

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова  
Державна екологічна інспекція Південно-Західного округу  
Управління екології та природних ресурсів  
Миколаївської обласної державної адміністрації  
Leibniz-Institute of Freshwater Ecology and Inland Fisheries, Berlin, Germany  
Південний науковий центр НАН України  
Науково-дослідний інститут проблем екології та енергозбереження НУК  
Державна екологічна академія післядипломної освіти  
Одеський державний екологічний університет  
Національний технічний університет України «Київський політехнічний  
інститут імені Ігоря Сікорського»  
Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»  
Запорізький національний університет

# **ПРОБЛЕМИ ЕКОЛОГІЇ ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ**

**XV Міжнародна науково-технічна конференція**

21-22 вересня 2023 року

*Національний університет кораблебудування імені  
адмірала Макарова, пр. Героїв України, 9*

## **МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЇ**

Миколаїв  
Видавець Торубара В.В.  
2023

УДК 614.8:574.2  
П 78

## ОРГАНІЗАТОРИ

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова  
Державна екологічна інспекція Південно-Західного округу  
Управління екології та природних ресурсів  
Миколаївської обласної державної адміністрації  
Leibniz-Institute of Freshwater Ecology and Inland Fisheries, Berlin, Germany  
Південний науковий центр НАН України  
Науково-дослідний інститут проблем екології та енергозбереження НУК  
Державна екологічна академія післядипломної освіти  
Одеський державний екологічний університет  
Національний технічний університет України «Київський політехнічний  
інститут імені Ігоря Сікорського»  
Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»  
Запорізький національний університет

*Матеріали публікуються за оригіналами, які представлені авторами.  
Претензії щодо змісту та якості матеріалів не приймаються.*

### Відповідальний за випуск:

канд. техн. наук, доцент  
Магась Н.І.

П 78 «**Проблеми** екології та енергозбереження»: Матеріали XV Міжнародної науково-технічної конференції. – Миколаїв: Видавець Торубара В.В., 2023 – 154 с.

ISBN 978-617-8355-01-2

У збірнику наведені матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження». Збірник становить інтерес для наукових працівників, управлінців та викладачів, інженерів та студентів.

ISBN 978-617-8355-01-2

© Національний університет  
кораблебудування, 2023

## ПОЖЕЖНА БЕЗПЕКА ТА ОХОРОНА ПРАЦІ

УДК 541.49:544.169:539.199

### КОРЕЛЯЦІЇ ПАРАМЕТРІВ ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ВУГЛЕВОДНІВ З ІНШИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ РЕЧОВИНИ

Трегубов Д. Г., к.т.н., доцент, Трегубова Ф. Д.

Національний університет цивільного захисту України

Україна, Харків

ORCID 0000-0003-1821-822X; ORCID 0000-0003-2497-7396

Цивільну безпеку можна назвати сенсом існування суспільства. Нацьому шляхуважливою складовою є встановленняпожежонебезпечних властивостей речовин та матеріалів, оскільки без них не обходиться жодна сфера життєдіяльності. Такі дослідженняпотребують відомостей щодо властивостей речовин. Існуючі розрахункові підходи базуються на інкрементах внесків атомів речовини та зв'язків між ними, врахуванні функціональних груп, температури кипіння речовини, довжини каркасу, молярної маси молекули тощо, часто розрахунки відрізняються за гомологічними класами вуглеводнів [1]. Частіше такі методи є апроксимаційними, не враховують на пряму фізико-хімічні властивості речовини та мають низьку кореляцію. Парні кореляції з відомими параметрами речовини внаслідок поганої збіжності потребують введення інших параметрів або зазначення області застосування. Оскільки проблема надійного та точного встановлення параметрів пожежної небезпеки речовин остаточно не вирішена, пошук нових шляхів у цьому напрямку є актуальним.

Наразі поширено моделювання властивостей речовин на основі грубозернистої моделі молекули в межах статистичної асоційованої теорії рідин [2], за якою одна тверда кулька замінює кілька каркасних ланок молекули. Групування атомів здійснюють штучним чином, а отриманий опис зміни густини, теплот пароутворення, поверхневого натягу, енергії сольватації у гомологічному ряду спиртів не відбиває осциляційності дослідних даних. Також, дана методика не працює для коротких молекул.

