластерів та зміна t_{cc} для н-алканів: Δ – довідник, □ – розрахунок (6)

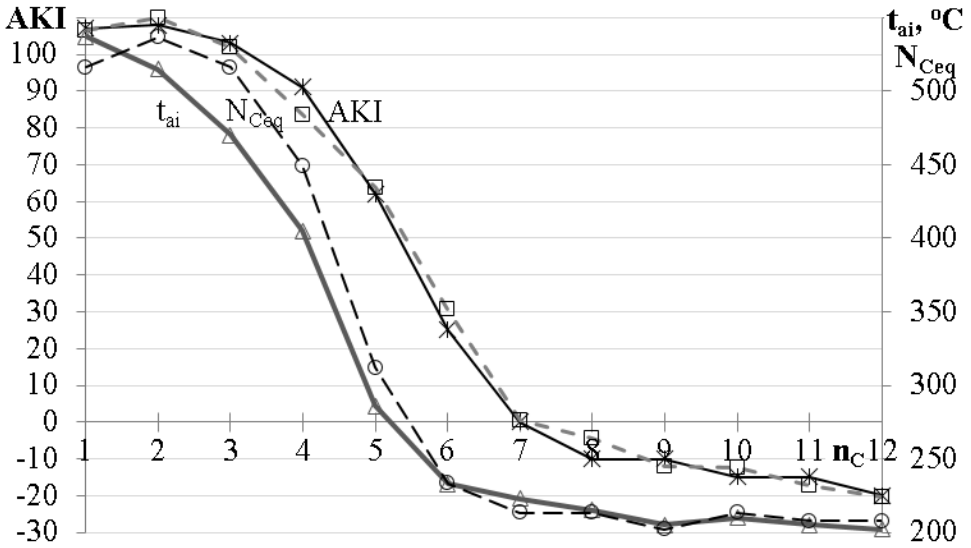


Рис. 9. Порівняння t_{cc}, показника $N_{Cекв}$ та AKI для н-алканів: * – довідник, □ – розрахунок (7)

Розроблена формула (6) дозволяє прогнозувати t_{cc} н-алканів з R=0,997 та середнім абсолютним відхиленням 5,5 °С, формула (7) прогнозує АКІ з R=0,99. Ефективність розрахунку досягнуто внаслідок урахування виникнення надмолекулярної будови в алкано-повітряній суміші; опір лише на структурну формулу мономерного стану не дозволяє досягти аналогічної точності прогнозування.

Самоспалахування повітряних сумішей та вибух вибухових речовин мають подібність у вигляді налаштування нестійких надмолекулярних структур під час ініціювання перетворень за умови дії температури, тиску або інших факторів. На підставі показника «легкості плавлення» розроблено показник схильності до детонації K_D: якщо $K_D > 1$ – речовина має вибухові властивості, а якщо $K_D < 1$ – не має. Даний показник має кореляцію 0,92 з АКІ н-алканів, якщо його розраховувати на підставі молярної маси базису мономеру кластеру без бокових ланцюгів відносно прогнозованої будови кластеру. Для вибухових речовин на підставі показника K_D побудовано емпіричні залежності, які описують швидкість детонації з R = 0,97, якщо ароматичні та інші вуглеводні розглядати окремо.

Існують найменша та найбільша концентрації, за яких може виникнути і поширитися горіння, що пояснюється наявністю таких критичних концентрацій горючої речовини або окисника, за яких можуть утворюватися суцільні пероксидні надмолекулярні структури. Будь-які концентрації горючої речовини, що можуть утворитися між такими верхньою та нижньою пероксидними межами, здатні до утворення певних пероксидних кластерів за достатніх інших умов. Надлишок горючого або окисника заважає утворюватися таким пероксидним кластерам. Встановлено стехіометричні співвідношення між довжиною молекули н-алкану та кількістю молекул кисню для утворення пероксидних пропорцій, якими можна описати концентраційні та детонаційні межі поширення полум'я, стехіометричну концентрацію повного згоряння та межу холодного полум'я з R =0,993.

Спрацювали наступні моделі: нижня концентраційна межа поширення полум'я – пероксидна полімеризація паралельних повних гідропероксидних кластерів, $\beta = 2n_c + 2$; верхня – повний алкілпероксид двох паралельних алкан-димерів полімерної будови, $\beta = 0{,}25n_c + 1$; стехіометрична концентрація – об'ємний пероксид-полімер з паралельних молекул та із кінцевими гідропероксидними групами, $\beta = 1{,}5n_c + 0{,}5$; верхня межа холодного полум'я – суміш алкіл- та гідропероксидів з $\beta = 0{,}5$ та $\beta = 0{,}5nc$; нижня детонаційна межа – дигідропероксид на кожному карбоні з $\beta = 2n_c$, верхня – повний сітчастий пероксид-полімер з $\beta = 1n_c$.

Можна говорити про утворення у фронті полум'я шарового пероксид-полімеру, який заглиблюється у горючу суміш, але його товщина залишається постійною, оскільки попередній шар розкладається. Накладання ударних хвиль може призвести до збільшення товщини шару, з якого конденсується горюча речовина, тоді є можливим утворення двомолекулярного шару конденсату. Але за тримолекулярного шару з'явиться прошарок, який не контактує з киснем, що буде ускладнювати згоряння та гальмувати детонаційну хвилю. Під час детонації в газах саме таке явище має місце – пульсаційна зміна швидкості детонаційної хвилі.

Пероксидні кластери, які можуть утворюватися у полум'ї, будуть мати у 2 або більше разів більшу молярну масу, ніж вихідна молекула, та полегшені умови для конденсації. За типових тисків продуктів горіння $t_{кип}$ н-гексану за рівнянням

Антуана зросте з 68 до 167 °С. Для пероксидного димеру без урахування збільшення тисків $t_{кип}$ н-гексану на підставі розрахунку за розробленими раніше формулами очікується 176 °С, для пероксидного тетрамеру– 271 °С, а $t_{пл}$ – 97 °С. За умов стиснення ці цифри зростуть. Тому можна говорити про ймовірність квазіконденсації у полум'ї. Для утворення таким шляхом мономолекулярної цілісної плівки з горючої повітряної суміші необхідний її шар товщиною близько 0,01 мм, що збігається з типовою оцінкою товщини фронту полум'я $\delta_{фп}$. Для сфери така умова виконується для радіуса 0,03 мм, тоді мінімальний радіус незгасаючої вогненної сфери складає $r_{min}=3\delta_{фп}$, але область іскрового розряду в пероксидній кластеризації участі брати не буде, тому r_{min} має бути дещо більшим.

Для різних умов у полум'ї передбачено різні режими кластеризації з наступною конденсацією: 1) об'ємна одночасна пероксидна кластеризація з конденсацією усієї суміші за критичної температури; 2) пероксидна кластеризація з конденсацією у тонкому шарі фронту полум'я за критичної температури у вигляді плівки; 3) пероксидна кластеризація з конденсацією у шарі фронту полум'я за підвищеного тиску у вигляді плівки; 4) пероксидна кластеризація з конденсацією у тонкому шарі зони швидкого стиснення у вигляді шару з нанокрапель; 5) кластеризація та конденсація горючої речовини у хвилі швидкого стиснення у плівку, по поверхні якої відбувається пероксидна кластеризація з утворенням бімолекулярного шару.

У **шостому розділі** «Розробка рекомендацій щодо зниження пожежовибухонебезпечності речовин органічного походження під час обертання та зберігання» запропоновано умови та напрями практичного використання розроблених методик визначення показників пожежовибухонебезпечності речовин і матеріалів, виявлено взаємозв'язок ефективності гасіння пожеж рідин плавучими системами ізолюючо-охолоджуючої дії з певними параметрами фізико-хімічних властивостей речовини.