Бажано спиратися на властивості речовини, які є базою формування інших властивостей. Останнім часом у перелік рівнів організації матерії додають надмолекулярну будову як таку, що й визначає властивості речовини у широкому діапазоні умов. Тому перспективним є встановлення параметрів, які відбивають різницю у надмолекулярній будові. тарозробкана цій підставі методик визначення параметрів пожежної небезпеки.

Надмолекулярна будова твердого стану регулярна; за певного нагріву можуть мати місце зміна кристалічної будови і плавлення [3]. Рідкому стану властиве наявність кластерів певного розміру [4]. Для деяких рідин, таких як мурашина кислота, фіксують випаровування у стані вигляді димерів [5]. Для більшості речовин стан газу передбачає мономолекулярний склад. Це передбачає достатність для прогнозування процесів горіння речовин у газоподібному стані користування параметрами та властивостями окремих молекул без додаткових припущень. Але відомо, що у полум'ї фіксують пероксидні сполуки, першим етапом формування яких є утворення пероксидних кластерів [6]. Тому врахування параметрів кластерів допомагає визначити як пульсації температур плавлення [7], так й параметри процесу горіння [8].

Аналітичний огляд показав, що сучасний рівень розрахункового прогнозування властивостей речовини, у тому числі пожежонебезпечних, не враховує надмолекулярні структури, способи кластеризації молекул, а тому не відбиває аномалії фактичних залежностей у вигляді пульсацій, коливальностей, ступінчастості, що визначає наявність системної похибки. Тому *ціль роботи* полягає у встановленні та апробації визначального параметру речовини у різних агрегатних станах, який дозволяє прогнозувати інші параметри

речовини з меншою похибкою.

У роботі розглянуто зміни властивостей [9] вуглеводнів з  $n \leq 20$ : температура плавлення  $t_{пл}$ , кипіння  $t_{кип}$ , спалаху  $t_{сп}$ , самоспалахування  $t_{сс}$ , густина  $\rho$ , розчинність у воді  $\gamma$ , в'язкість  $\nu$ , поверхневий натяг  $\sigma$ , теплота випаровування  $H_{вип}$ . Деякі з цих властивостей є параметрами пожежної небезпеки, інші впливають на поведінку горючих речовин під час пожежі та ефективність їх гасіння. Для порівняльного аналізу масштаб значень кожного параметру переведено у межі від 0 до 10, рис.1. Встановлення координаційного числа кластерів проводилося за раніше розробленою методикою, яка передбачає, що кластери однакової довжини  $n_{секв}$  та молярної маси  $M$  характеризують речовини з однаковими температурами плавлення [7]:  $t_{пл} = 101,85 \ln(n_M) - 452,37$ , °C, де  $n_M$  – показник легкості плавлення:  $n_M = n_{секв} M^{0,2}$ . При цьому за відомою  $t_{пл}$  визначається показник «легкості плавлення», оптимізується дискретне співвідношення між молярною масою кластеру, його координаційним числом та довжиною. За  $n_{секв}$  для моделі приймається комбінація параметрів, за якої отримано найменшу похибку ітерації. Водний розчин також можна вважати кластером, тоді «розчинність» можна розглядати з опором на твердий стан речовини в момент плавлення.

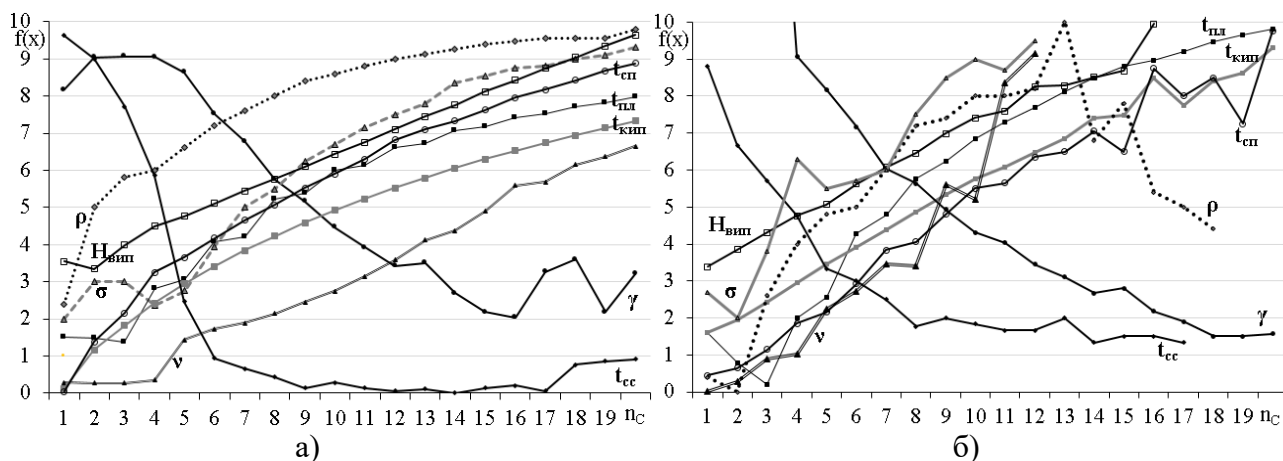


Рис. 1. Порівняння характеру зміни властивостей н-алканів (а) та н-спиртів (б)

Очікуваними профілями зміни залежностей для фізичних властивостей вуглеводнів у гомологічних рядах є «лінійний» – оскільки наступний гомолог довший та важчий за попередника повторюване однакове значення (група  $CH_2$ ) та «експоненційний» – оскільки внесок цієї групи для більш довгих молекул зменшується за принципом:  $(A_{n+1} - A_n)/A_n$ . У гомологічному ряду н-алканів довжина молекули зростає на «1», стехіометричний коефіцієнт реакції горіння – на «1,5», молярна маса – на «14 г/моль»; частка зростання цих параметрів до ейкозану зменшується у діапазоні: для стехіометричного коефіцієнту 0,75–0,052, для молярної маси 0,875–0,052, для каркасної довжини 1,0–0,0526 (зміни цих часток корелюють з  $R=0,999$ ). Для н-спиртів зростання цих параметрів відбувається аналогічно, але з іншою точкою початку рахунку; а ось частки поведуть себе дещо по-іншому: для стехіометричного коефіцієнту 1,0–0,053, для молярної маси 0,4375–0,054, для каркасної довжини 0,5–0,05. Ці залежності можна використовувати як модулюючі, але з них лише «довжина» може відбити відмінності кластерів від молекул та їх конформні зміни.

З аналізованих параметрів лише  $t_{пл}$  характеризує твердий стан з аморфною або кристалічною будовою. Але й інші параметри відзначаються наявністю аномалій відносно плавної зміни залежності у гомологічному ряду. Аналіз ускладнює не синхронність аномалій для віх параметрів. Так, помітне відхилення  $H_{вип}$  бутанолу у лінійній залежності, синхронна аномалія існує лише для  $\nu$ . Для  $H_{вип}$  та  $\rho$  н-алканів є аномалії для етану та пропану, які не мають просторових варіантів конфігурації. Відомо багато явищ відмінностей просторової будови, пов'язаних з наявністю кута валентної взаємодії атомів, поширенням по

карбонівому ланцюгу електронних ефектів тощо. Так, індукційний ефект затухає на п'ятому карбоні, що стабілізує відповідні ділянки молекули (в бутанолу 5-м каркасным атомом еоксиген). Сукупність конформних структур довгих молекул можна характеризувати їх усередненою довжиною.

Залежності для деяких параметрів мають близький характер: для парит<sub>кип</sub> та t<sub>сп</sub> н-алканів R=0,999, але з максимальним відхиленням 13%; для н-спиртів –R=0,99 та 24,4 %. Це надає змогу для орієнтовного прогнозування, але при цьому виникає системна похибка внаслідок різної амплітуди коливальності залежностей. Для парит<sub>сп</sub> та t<sub>пл</sub> н-алканів R=0,98, н-спиртів –R=0,97. Тобто, за t<sub>сп</sub> є частка кластерів, які групуються або за принципом «парних», або «непарних» молекул, як для твердого стану деяких вуглеводнів [7].