Зменшення інтенсивності випаровування є найбільш простим шляхом припинення масштабного горіння рідин. Такого ефекту можна досягти охолодженням або ізолюванням поверхні рідини. Відповідний засіб має забезпечити надійність ізоляції та охолодження поверхні, мати негорючість, стійкість до дії теплового випромінювання, полярних рідин, під час контакту зі стінками, в часі, не впливати на людей, довкілля, рідину та обладнання; бажаною властивістю є плавучість – для самостійного утримання на поверхні рідини. Підвищення ефективності застосування засобу пожежогасіння рідин передбачає пошук балансу між його охолоджуючими та ізолюючими властивостями на підставі фізико-хімічних параметрів речовини.

Значною проблемою для пожежогасіння є припинення горіння полярних рідин та сумішевих палив внаслідок їх водорозчинності та здатності до руйнування стандартної вогнегасної піни. Для гасіння полярних та неполярних рідин підходить плавуча вогнегасна система на основі піноскла (ПС), яке є стійким негорючим ізолюючим засобом. Але ізолююча та охолоджуюча дія цього засобу є незначними: ізолюючу здатність підвищують нанесенням неорганічного водовмісного гелю, охолоджуючу –змочуванням водою. Наявність води потребує з'ясування її впливу на ефективність гасіння полярних рідин такими бінарними засобами. І змочування,

і покриття гелем притоплюють ПС, тому одночасно ці засоби для покращення вогнегасної здатності ПС можна застосовувати в обмежених кількостях.

Для спиртів у діапазоні етанол–гептанол вогнегасний шар сухого ПС на лабораторному вогнищі склав 7–9 см, що є близьким результатом, порівняно з алканами з аналогічними $t_{сп}$. Шар ПС до 2 см майже не має ізолюючої дії. Занижені значення вогнегасних шарів мали спирти із вмістом води. Змочування водою ПС для гасіння рідин з $t_{сп} > 28$ °С дозволяє зменшити вогнегасний шар на 1–2 см, завершення гасіння гелем – ще на 1–2 см; для гасіння рідин з $t_{сп} < 28$ °С такий спосіб є неефективним, внаслідок неможливості охолодити поверхню рідини нижче за $t_{сп}$; тому для гасіння таких рідин необхідні або великі шари ПС – до 65 см, або завершення гасіння гелем з витратою 0,2 г/см^2 та несучим шаром ПС 12 см. Розроблено формули, які на підставі значення $t_{сп}$ прогнозують вогнегасний шар ПС для різних систем його застосування. Для гасіння спиртів працюють формули: для сухого ПС $h_{ПС(1)} = 9{,}78^{-0{,}0109t_{сп}}$, для змоченого – $h_{ПС(2)} = 11{,}297^{-0{,}0070t_{сп}}$, см.

Для досліджуваної вогнегасної системи важливо знати баланс ізолюючих та охолоджуючих властивостей засобів на основі ПС, який визначається плавучістю ПС у даній рідині й водоутриманням у разі зволоження. Плавучість виявилася в межах 44–76 %, причому для змоченого ПС меншою, ніж у сухого, лише на 1–4 % та з наявністю осциляційності. Плавучість визначає частки ізолюючої й охолоджуючої дії ПС. Коефіцієнт гальмування випаровування спиртів сухим ПС виявився 4–5; шаром гелю 1,3 мм на сітці з витратою нанесення 0,13 г/см^2 – 2,5–5 (менше для водорозчинних спиртів). Зволожене ПС для нагрітих спиртів надає у 4,5–5,5 разів більший ефект охолодження, ніж сухе; покриття ПС гелем у незначній мірі посилює цей ефект.

Існує теоретичний мінімальний коефіцієнт сповільнення випаровування для гасіння рідини як сукупної дії ізолювання та охолодження, рис. 10 та 11, який можна оцінити за відношенням фактичної концентрації насиченої пари до негорючої: $K=\varphi_{нп}/\varphi_{кр}$. Так, для гасіння бензину K=100, для метанолу K=14,3. Охолодження поверхні або забезпечує таку вимогу, або залишає частку, яку можна задовільнити ізоляцією поверхні.

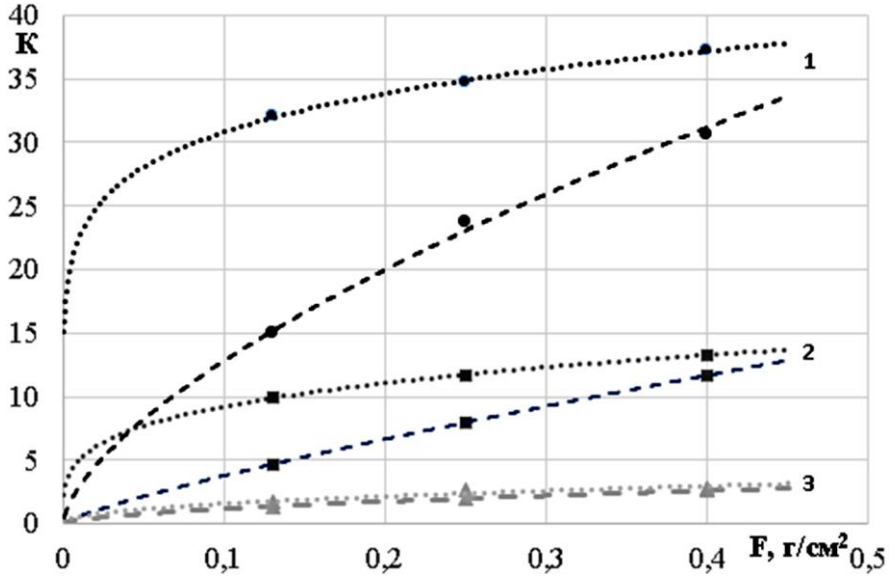


Рис. 10. Сповільнення випаровування гелем для рідин з різною водорозчинністю: 1 – бензен, 2 – 1,2-дихлоретан, 3 – ізопропанол; ···· – 1 год, – – – 24 год

У разі ізолювання гелем рідин із близькими $t_{кип}$, але різною водорозчинністю, у разі нанесення гелю на сітку з витратою 0,4 г/см^2 для бензену отримано K=35, для 1,2-дихлоретану – K=13, для ізопропанолу – K=2,5, рис. 10.

Розроблено формулу, яка прогнозує сповільнення випаровування у часі для рідин з $t_{кип}$=80–100 °C та різною водорозчинністю γ за температур 15–25 °C та витрат утворення гелю (за умови нанесення на сітку) до F = 0,45 г/см^2 з кореляцією R=0,998 та середнім відхиленням у 0,52 відносні одиниці:

$$K = \left(10^{-4}\right)^F + \left(4{,}44 + \frac{\tau^{0{,}12}}{0{,}09\gamma^{2{,}5} + 0{,}026}\right) F^{0{,}11+\left(0{,}45-\frac{0{,}6579}{(0{,}6\gamma^{1{,}5}+1{,}5)}\right)\tau^{\left(\frac{0{,}45}{0{,}5\gamma+0{,}37}\right)}}, \qquad (8)$$

Відмічено аномалії та асинхронність зміни параметра «K» для різних температур середовища, що пояснено різною надмолекулярною будовою: за методикою розділу 2: для бензену передбачено гексамер, для 1,2-дихлоретану та ізопропанолу – тетрамери. Для отримання аналогічних результатів ізолювання гелем на піносклі формування суцільного шару досягається за витрати 0,7 г/см^2.

Оскільки під час пожежі класу «B» поверхня рідини має $t_{кип}$, концентрація насиченої пари – 100 %, а за $t_{сп}$ – нижня концентраційна межа, бажаний мінімальний «K» для гасіння рідини є відношенням $100/\varphi_н$. Якщо випаровування гальмує засіб ізолювання, що контактує з поверхнею, то він створює й охолоджуючий ефект як частку у значенні K. Так, для гасіння бензину з $\varphi_н$ = 1 % необхідно забезпечити K=100/1=100; для метанолу $\varphi_н$=6,98 %, тому K=100/6,98=14,3.

Ефект охолодження залежить від типу охолоджуючого засобу та властивостей рідини, рис. 11. Так, змочене ПС охолоджує поверхню рідини на 20–70 °C.

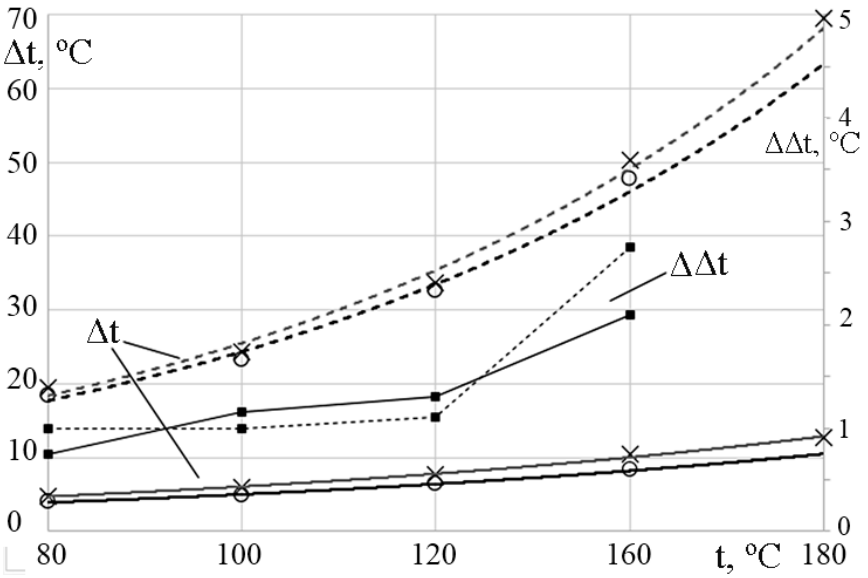


Рис. 11. Охолодження поверхні нагрітих полярної та неполярної рідини сухим ПС (суцільна лінія) та вологим ПС (пунктирна лінія): × – н-додекан, ○ – н-октанол

Для бензину охолодження лише на 20 °С зменшує тиск насиченої пари до 53 кПа, тоді ізоляцією необхідно забезпечити K=53/1=53. Якщо гасіння бензину досягається системою «піноскло 12 см +гель 0,2 г/см^2», то забезпечується K>53, але через годину K=37, через добу K=28.

Серед усіх засобів поверхневої дії на рідину, що горить, ПС найбільш ефективно охолоджує весь прогрітий поверхневий шар. Охолоджуючий ефект сухого та вологого ПС для рідин із близькими $t_{кип}$ виявився близьким, а деяка різниця є пропорційною відмінностям у теплотах випаровування, рис. 11. Охолоджуючого ефекту вологого ПС 20–70 °С достатньо для гасіння н-додекану та н-октанолу, якщо температура їх поверхні є меншою за 110 °С, але гасіння досягається й за більших температур рідин, внаслідок наявності ізолюючих властивостей в ПС та флегматизації полум'я парою води. Додавання вогнегасного шару гелю змінює охолоджуючу здатність ПС у межах похибки досліду.

Для з'ясування кореляції вогнегасного ізолюючо-охолоджуючого шару сухого ПС із властивостями рідин було проведено дослідження зміни масової швидкості вигоряння висококиплячих рідин за нарощування шару сухого ПС. Дослід показав, що близькі залежності отримано для рідин з близькими $t_{кип}$ або M. Так, у гептанолу M = 116 г/моль, а в октану – 114 г/моль, тому їх гасіння забезпечується шаром сухого ПС – 10 см, але це спостереження не працює для багатоатомних спиртів. Близький ефект пожежогасіння досягнуто для рідин з близькою $t_{кип}$: для гептанолу – 176 °С, декану – 174 °С, їх гасіння потребує шару сухого ПС – 10 та 8 см. Відповідно можна рекомендувати витрату подавання ПС за цими параметрами для полярних та неполярних рідин. Крім того, хоча $t_{сп}$ є цільовою межею охолодження поверхні, але більш точне визначення витрати вогнегасної речовини вдалося змоделювати за параметром модифікованої довжини кластеру, яка зменшується від максимального значення з наближенням температури поверхні до $t_{кип}$.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі, яка є завершеним науковим дослідженням, одержано нові науково обґрунтовані результати, які у сукупності забезпечують вирішення важливої науково-прикладної проблеми у сфері пожежної безпеки, а саме розвиток наукових основ прогнозування параметрів пожежовибухонебезпечності вуглеводнів та їх похідних.

У результаті проведення теоретичних та експериментальних досліджень сформульовано наступні висновки:

1. Проаналізовано принципи визначення фізико-хімічних властивостей вуглеводнів та їх похідних, встановлено, що з 6 рівнів, які формують параметри виникнення та припинення горіння, у сучасній методології не враховують у розрахунках надмолекулярну будову. Встановлено, що властивості у гомологічних рядах мають лінійний або експоненційний характер, але з аномаліями у вигляді коливальності. Виявлено подібність між залежностями для температур плавлення,

спалаху, кипіння і самоспалахування н-алканів, що свідчить про принципову подібність надмолекулярних структур для різних станів речовини. Прийнято в якості базового припущення, що речовини з однаковою еквівалентною довжиною і молярною масою кластера будуть мати однакове значення певного параметра.

2. Виявлено закономірності та розроблено апроксимаційні моделі для опису властивостей речовин органічного походження на підставі кількості атомів карбону в молекулі з коефіцієнтом достовірності апроксимації $R^2 = 0,99$: теплоти випаровування, в'язкості, поверхневого натягу, характерних температур. Виявлено принципові закономірності для прогнозування на цій основі параметрів їх пожежовибухонебезпечності: температур спалаху та самоспалахування. Проведено моделювання будови кластерів для алканів, алкенів, алкінів, циклоалканів, спиртів для водного розчину, твердого та рідкого станів. Розроблено теоретичні моделі для прогнозування температур плавлення, густини та розчинності у воді вуглеводнів та їх похідних на підставі впровадженого показника «легкість плавлення», які працюють з $R^2=0,99$ та дозволяють оцінювати параметри кластеру.

3. Розроблено методику розрахунку температури спалаху рідин різних гомологічних класів на підставі значень теплот випаровування, температур кипіння та нижньої КМПП, яка працює з коефіцієнтом кореляції $R = 0,996$. Розроблено новий принцип розрахунку ТМПП та температури спалаху сумішей горючих рідин, у тому числі з вмістом води. Встановлено критерій негорючості водних розчинів: існує така температура суміші і такий вміст води у розчині, за яких концентрація її пари дорівнює флегматизуючій і горіння стає неможливим. Запропоновано підходи для розрахунку флегматизації газового простору кисневмісними сумішами негорючих газів. Розроблено формули для розрахунку енергій запалювання та насичення з урахуванням зміни КМПП, температури системи та найменшого вибухонебезпечного зазору. Встановлено, що достатність енергії для запалювання є обернено пропорційною достатності температури. Розроблено нову методику визначення середньої довжини молекули основних класів похідних вуглеводнів та узагальнену формулу розрахунку температури самоспалахування, яка працює для масиву з 350 сполук 10 гомологічних рядів з $R = 0,98$. Розроблено і запатентовано прилад для диференційно-термічного аналізу, оцінки схильності до самозаймання твердих матеріалів та пожежовибухонебезпечності їх пилу з фіксацією динаміки теплових ефектів і відповідних температур. Запатентовано спосіб запобігання мікробіологічному самозайманню речовин рослинного походження іонізуючим опроміненням.