Лінійною функцією з R=0,999 можна описати N<sub>вип</sub> н-алканів N<sub>вип</sub>=3,5+5,1(nc-1), а також н-спиртів N<sub>вип</sub>=37,3+4,75(nc-1), кДж/моль. Для н-спиртів лінійний характер до nc=14 має t<sub>кип</sub>=66+17,7(nc-1), °C. Явище глобулізації більш довгих молекул (або кластерів) змінює їх ефективну довжину. Залежності з експоненціальним характером апроксимовано за часткою зростання кількості каркасных атомів r<sub>nc</sub> = (nc<sub>n</sub> - nc<sub>(n-1)}/nc<sub>(n-1)}</sub>. Для н-алканів апроксимовано з R=0,999 t<sub>кип</sub>=100/r<sub>nc</sub><sup>0,57</sup>-185 та t<sub>сп</sub>=100/r<sub>nc</sub><sup>0,472</sup>-236. Інші параметри н-алканів та н-спиртів мають коливальні, ступінчасті, пульсаційні аномалії; узагальнюючі методи кидають погані кореляції, тому потрібний індивідуальний підхід до сполук з поясненнями. Ці аномалії можна врахувати за користування як модулюючим параметром еквівалентної довжини кластеру, що дозволяє врахувати у певних випадках сполучення молекул не за кінцевим карбоном або глобулізацію. Ці ефекти зменшують довжину надмолекулярного утворення, тоді властивості речовини лише у другу чергу будуть корелювати з кількістю атомів у цьому утворенні, а у першу – з його довжиною. За умови використання часток для моделювання виникають деякі обмеження, оскільки r<sub>nc</sub> можуть бути «0» або від'ємними. Апроксимовано з R=0,99 осциляційність t<sub>пл</sub> н-алканів через частки зміни довжини їх кластерів r<sub>nc екв</sub> (димери непарних молекул – на «1» коротші за загальну атомів карбону): t<sub>пл</sub> = (-390+162/r<sub>nc</sub><sup>0,33</sup>) · (1-r<sub>nc екв</sub>)<sup>0,4</sup>. Чіткі кореляції за одним параметром на практиці не виникають. Так, прогнозування t<sub>пл</sub> потребує врахування гексамерної будови метану та тримерної – етану, а також молярних мас кластерів.</sub>

t<sub>кип</sub> можна вважати температурою піролізу кластерів до найменшого стабільного (пара мурашиної кислоти складається з димерів) або до молекул. Якщо проаналізувати мурашину кислоту з використанням показника «легкість плавлення» пм, то за t<sub>пл</sub> = 8,3 °C можна передбачити координаційне число 6–7; для гектану C<sub>100</sub>H<sub>202</sub> з t<sub>пл</sub> = 115,2 °C – 56 (144 каркасных атоми мають бути у глобулах; або за статистичною асоційованою теорією рідин гектан модулюють як 50 кульок [2]). Збільшення температури сприяє перегрупуванню цих кластерів у менші аж до t<sub>кип</sub>, за якої димери або молекули, які існують у такому розчині, долають сили взаємодії, на що й витрачається теплота випаровування. Для прогнозування N<sub>вип</sub> полярних та неполярних вуглеводнів різних гомологічних класів нами розроблено універсальну формулу: N<sub>вип</sub> = 5 · 10<sup>-4</sup> T<sub>кип</sub><sup>1,9</sup> + 0,025 k · T<sub>кип</sub>/M<sup>0,05</sup>, де T<sub>кип</sub> – у K; M – у г/моль; k – для н-спиртів «1», для ізоспиртів «0,5», для алканів, фенолів «0».

Спробуємо поширити опис кластерної будови речовини прогнозування розчинності у воді н-алканів та н-спиртів, яка змінюється на 7 порядків (не враховуючи необмеженої розчинності легких спиртів). Відомо, що надмалі концентрації речовини іноді змінюють властивості всього розчину, тобто, структурується надмолекулярна будова відповідно до розчиненої молекули. Можна оцінити довжину відповідного кластеру вуглеводню та кількість асоційованих молекул води nH<sub>2</sub>O. Передбачалося, що можна буде взяти координаційні числа, визначені для твердого стану, але подальша оптимізація змінила ці цифри. Запропонована розрахункова модель викликала необхідність розробки додаткових показників: кількість асоційованих молекул води (для н-алканів – кількість гідрогенів та подвійна кількість карбонів збільшені у коефіцієнт кластеризації разів

та вода у сполученні між мономерами вуглеводню у кластері)  $N_{H_2O}$ , еквівалентна довжина водовуглеводневогкластеру  $n_{C+H_2O}$ :

$$\gamma = \frac{6,5 \cdot 10^7}{N_{H_2O} \cdot n_{C+H_2O}^{3,4} \cdot M^{0,9}}, \text{ мг/л.} \quad (1)$$

Дана формула прогнозує  $\gamma$  н-алканів з  $R=0,986$  та середнім відхиленням 20 %, н-спиртів – з  $R=0,999$  та середнім відхиленням 15 %. Велика похибка визначається дуже широким діапазоном зміни  $\gamma$  (у  $10^7$  разів). Коефіцієнти кластеризації (координаційні числа) н-алканів виявилися в межах 2–9 (за методикою для твердої речовини [7]), для н-спиртів – 1–17.