4. Обґрунтовано методологію ідентифікації надмолекулярної будови та запропоновано алгоритм застосування кластерних моделей для опису виникнення пожежовибухонебезпечності речовин органічного походження. Показано наявність осциляційності на прикладі н-алканів для максимального тиску вибуху, мінімальної енергії запалювання, нормальної швидкості поширення полум'я, ширини області вибухонебезпечних концентрацій та прискорення зміни температури спалаху. Прийнято, що під час ініціювання полум'яного горіння, як і під час самозаймання твердих горючих систем, на першому етапі утворюються пероксидні комплекси, конфігурація яких визначає подальші ланцюгові процеси.

Пояснено явище азеотропності під час самоспалахування сумішей речовин органічного походження утворенням нестандартних кластерів і розроблено методику корекції розрахунків. Запропоновано проводити прогнозування схильності речовин органічного походження до самоспалахування за довжиною найменшого пероксидного кластеру речовини, а також використати дану модель для прогнозування властивостей вибухових речовин. Описано стан ініціювання горіння як утворення газового розчину речовини органічного походження у кисні у вигляді пероксидних комплексних сполук, які мають більшу молярну масу, температури плавлення та кипіння, а тому і здатність до конденсації у підготовчій зоні фронту полум'я, що формує його товщину.

5. Проведено моделювання пероксидних кластерів алканів з n_c = 1–20. Встановлено відповідність дискретності параметрів процесу горіння до ступінчастої зміни параметрів кластерів органічних речовин. Розроблено методики прогнозування пожежовибухонебезпечності вуглеводнів та їх похідних: температур самоспалахування, антидетонаційного коефіцієнта та меж виникнення і поширення горіння з коефіцієнтом кореляції не менше, ніж 0,99. Розроблено показник схильності до детонації K_D на підставі показника «легкості плавлення»: якщо $K_D > 1$ – органічна речовина має вибухові властивості, $K_D < 1$ – не має. Для вибухових речовин на підставі показника K_D розроблено формули, які описують швидкість детонації з R = 0,97. Розраховано, що за тисків у фронті полум'я та внаслідок кратної молярної маси алкілпероксидних кластерів значно зростають температури фазових переходів і створюються умови для конденсації у підготовчій зоні. Отримано дані для товщини фронту полум'я та радіуса мінімальної незгасаючої сфери за теорією конденсації у підготовчій зоні, які збігаються з відомими дослідженнями.

6. Досліджено режими пожежогасіння рідин органічного походження засобами на основі піноскла. Визначено теоретичний достатній баланс охолоджуючих та ізолюючих властивостей вогнегасного засобу для пожежогасіння конденсованих речовин органічного походження як досягнення необхідного коефіцієнта сповільнення випаровування: $K=\varphi_{нп}/\varphi_{кр}$. Показано, що для гасіння полярних та неполярних рідин ефективним засобом пожежогасіння є плавуча вогнегасна система на основі зернистого піноскла, яке має плавучість у спиртах 44–76 %, а у змоченому стані – на 1–4 % менше. Отримано вогнегасний шар сухого піноскла для спиртів на лабораторному вогнищі 7–9 см, як і для алканів з аналогічними температурами спалаху. Встановлено, що покращення охолодження поверхні рідин досягається змоченням піноскла водою, що зменшує вогнегасний шар на 1–2 см, додаткове подавання гелю з витратою 0,7 г/см^2 – ще на 1–2 см. Отримано ефект охолодження вологим піносклом 20–70 °С, що достатньо для гасіння н-додекану і н-октанолу з температурами до 160 °С. Показано, що близький ефект гасіння рідин сухим піносклом досягається для сполук із близькими молярними масами, кількістю каркасних атомів та модифікованим показником еквівалентної довжини кластеру. Розроблено рекомендації щодо зниження пожежовибухонебезпечності речовин органічного походження за показниками: температура спалаху, температура самонагрівання, температура самоспалахування, мінімальна енергія запалювання, флегматизуюча

концентрація, режими надійного пожежогасіння рідин.

Список опублікованих наукових праць

Наукові праці,
у яких опубліковано основні наукові результати дисертації:

Монографії:

1. Дадашов І.Ф., Кірєєв О.О., **Трегубов Д.Г.,** Тарахно О.В. Гасіння горючих рідин твердими пористими матеріалами та гелеутворюючими системами: монографія. Харків: НУЦЗ України, 2021. 218 с.

Особисто здобувачем сформульовано методику досліджень та оцінено взаємозв'язок необхідних охолоджуючих та ізолюючих властивостей плавучих вогнегасних систем під час гасіння полярних горючих рідин.

Статті у наукових виданнях,
включених до Переліку наукових фахових видань України:

2. **Трегубов Д.Г.,** Горела Ю.С., Коврегін В.В. Прогноз пожежної небезпеки сумішей горючих рідин на відкритому просторі. *Проблеми пожежної безпеки*. 2010. № 27. С. 211–216. (*Google Scholar*).

Особисто здобувачем сформульовано ідею, аргументовано науковий підхід та розроблено розрахункові залежності для визначення характерних температур як сумішей горючих рідин, так і за вмісту негорючих складових.

3. **Трегубов Д.Г.,** Тарахно О.В., Гонар С.Ю. Визначення температури самоспалахування кетонів різної будови. *Проблеми пожежної безпеки*. 2012. Вип. 32. С. 168–174. (*Google Scholar*).

Особисто здобувачем запропоновано опосередковано врахувати ефекти перерозподілу електронної щільності у молекулі та запропоновано принципи розрахунку еквівалентної довжини молекули та розрахункові залежності для визначення температури самоспалахування.

4. **Трегубов Д.Г.,** Тарахно О.В. Розбавлення пароповітряного простору парою негорючого компоненту. *Проблеми пожежної безпеки*. 2013. № 33. С. 183–187. (*Google Scholar*).

Особисто здобувачем сформульовано ідею, аргументовано науковий підхід та розроблено принципи визначення критерію негорючості та температурної точки самофлегматизації розбавлених водних розчинів органічних рідин та їх критичного вмісту, за яких розчин стає негорючим.

5. **Трегубов Д.Г.** Застосування методу термічного випробування матеріалів у обертовій камері. *Проблеми пожежної безпеки*. 2013. № 34. С. 161–166. (*Google Scholar*).

6. **Трегубов Д.Г.** Узагальнений розрахунок температури самоспалахування деяких класів органічних сполук. *Проблеми пожежної безпеки*. 2014. № 35. С. 201–204. (*Google Scholar*).

7. **Трегубов Д.Г.,** Тарахно О.В., Шаршанов А.Я. Прогноз ефективності флегматизації горючих систем кисневмісними сумішами. *Проблеми пожежної безпеки*. 2015. №. 37. С. 228–234. (*Google Scholar*).

Особисто здобувачем сформульовано проблему та опрацьовано частину наукових підходів до вирішення питання можливості флегматизації процесу горіння сумішами негорючих газів, що містять кисень.

8. **Трегубов Д.Г.,** Тарахно О.В., Гонар С.Ю. Прогноз температури самоспалахування розчинників. *Проблеми пожежної безпеки*. 2015. №38. С. 194–197. (*Google Scholar*).

Особисто здобувачем аргументовано ефект азеотропності для полум'яного горіння деяких сумішей кластероутворенням і запропоновано методику врахування даного ефекту в розрахунках температур самоспалахування сумішей.

9. **Трегубов Д.Г.,** Тарахно О.В. Зв'язок пожежної небезпеки алкан-похідних сполук з середньою довжиною їх молекул. *Проблеми пожежної безпеки*. 2016. №39. С. 269–263. (*Google Scholar*).

Особисто здобувачем сформульовано визначальну роль точності визначення середньої довжини органічної молекули для прогнозування температури самоспалахування та розроблено відповідні методики розрахунку.

10. **Трегубов Д.Г.** Прогноз температури спалаху рідин за теплотою випаровування та нижньою КМПП. *Проблеми пожежної безпеки*. 2016. № 40. С. 190–194. (*Google Scholar*).

11. **Трегубов Д.Г.** Залежність концентраційних меж поширення полум'я від енергії джерела запалювання та температури середовища. *Проблеми пожежної безпеки*. 2017. № 42. С. 180–186. (*Ulrich's Periodicals Directory, Research Bib, Google Scholar*).

12. **Трегубов Д.Г.,** Тарахно О.В., Кірєєв О.О. Вплив кластерної будови технічних сумішей рідин на значення характерних температур. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2018. № 2(28). С. 99–110. (*Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar*).

Особисто здобувачем аргументовано ефект азеотропності для полум'яного горіння деяких сумішей кластероутворенням і запропоновано методику врахування даного ефекту в розрахунках температур самоспалахування сумішей.

13. Дадашов І.Ф., **Трегубов Д.Г.,** Кірєєв О.О., Корчагіна А.П. Гасіння горючих рідин вогнегасною системою на основі змоченого гранульованого піноскла. *Проблеми пожежної безпеки*. 2019. №45. С. 34–40. (*Ulrich's Periodicals Directory, Research Bib, Google Scholar*).

Особисто здобувачем сформульовано методику досліджень та оцінено взаємозв'язок необхідних охолоджуючих та ізолюючих властивостей плавучих вогнегасних систем під час гасіння полярних горючих рідин із кластерною будовою речовини та полум'я.

14. **Трегубов Д.Г.,** Тарахно О.В., Соколов Д.Л., Трегубова Ф.Д. Осциляційність характерних температур н-алканів внаслідок кластерної будови речовини. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2020. №32. С. 14–30. (*Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar*).

Особисто здобувачем запропоновано методику та проведено моделювання кластерної будови речовини у рідкому, твердому станах.

15. **Трегубов Д.Г.,** Тарахно О.В., Соколов Д.Л., Трегубова Ф.Д. Ідентифікація кластерної будови вуглеводнів за температурами плавлення. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2021. №34. С. 94–109. (*Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar*).

Особисто здобувачем запропоновано методику та проведено моделювання кластерної будови речовини у рідкому, твердому станах.

16. **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. (*Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar*).

Особисто здобувачем запропоновано методику та проведено моделювання кластерної будови речовини у рідкому, твердому станах та у водному розчині.

17. **Tregubov D.,** Minska N., Slepuzhnikov E., Hapon Yu., Sokolov D. Substances explosive properties formation. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2022. №36. С. 41–53. (*Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar*).

Особисто здобувачем запропоновано ідею пояснення вибухових властивостей речовини кластероутворенням та розроблено методику оцінки схильності речовин до детонації.

18. **Трегубов Д.Г.** Концентраційні характеристики виникнення горіння на підставі пероксидної теорії. *Пожежна безпека*. 2022. № 41. С. 110–118. (*Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar*).

19. **Трегубов Д.Г.** Пероксидно-кластерний механізм ініціювання самоспалахування. *Цивільний захист та пожежна безпека*. 2023. №1(15). С. 4–17. (*Google Scholar*).

20. **Трегубов Д.Г.,** Трефілова Л.М., Слепужніков Є.Д., Соколов Д.Л., Трегубова Ф.Д. Співвідношення властивостей у гомологічних рядах вуглеводнів. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2023. №2(38). С. 96–118. (*Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar*).

Особисто здобувачем виявлено аномалії зміни параметрів фізико-хімічних властивостей і пояснено їх кластерною будовою конденсованих станів речовини, запропоновано методики розрахунку.

21. **Tregubov D.,** Trefilova L., Minska N., Hapon Yu., Sokolov D. Nonlinearities correlation of n-alkanes and n-alcohols physicochemical properties. *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2024. №1(39).С. 4–24. (*Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Research Bib, Google Scholar*).

Особисто здобувачем запропоновано методику та проведено моделювання кластерної будови речовини у рідкому, твердому станах та у водному розчині.

Статті у наукових періодичних виданнях інших держав із напряму, з якого підготовлено дисертацію, що входять до міжнародної наукометричної бази Scopus

22. Kireev A., **Tregubov D.,** Safronov S., Saveliev D. Study Insulating and Cooling Properties of the Material on the Basis of Crushed Foam Glass and

Determination of its Extinguishing Characteristics with the Attitude to Alcohols. *Materials Science Forum*. 2020. № 1006. P. 62–69. (*Видання включено до міжнародної наукометричної бази Scopus, Q4*).

Особисто здобувачем сформульовано методику досліджень та оцінено взаємозв'язок необхідних охолоджуючих та ізолюючих властивостей плавучих вогнегасних систем під час гасіння полярних горючих рідин із кластерною будовою речовини та полум'я.

23. **Tregubov D.,** Tarakhno O., Deineka V., Trehubova F. Oscillation and Stepwise of Hydrocarbon Melting Temperatures as a Marker of their Cluster Structure. *Solid State Phenomena*. 2022. Vol. 334. P. 124–130. (*Видання включено до міжнародної наукометричної бази Scopus, Q4*).

Особисто здобувачем виявлено аномалії зміни параметрів фізико-хімічних властивостей і пояснено їх кластерною будовою конденсованих станів речовини, запропоновано методики розрахунку.

24. **Tregubov D.,** Slepuzhnikov E., Chyrkina M., Maiboroda A. Cluster Mechanism of the Explosive Processes Initiation in the Matter. *Key Engineering Materials*. 2023. Vol. 952. P. 131–142. (*Видання включено до міжнародної наукометричної бази Scopus, Q4*).

Особисто здобувачем запропоновано ідею пояснення вибухових властивостей речовини кластероутворенням та розроблено методику оцінки схильності речовин до детонації.

25. **Tregubov D.,** Dadashov I., Nuianzin V., Khrystych O., Minska N. Relationship Between Properties of Floating Systems and Flammable Liquids in the Stopping Their Burning Technology. *Key Engineering Materials*. 2023. Vol. 954. P. 145–155. (*Видання включено до міжнародної наукометричної бази Scopus, Q4*).

Особисто здобувачем сформульовано методику досліджень та оцінено взаємозв'язок необхідних охолоджуючих та ізолюючих властивостей плавучих вогнегасних систем під час гасіння полярних горючих рідин із кластерною будовою речовини та полум'я.

26. **Tregubov D.,** Kireev O., Slepuzhnikov E, Borsuk O., Dadashov I. Flame Front Model with the Clusters Condensation. *Defect and Diffusion Forum*. 2024. Vol. 437. P. 39–48. *(Видання включено до міжнародної наукометричної бази Scopus, Q4).*

Особисто здобувачем пояснено аномалії зміни параметрів полум'яного горіння пероксидним кластероутворенням у полум'ї та запропоновано методики оцінки впливу цих структур на параметри пожежної небезпеки, запропоновано конденсаційну модель.

Патент на винахід:

27. Спосіб термомеханохімічної оцінки якості коксу: пат. 116026 Україна, МПК G01N 3/00, МПК G 01N 25/20 / **Трегубов Д.Г.,** Тарахно О.В., Жернокльов К.В. № u 2016 01225; заявл. 12.02.2016; опубл. 25.01.2018, Бюл. № 2.

Особисто здобувачем запропоновано метод термічного випробування зернистих органічних матеріалів із визначенням їх теплотворної та реакційної здатності, що дозволяє оцінювати схильність до самозаймання.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

28. **Трегубов Д.Г.** Принципи визначення коефіцієнта участі у вибуху газів і парів. *VII Всеукраїнська науково-технічна конференція «Об'єднання теорії та практики – залог підвищення боєздатності оперативно-рятувальних підрозділів», 22.12.2010*. Харків: НУЦЗ України, 2010. С. 229–231. (Форма участі – очна).

29. **Трегубов Д.Г.,** Матухно А.В. Розрахунок температури спалаху рідин. *VIII Всеукраїнська науково-технічна конференція «Об'єднання теорії та практики – залог підвищення боєздатності оперативно-рятувальних підрозділів», 22.12.2011*. Харків, НУЦЗ України, 2011. С. 134–136. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем сформульовано комплекс факторів, які впливають на значення температури спалаху рідин, та запропоновано відповідну розрахункову залежність.