**Висновки.** Порівняння залежностей зміни фізико-хімічних властивостей у гомологічних рядах н-алканів та н-спиртів показав, що кожен з розглянутих параметрів має індивідуальні особливості, тому стандартні методики розрахунку на підставі температури кипіння мають закладену похибку. Показано, що усі розглянуті залежності для мають відхилення від плавності або значні аномалії, що проявляється у осциляційності, ступінчастості, пульсаційності, зміні напрямку. Деякі з них можна описати шляхом врахування ефекту глобулізації та наявності кластерів з різним принципом будови. Тоді єдиним параметром речовини, який може це відобразити є еквівалентна довжина кластеру. Але для повнішого опису властивостей речовини потрібно використання додаткових параметрів, наприклад, молярної маси. Розроблено універсальну формулу на прикладі представників 10 гомологічних рядів, яка прогнозує теплоту випаровування з  $R=0,996$  та середнім відхиленням 1,3 кДж/моль. Для модулювання залежностей запропоновано користатися часткою зростання довжини молекули та кластеру у ряду н-алканів; за цим принципом створено залежності для температур кипіння та спалаху з  $R=0,999$ . На основі моделювання кластерної будови виводних розчинів алканів та спиртів нормальної будови розроблено формулу (1) для розчинності, яка має  $R=0,99$  та середнє відхилення 20 %, що є прийнятним результатом, оскільки розчинність змінюється у  $10^7$  разів.

## СПИСОК ДЖЕРЕЛ

- [1] Тарахно, О. В., Трегубов, Д. Г., Жернокльов, К. В., Шепелева, А. І. & Коврегін, В. В. (2010). Теорія розвитку та припинення горіння. Харків: НУЦЗ України.
- [2] Wan, M., Song, J., Yang, Y., Gao, L. & Fanga, W. (2021). Development of coarse-grained force field for alcohols: an efficient meta-multilinear interpolation parameterization algorithm. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23, 1956–1966.
- [3] Kahwaji, S. & White, M. (2021). Organic Phase Change Materials for Thermal Energy Storage: Influence of Molecular Structure on Properties. *Molecules*, 26, 6635.
- [4]. Doroshenko, I. Yu. (2017). Spectroscopic study of cluster structure of n-hexanol trapped in an argon matrix. *Low Temperature Physics*, 3(6), 919–926.
- [5] Millet, D. B. et al. (2015). Sources and sinks of atmospheric formic acid. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 6283–6304.
- [6] Тарахно, О. В., Трегубов, Д. Г., Жернокльов, К. В. & Коврегін, В. В. (2020). Основні положення процесу горіння. Виникнення процесу горіння. Харків: НУЦЗ України. Взято з <http://reposit.sc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/11382>.
- [7] Трегубов, Д. Г., Шаршанов, А. Я., Соколов, Д. Л. & Трегубова, Ф. Д. (2022). Прогнозування найменших надмолекулярних структур алканів нормальної та ізомерної будови. *Проблеми надзвичайних ситуацій*, 35, 63–75.
- [8] Трегубов, Д. Г. Концентраційні характеристики виникнення горіння на підставі пероксидної теорії. *Пожежна безпека*, 41, 110–118.
- [9] Quickly find chemical information from authoritative sources. Pubchem. U.S. National Library of Medicine. Retrieved from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.

*Tregubov D., Tregubova F.*  
*Correlationsofhydrocarbonsfirehazardparameterswithsubstanceotherproperties*

УДК 502: 331.45

## **THE ANALYSIS OF BASIC SHIPYARD PROCESSES WASTES AND AFFECTS ON WORKER HEALTH**

Remeshevska I., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Gurets N.  
Admiral Makarov National Shipbuilding University  
Ukraine, Mykolaiv  
nata.gurets@gmail.com

There is a major manpower requirement to process production in shipyard industry under hard working conditions with hazardous material. Most of the processes such as welding, painting, blasting, fiberglass production has direct effect on workers' health, i.e., exposure to volatile organic compounds (VOCs), fumes resulting from burning through base metal and from burning the interior and exterior coatings, as well as a significant generation of NO<sub>x</sub> gases during welding and cutting processes that are often left in place can cause acute and chronic health problems. In recent years some researchers have focused on health of shipyard workers related to working conditions. These researchers studied mostly on the effects of the process outcomes such as welding fumes and asbestos on human respiratory system in detail and their impact to worker mortality [1,2,4]. There are some additional studies on environmental effects such as noise, dust, VOCs, on shipyard workers health.