30. **Трегубов Д.Г.,** Тарахно О.В. Особливості розрахунку температури самоспалахування ефірів і кетонів. *Науково-практична конференція «Наглядова діяльність у сфері пожежної та техногенної безпеки», 21.03.2012.* Харків: НУЦЗ України, 2012. С. 50–52. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем запропоновано опосередковано врахувати ефекти перерозподілу електронної щільності у молекулі та запропоновано принципи розрахунку еквівалентної довжини молекули та розрахункові залежності для визначення температури самоспалахування.

31. **Трегубов Д.Г.,** Тарахно О.В. Пожежо-технічна експертиза хімічного самозаймання. *Всеукраїнська науково-технічна конференція «Об'єднання теорії та практики – залог підвищення боєздатності оперативно-рятувальних підрозділів», 21.03.2013*. Харків: НУЦЗ України, 2013. С. 302–305. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем розроблено методику визначення співвідношення складових теплового балансу осередку хімічного самозаймання.

32. **Трегубов Д.Г.** Визначення умов теплового самозаймання. *Науково-практична конференція «Наукове забезпечення діяльності оперативно-рятувальних підрозділів», 12.03.2014*. Ч.2. Харків: НУЦЗ України. 2014. С. 107–108. (Форма участі – очна).

33. **Трегубов Д.Г.,** Тарахно О.В., Шаршанов А.Я. Прогноз ефективності флегматизації горючих систем технічними кисневмісними сумішами. *Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю «Надзвичайні ситуації: безпека та захист», 9–10.10.2015*. Черкаси: ЧІПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗ України, 2015. С. 335–339. (Форма участі – дистанційна).

Особисто здобувачем сформульовано проблему та опрацьовано частину наукових підходів до вирішення питання можливості флегматизації процесу горіння сумішами негорючих газів, що містять кисень.

34. **Трегубов Д.Г.,** Тарахно О.В. Оцінка схильності матеріалів до самозаймання методом калориметрії. *Міжнародна науково-практична конференція «Пожежна та техногенна безпека. Теорія, практика та інновації», 20–21.10.2016.* Львів: ЛДУБЖД, 2016. С. 193–196. (Форма участі – дистанційна).

Особисто здобувачем запропоновано метод термічного випробування зернистих органічних матеріалів із визначенням їх теплотворної та реакційної здатності, що дозволяє оцінювати схильність до самозаймання.

35. **Трегубов Д.,** Тарахно О. Визначення залежності параметрів запалювання від температури. *Науково-практичний семінар «Проблеми цивільного захисту: управління, попередження, аварійно-рятувальні та спеціальні роботи», 19.04.2017.* Харків: НУЦЗ України, 2017. С. 51–53. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем запропоновано методику та розроблено формули для прогнозування енергії насичення та фактичної енергії запалювання.

36. **Трегубов Д.** Залежність ширини області вибухонебезпечних концентрацій від характеристик джерела запалювання та середовища. *Всеукраїнська науково-практична конференція «Пожежна безпека: проблеми та перспективи», 1–2.03.2018*. Харків: НУЦЗ України, 2018. С. 24–26. (Форма участі – очна).

37. **Трегубов Д.Г.,** Тарахно О.В., Гридньов М.В. Проблеми термінології в області самовільного загоряння. *X Міжнародна науково-практична конференція «Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій», 11–12.04.2019*. Черкаси: ЧІПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗ України, 2019. С. 216–220. (Форма участі – дистанційна).

Особисто здобувачем проведено аналіз недоліків існуючої термінології та запропоновано варіанти її вдосконалення.

38. Дадашов І.Ф., **Трегубов Д.Г.,** Макаренко В.С. Нелінійність масової швидкості вигоряння. *XII Міжнародна науково-методична конференція EAS «Безпека людини у сучасних умовах», 3–4.12.2020*. Харків: НТУ ХПІ, 2020. С. 198–201. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем проведено аналіз нелінійності масової швидкості вигоряння алканів та спиртів.

39. **Трегубов Д.Г.,** Трегубова Ф.Д. Необхідність врахування нелінійності характерних температур у гомологічних рядах вуглеводнів. *XXIX Міжнародна науково-практична конференція «MicroCAD-2021. Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», 18–20.05.2021*. Харків: НТУ «ХПІ», 2021. С. 252. (Форма участі – дистанційна).

Особисто здобувачем запропоновано використати явище нелінійності температур плавлення вуглеводнів як індикатор їх кластерної будови.

40. Гапон Ю.К., **Трегубов Д.Г.,** Слепужніков Є.Д., Липовий В.О. Керування кластерною будовою металевих покриттів шляхом електрохімічного співосадження металів. *Міжнародна науково-практична конференція «Problems of Emergency Situations», 19.05.2022*. Харків: НУЦЗ України, 2022. С. 126–127. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем проаналізовано відмінності залежностей температур плавлення кластерів металів і вуглеводнів та зроблено припущення про еквівалентну довжину кластеру як максимальну довжину вільного пробігу електрона.

41. **Трегубов Д.Г.,** Кірєєв О.О., Дадашов І.Ф. Пошук балансу між охолоджуючими та ізолюючими властивостями плавучого вогнегасного шару для гасіння рідин. *Матеріали круглого столу «Об'єднання теорії та практики – запорука підвищення готовності оперативно-рятувальних підрозділів до виконання дій за призначенням», 28.10.2022*. Харків: НУЦЗ України, 2022. С. 68–70. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем проаналізовано результати гасіння пожеж полярних та неполярних рідин з точки зору балансу охолоджуючих та ізолювальних властивостей вогнегасного шару.

42. **Трегубов Д.Г.,** Трегубова Ф.Д. Надмолекулярна будова речовини як визначальний чинник параметрів вибухопожежної небезпеки. *Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю «Актуальні проблеми пожежної безпеки та запобігання надзвичайним ситуаціям в умовах сьогодення», 12.10.2022*. Львів: ЛДУ БЖД, 2022. С. 277–281. (Форма участі – дистанційна).

Особисто здобувачем запропоновано принципи врахування надмолекулярної будови під час опису пожежовибухонебезпечності горючих та вибухових систем.

43. **Трегубов Д.Г.,** Слепужніков Є.Д., Чиркіна М.А. Дослідження конденсованих хімічних систем, схильних до самовільного виникнення горіння. *Круглий стіл «Запобігання виникненню надзвичайних ситуацій, реагування та ліквідація їх наслідків», 23.02,2023*. Харків: НУЦЗ України, 2023. С. 78–79. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем створено методику, проведено попередні розрахунки та експериментальні дослідження самовільного загоряння конденсованих систем.

44. **Трегубов Д.Г.,** Слепужніков Є.Д., Чиркіна М.А., Майборода А.О. Моделювання надмолекулярних особливостей процесів ініціації вибуху. *Міжнародна науково-практична конференція «Problems of Emergency Situations», 19.05.2023.* Харків: НУЦЗ України, 2023. С.338–339. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем запропоновано принципи врахування надмолекулярної будови під час опису виникнення вибуху в горючих та вибухових системах.

45. **Трегубов Д.Г.,** Трегубова Ф.Д. Взаємозв’язок властивостей речовини з параметрами пожежної небезпеки. *XIV Міжнародна науково-практична конференція «Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій», 27.04.2023*. Черкаси: ЧІПБ НУЦЗ України, 2023. С. 202–204. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем поставлено методику аналізу довідкових даних щодо властивостей речовини та запропоновано пояснювати нелінійності у гомологічних рядах особливостями кластерної або макромолекулярної будови.

46. **Трегубов Д.Г.,** Трефілова Л.М. Нелінійність зміни параметрів пожежної небезпеки у гомологічному ряду н-алканів. *Proceedings of the III International Scientific and Theoretical Conference «Technologies and strategies for the implementation of scientific achievements», 28.04.2023*. Stockholm, Kingdom of Sweden: Eur. Sci. Platf., 2023. P. 40–43. (Форма участі – заочна).

Особисто здобувачем поставлено методику аналізу довідкових даних щодо параметрів пожежної небезпечності речовин та запропоновано пояснювати нелінійності залежностей у гомологічних рядах особливостями кластерної або макромолекулярної будови.

47. **Трегубов Д.Г.,** Трегубова Ф.Д. Кореляції параметрів пожежної небезпеки вуглеводнів з іншими властивостями речовини. *XV Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми екології та енергозбереження», 21–22.09.2023.* Миколаїв: НУК ім. адм. Макарова, 2023. С.137–141. (Форма участі – дистанційна).

Особисто здобувачем запропоновано пояснювати нелінійності залежностей у гомологічних рядах особливостями кластерної або макромолекулярної будови, наприклад, пояснено розчинність у воді як функцію довжини кластеру та максимальної кількості асоційованих у ньому молекул води.

48. **Трегубов Д.Г.,** Кірєєв О.О., Дадашов І.Ф. Коефіцієнт гальмування дифузії як головний параметр ізолюючих засобів пожежогасіння. *Круглий стіл: «Об'єднання теорії та практики – запорука підвищення готовності оперативно-рятувальних підрозділів до виконання дій за призначенням», 27.10.2023*. Харків: НУЦЗ України, 2023. С.44–45. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем введено поняття «коефіцієнт гальмування дифузії» ізолюючим засобом пожежогасіння, визначено необхідний його рівень та розроблено емпіричні залежності для його визначення.

49. **Трегубов Д. Г.,** Трегубова Ф. Д. Високоенергетичні конденсовані горючі системи. *IV International Scientific and Theoretical Conference «Technologies and strategies for the implementation of scientific achievements», 10.11.2023*. Stockholm, Kingdom of Sweden: Int. Center of Sci. Research. P. 64–66. (Форма участі – заочна).

Особисто здобувачем створено методику, проведено попередні розрахунки та експериментальні дослідження щодо самовільного загоряння конденсованих систем.

50. **Трегубов Д.Г.,** Чиркіна-Харламова М.А., Гапон Ю.К., Змага Я.В. Прогнозування параметрів пожежної небезпеки алканів на підставі моделювання кластерної будови полум'я. *Міжнародна науково-практична конференція «Problems of Emergency Situations», 16.05.2024*. Харків: НУЦЗ України, 2024. С. 257–258. (Форма участі – очна).

Особисто здобувачем проведено моделювання кластерів та розроблено показник «легкість плавлення», на підставі якого проводиться прогнозування параметрів пожежної небезпеки за розробленими емпіричними залежностями.

51. **Трегубов Д.Г.,** Крупський С.С. Можливість процесів конденсації під час гомогенного горіння. *XXXII Міжнародна науково-практична конференція «MicroCAD-2024. Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», 22–25.05.2024*. Харків: НТУ «ХПІ», 2024. С. 636. (Форма участі – дистанційна).

Особисто здобувачем запропоновано та оцінено можливість досягнення температур фазових переходів для надмолекулярних структур.

Наукові праці,
які додатково відображають наукові результати дисертації:

Статті у наукових фахових виданнях України:

52. **Трегубов Д.Г.** Дослідження залежності мінімальної енергії запалювання від температури. *Проблеми пожежної безпеки*. 2007. №21. С.275–278.

53. **Трегубов Д.Г.** Теплота випаровування, як фактор визначення пожежної небезпеки горючих рідин. *Проблеми пожежної безпеки*. 2008. №24. С. 212–214.

54. **Трегубов Д.Г.,** Сухар Є.В. Розрахунок параметрів пожежної небезпеки сумішей горючих рідин. *Проблеми пожежної безпеки*. 2009. №26. С. 147–153.

Особисто здобувачем сформульовано ідею, аргументовано науковий підхід та розроблено розрахункові залежності для визначення характерних температур як сумішей горючих рідин, так і за вмісту негорючих складових.

Посібники:

55. Тарахно О.В., **Трегубов Д.Г.,** Жернокльов К.В., Коврегін В.В. Основні положення процесу горіння. Виникнення процесу горіння. Навчальний посібник. Харків: НУЦЗ України, 2020. 408 с.

Особисто здобувачем сформульовано визначальну роль точності визначення середньої довжини органічної молекули для прогнозування температури самоспалахування та розроблено відповідні методики розрахунку; сформульовано умови виникнення і способи оцінки мінімальної енергії запалювання та енергії насичення розжарених тіл та іскор.

56. **Трегубов Д.Г.,** Дадашов І.Ф., Мінська Н.В., Гапон Ю.К., Чиркіна-Харламова М.А. Фізико-хімічні основи розвитку та гасіння пожеж горючих рідин: посібник. Харків: НУЦЗ України, 2024. 216 с.

Особисто здобувачем сформульовано визначальну роль точності визначення середньої довжини молекули для прогнозування температури самоспалахування та розроблено відповідні методики розрахунку; сформульовано методику досліджень та оцінено взаємозв'язок необхідних охолоджуючих та ізолюючих властивостей плавучих вогнегасних систем під час гасіння полярних горючих рідин.

Патенти України на корисні моделі:

57. Спосіб компенсаційного диференційно-термічного аналізу теплових ефектів: пат. 82249 UA, МПК G01K 17/04, G01N 25/20 / **Трегубов Д.Г.,** Тарахно О.В., Жернокльов К.В.; заявн. та патентовл. НУЦЗ України; u 2013 01866; заявл. 15.02.2013; опуб. 25.07.2013, Бюл. №14.

Особисто здобувачем запропоновано метод термічного випробування зернистих органічних матеріалів із визначенням їх теплотворної та реакційної здатності, що дозволяє оцінювати схильність до самозаймання.

58. Спосіб оцінки схильності зернистих матеріалів до самонагрівання: пат. 98931 Україна, МПК G01N 25/20 / **Трегубов Д.Г.,** Тарахно О.В., Жернокльов К.В., Оржиховський Д.С.; заявн. та патентовл. НУЦЗ України; u 2014 13114; заявл. 08.12.2014; опубл. 12.05.2015. Бюл. №9.

Особисто здобувачем запропоновано метод термічного випробування зернистих органічних матеріалів із визначенням їх теплотворної та реакційної здатності, що дозволяє оцінювати схильність до самозаймання.

59. Спосіб гасіння горючих та легкозаймистих рідин бінарною системою на основі гранульованого піноскла: пат. 139094 Україна, МПК A62C 3/06 / Кірєєв О.О., Тарадуда Д.В., **Трегубов Д.Г.,** Тарахно О.В., Демент М.О.; заявн. та патентовл. НУЦЗ України; заявл. 06.05.2019; опубл. 26.12.2019, бюл. № 24.

Особисто здобувачем досліджено охолоджуючу частину вогнегасної здатності змоченого піноскла.

60. Спосіб профілактики самовільного виникнення горіння та збереження рослинних матеріалів: пат. 151986 Україна, МПК A62C 3/04, A23L 3/26 /

Трегубов Д.Г., Гапон Ю.К., Кірєєв О.О., Тарахно О.В., Чиркіна М.А., Вілль М.Ю.; заявн. та патентовл. НУЦЗ України; u 2021 06685; заявл. 25.11.2021; опубл. 12.10.2022. Бюл. №41.

Особисто здобувачем запропоновано запобігати мікробіологічному самозайманню іонізуючим опроміненням та відповідні технічні заходи.

АНОТАЦІЯ

Трегубов Д.Г. **Розвиток наукових основ прогнозування параметрів пожежовибухонебезпечності вуглеводнів та їх похідних. –** На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.02 – «Пожежна безпека». Національний університет цивільного захисту України, Черкаси, 2025.