Surface preparation is an important step in the shipbuilding industry. Common surface preparation methods adopted by the shipyards are dry abrasive blasting, wet abrasive blasting, hydroblasting, thermal stripping, chemical stripping and mechanical stripping. Material inputs used for preparing surfaces include, abrasive materials such as steel shot or grit, glass, garnet, copper, or coal slag; cleaning water, detergents, and chemical paint strippers (e.g., methylene chloride based solutions, caustic solutions, and solvents). In the case of hydroblasting only water and occasionally rust inhibitors are required. Air emissions from surface preparation operations include particulate emissions of blasting abrasives and paint chips.

Potential exposure to dust and air contaminants is the primary health hazard associated with abrasive blasting. Abrasive blasting can generate large quantities of dust that can contain high levels of toxic air contaminants. Table 1 summarizes hazards of air contaminants associated with abrasive blasting in shipyards.

Painting is a major process in shipyards which provides corrosion protection and/or improves appearance of the substrate, and is generally distributed throughout the yard. Painting activity can be divided into two major categories, painting and equipment cleaning, both of which result in emissions of volatile organic compounds (VOCs) and hazardous air pollutants (HAPs). Painting wastes are believed to be the largest category of hazardous wastes produced in a shipyard. In a typical shipyard it may account for more than half of the hazardous wastes produced. This may include leftover paint, overspray, paint that is no longer usable, rags, and other materials contaminated with paint. In many cases the amount of paint can be reduced through the use of improved equipment, alternative coatings, and good operating practices. Equipment cleaning also generates hazardous waste in the form of solvents, thinners, and acids. Painting activity involves significant air emissions. Volatile organic compounds and hazardous pollutants result from painting operations that are of concern.

Organic solvents are useful to dissolve and disperse lubricants, oils, waxes, paints, varnishes, rubber and so on, and are widely used in many industrial processes. Most of them are also recognized as extremely hazardous chemicals and some of them might cause Alzheimer's disease, leukoencephalopathy, multiple sclerosis, neurobehavioral disorders etc. Solvent vapors

**ЕКОЛОГІЧНИЙ МОНІТОРИНГ І МЕНЕДЖМЕНТ**

- Ремешевська І. В., Мельничук С. С., Гурець Н. В., Березовчук О. О.* Переваги застосування принципів екологічного менеджменту в загальній системі управління Дунайським біосферним заповідником..... 124
- Жукова О. Г.*, Концептуальні основи моніторингу та управління водними ресурсами..... 127
- Босюк А. С.*, Інтегровані підходи до сталого використання ресурсів та ефективного управління відходами на машинобудівних підприємствах з метою забезпечення екологічної відповідальності та конкурентної переваги ..... 129

**ЕКОНОМІКА ДОВКІЛЛЯ ТА ЗБАЛАНСОВАНЕ ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ**

- Літвак О.А.* Перспективи впровадження бізнес-моделей циркулярної економіки в агропромисловому комплексі України..... 131

**ПОЖЕЖНА БЕЗПЕКА ТА ОХОРОНА ПРАЦІ**

- Трегубов Д. Г., Трегубова Ф. Д.* Кореляції параметрів пожежної небезпеки вуглеводнів з іншими властивостями речовини..... 137
- Remeshevska I., Gurets N.* The analysis of basic shipyard processes wastes and affects on worker health ..... 141
- Горовий І.І., Маринець О.М.*, Основні зміни в нормативно-правових актах з охорони праці в 2022-2023 рр..... 143

**ОХОРОНА МОРСЬКОГО СЕРЕДОВИЩА**

- Шаблій Т.О., Вознюк М.Б., Носачова Ю.В.*, Вивчення умов електрохімічного очищення нафтовмісних вод ..... 146
- Грубий М. В., Трохименко Г. Г.*, Аналіз необхідності установки штучних рифів у Тилігульському лимані ..... 149