Дисертаційна робота присвячена розв'язанню актуальної науково-прикладної проблеми у сфері пожежної безпеки – розвитку наукових основ прогнозування параметрів пожежовибухонебезпечності вуглеводнів та їх похідних. Напрямом дослідження обрано пошук, вдосконалення та створення нових базових параметрів та методик розрахунку, які можуть підвищити точність прогнозування параметрів пожежовибухонебезпечності на основі врахування надмолекулярної будови.

На основі припущення, що кластери однакової довжини та молярної маси мають однакову температуру плавлення, розроблено показник «легкості плавлення» та формулу, яка також дозволяє оцінювати надмолекулярну будову. Для розчинності у воді додатково враховано кількість асоційованих молекул води.

Розроблено формулу розрахунку температури спалаху рідин різних гомологічних класів. Розроблено методику розрахунку температурних меж поширення полум'я та температури спалаху сумішей горючих рідин, сумішей з водою та критерій негорючості суміші. Розроблено моделі прогнозування мінімальної енергії запалювання повітряних сумішей та енергії насичення. Розроблено методику визначення середньої довжини органічних молекул з врахуванням ефектів перерозподілу електронної щільності у молекулі і методику розрахунку температури самоспалахування.

Розроблено прилад диференційно-термічного аналізу твердих матеріалів в одночарунковій системі, а також методику розрахунку схильності матеріалів до теплового самозаймання на підставі показників досліду. Встановлено зв'язок схильності твердих матеріалів до самозаймання з вибухонебезпекою їх аерозолів.

Осциляційність параметрів пожежовибухонебезпечності н-алканів описано як утворення під час ініціювання горіння розчину горючої речовини у кисні та пероксидних кластерів, які мають більшу молярну масу та здатність до конденсації. Вибух описано як кооперативний процес утворення надмолекулярної будови з наступним розкладанням. Змодельовано довжину пероксидних кластерів у полум'ї та розроблено формулу розрахунку температур самоспалахування. На підставі показника «легкість плавлення» розроблено показник схильності до детонації.

Показано, що найпростіший шлях припинення горіння рідин – це зменшення інтенсивності випаровування, що можна досягти охолодженням або ізолюванням поверхні для забезпечення потрібного коефіцієнта сповільнення випаровування, наприклад, плавучою системою на основі піноскла для пожежогасіння полярних та неполярних рідин: покриття піноскла гелем покращує ізолювання, а змочування

водою – охолоджуючі властивості. Досліджено кореляцію вогнегасного шару піноскла з різними параметрами фізико-хімічних властивостей речовини, більший коефіцієнт кореляції досягнуто за параметром еквівалентної довжини кластеру.

Ключові слова: речовина, вуглеводні, фізико-хімічні властивості, параметри пожежної небезпеки, надмолекулярна будова, кластер, моделювання, еквівалентна довжина, розрахунок, гасіння рідин.

ABSTRACT

Trehubov D. H. **Development of scientific foundations for predicting fire and explosion hazard parameters of hydrocarbons and their derivatives. –** On the rights of the manuscript.

Dissertation for the Doctor's degree of Technical Sciences in the specialty 21.06.02 – "Fire Safety". National University of Civil Protection of Ukraine, Cherkasy, 2025.

The dissertation is devoted to the solution of an actual scientific and applied problem in the fire safety field – the development of scientific foundations for predicting fire and explosion hazard parameters of hydrocarbons and their derivatives.

The aim of the work is to develop scientifically based approaches to predicting the substances parameters of combustion initiation and extinguishing, taking into account their supramolecular structure. The object of the study is the fire and explosion hazard of the hydrocarbons and their derivatives main classes, and the subject is the physicochemical parameters influence on it.

The following main results are obtained in solving the scientific problem.

Existing correlations for substance parameters with the carbon atoms number in the molecule and between similar parameters for homologous series of n-alkanes and n-alcohols are established. Based on the melting temperatures oscillation, organic substances supramolecular structures modeling in the clusters form is carried out. For most n-alkanes, the dimer structure (methane – hexamer, ethane – trimer) with the alternating clustering site in the molecule worked. On this basis and on the assumption that clusters of the same length and molar mass will have the same melting point is developed an indicator of "melting ease" and a formula for calculating the melting point, which works for the modeling hydrocarbons of different homologous series. For solubility in water, in addition to the clusters length, the associated water molecules number by one hydrocarbon molecule is taken into account.

A method for the liquids flash point calculating of different homologous series is developed, which works with R = 0,996. A method for calculating the temperature limits and the flash point of liquid mixtures based on the adaptation of Raoult's and Dalton's laws for saturated vapor pressures is developed; also – for mixtures of flammable liquids and water, the criterion for non-flammability of such mixture and the method for estimating the self-phlegmatization temperature point of the vapor phase is developed.

Formulas is developed to predict the combustible air mixtures minimum ignition energy based on the smallest explosive gap and ambient temperature, as well as for the ignition source saturation energy. The equations system is developed that describes the change in FL due to changes in the temperature and in case of the ignition source energy, that lower, then saturation energy. A new method of determining the hydrocarbons average length for calculating the autoignition temperature with indirect consideration of

the totality of mesomeric and inductive effects of the electron density redistribution by molecular length is developed. A new universal calculated dependence for determining the autoignition temperature is developed, while the molecule average length indirectly takes into account supramolecular structures.

A device is developed for differential thermal analysis in a single-chamber system. A method for predicting the solid materials propensity to thermal spontaneous combustion is developed based on the indicators in the experiment. The relationship between the solid materials propensity to spontaneous combustion and their aerosols explosion hazard is established, which indicates the clustering processes determining role in combustion processes based on the peroxide mechanism.

In the n-alkanes homologous series the oscillations have the following fire hazard parameters: normal flame propagation speed, area width of FL, change flash point acceleration, autoignition temperature. To explain this, the work assumes the peroxide complexes presence during the initiation and propagation of combustion. For the explosion is proposed – a cooperative process of the supramolecular structure field self-organization followed by this structure decomposition. Two mechanisms of hydrocarbon molecules clustering with air oxygen are provided: at low pressures – immediate association with oxygen molecules; at high pressures – first clustering of several molecules of the combustible substance, and then with air oxygen. The combustion initiation moment is considered as the gaseous solution formation of a combustible substance in oxygen with the peroxide complex compounds formation that have a higher molar mass and the ability to the condense.

Alkanes peroxide clusters lengths modeling for the describe autoignition is carried out. Approximation formulas is developed based on the "ease of melting" modified index for predicting autoignition temperatures and the anti-knock index of n-alkanes; also – a propensity indicator to detonation, which allows to separate explosive and non-explosive combustible substances by calculation and predict the explosive substances detonation speed. The peroxide stoichiometric proportions modeling of the certain clusters formation in combustible substances air mixtures, which determine the initiation critical limits of combustion various types and which are still sufficient for the continuous supramolecular structures formation of a certain type, is proposed and carried out. Phase transitions characteristic temperatures of proposed supramolecular structures are evaluated and the condensation processes possibility in the flame front preparatory zone is shown.

It is shown that the simplest way to stop the liquids burning is to reduce the evaporation intensity, which can be achieved by cooling or isolating the surface to ensure the required evaporation retardation factor. The foam glass-based floating system use for fire extinguishing to polar and non-polar liquids is investigated: covering foam glass with gel improves isolation, and wetting with water improves cooling properties. The isolating and cooling properties of such systems, combustion stopping modes in case of their application to the surface of polar and non-polar liquids is found out. A formula is developed that, based on the flash point value, predicts the fire-extinguishing layer thickness of the foam glass for various systems of its application. With the greatest accuracy, the fire-extinguishing layer of dry foam glass is approximated by the cluster equivalent length parameter.

Keywords: substance, hydrocarbons, physicochemical properties, fire hazard parameters, cluster, modeling, equivalent length, calculation, extinguishing of liquids, isolation, cooling, granular foam glass.