УДК 614.84:544.77

ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ МЕХАНІЗМ ГАСІННЯ ПОЖЕЖ НА ПОВЕРХНІ ВОДОЙМ ЗАСОБАМИ НА ОСНОВІ ВИСОКОПОРИСТОЇ ТИРСИ ДЕРЕВИНИ

DOI: 10.52363/2518-1777-2026-21-6

Куценко М. А., ORCID iD 0000-0001-6879-9187
Єлагін Г. І., ORCID iD 0000-0003-2577-6430
Нуянзін О.М., ORCID iD 0000-0003-2527-6073
Алєксєєв А. Г., ORCID iD 0000-0003-4114-5807
Гавриленко Н. М., ORCID iD 0009-0004-2143-7575
Кришталь Д. О., ORCID iD 0000-0003-3254-4574
*E-mail: kutsenko_maria@ukr.net

Національний університет цивільного захисту України, Україна

ІНФОРМАЦІЯ ПРО СТАТТЮ

Надійшла до редакції: 15.03.2026
Прийнято: 30.04.2026
Опубліковано: 30.05.2026

КЛЮЧОВІ СЛОВА:

гасіння пожеж, нафта, горюча рідина, морські перевезення, вогнегасні засоби, іммобілізація, плавучість, піроліз, інгібування.

АНОТАЦІЯ

У статті досліджено фізико-хімічний механізм гасіння пожеж розливів нафти та нафтопродуктів на поверхні водойм засобами на основі високопористої тирси деревини, іммобілізованої амоній- і діамонійфосфатами. Актуальність теми зумовлена зростанням кількості аварій танкерів і ризиком виникнення масштабних пожеж у морських акваторіях, для ліквідації яких традиційні засоби є малоефективними або екологічно небезпечними. Об'єктом дослідження є процес гасіння горючих рідин на поверхні води із застосуванням іммобілізованої тирси сосни. Метою роботи стало встановлення основних факторів, що визначають ефективність дії засобу, та з'ясування механізму інгібування горіння. Досліджено пористість і плавучість матеріалу залежно від вмісту солі, а також процеси піролізу носія й десорбції вогнегасних компонентів за температур 400–600°C. Встановлено, що плавучість зберігається при вмісті солі до 0,7–0,8 г на 1 г тирси, що забезпечує перебування засобу в зоні горіння. Показано, що 77–85 % фосфоровмісних компонентів виділяється вже за 400°C, а при 600–800°C вони використовуються практично повністю. Запропоновано пояснення механізму гасіння, який полягає у взаємодії активних радикалів полум'я з молекулами фосфатних сполук із утворенням менш реакційно здатних комплексів. Наукова новизна полягає в наведенні теоретичних доказів такого топохімічного механізму інгібування горіння фосфатними солями та комплексному обґрунтуванні впливу плавучості, десорбції й інгібування вільнорадикальних ланцюгових реакцій на ефективність засобу. Отримані результати визначають напрями подальшого вдосконалення матеріалу, зокрема підвищення його тривалої плавучості.

Постановка проблеми. В сучасному світі у дуже великих об'ємах використовуються нафта і продукти її переробки. В багатьох випадках ці речовини доводиться перевозити танкерами. Як і всі інші, ці судна, потрапляють в аварії. В останні роки почастішали катастрофи танкерів російського «тіньового» флоту. Здебільшого цей флот використовує застарілі судна, які давно вичерпали свій ресурс і до морських перевезень небезпечних речовин допускатися не повинні. З пошкоджених танкерів виливаються рідини з густиною, меншою за густину води. Площа такого розливу може сягати декількох квадратних кілометрів, забруднюючи і море і прибережжя. Ще гірше те, що більшість аварій супроводжується загоранням. А гасіння таких пожеж є дуже складною задачею. Спеціально для гасіння пожеж горючих рідин на поверхні водойм розробляються засоби припинення горіння на основі тирси

деревини, іммобілізованої вогнегасними солями. Для вдосконалення цих засобів актуальними і важливими є питання встановлення всіх аспектів їх застосування і, в першу чергу, дослідження окремих стадій процесу.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. При розливі нафти в'язка рідина щільним шаром вкриває поверхню водойми, ізолюючи її від повітря і викликаючи задуху морських тварин. В багатьох випадках ці виливи ще й загоряються. При цьому в повітря викидається величезна кількість продуктів повного і неповного згорання, вкрай шкідливих для всього живого. А в поверхневих шарах роками перебувають смолоподібні залишки горіння [1]. В гонитві за збільшенням прибутків перевізники постійно збільшують розміри своїх танкерів. На сьогодні танкер за один раз в середньому везе більше 20 тис. т пожежонебезпечної речовини [2]. За статистикою, аварійність танкерів призводить до щорічної загибелі понад 200 суден. Надалі прогнозується погіршення ситуації у тому числі і через військові дії на Близькому сході. Одна з головних причин такого стану – застарілість танкерного флоту. Виводити з експлуатації і утилізувати судна, особливо великотоннажні, дуже дорого, тому вже зараз у світовому торговельному флоті налічується більш як 20% кораблів віком понад 30 років [2]. Причинами аварій можуть бути також і військові дії, і стихійні лиха, і невдале керування і цільові терористичні акти. 26.01.2024 єменські хусити атакували в Аденській затоці Червоного моря нафтовий танкер Marlin Luanda, який перевозив нафту. Пожежу на судні гасили кілька годин, про наслідки не повідомлялося [3]. В більшості ж випадків в подібних аваріях гинуть люди. Два великих нафтових танкери зіткнулися і загорілися 19.07.2024 поблизу Сінгапуру. Загинули понад 60 членів екіпажів обох суден: Ceres I та Hafnia Nile [4]. 10.03.2025 в Північному морі біля узбережжя Східного Йоркширу контейнеровоз Solong врізався в нафтовий танкер Stena Immaculate, який віз авіаційне паливо і в момент зіткнення стояв на якорі. Частина палива з танків потрапила у море і почалася пожежа, яка вирувала більше двох діб [5]. Судна Adalynn та Front Eagle 17.06.2025 горіли поблизу Ормузької протоки [6]. 26.03.2025 спалахнула пожежа на судні «Crystal Asia», постраждали шестеро членів екіпажу [7]. За підрахунками Politico та журналістської групи Source Material судна «тіньового флоту» за три останні роки спричинили утворення не менше дев'яти величезних нафтових плям [8]. Як виявлено, більшість танкерів були побудовані більше двадцяти років тому. За міжнародними правилами термін служби танкера не повинен перевищувати двох десятків років. Далі він підлягає утилізації, яка обходиться достатньо дорого. Тому власники застарілих танкерів задешево продають їх. Середній вік танкерів, які перевозили нафту, у 2021 році становив 8,9 років, у 2024 – їх вік збільшився. За рахунок таких старих суден потужність «тіньового флоту» нафтових танкерів за цей період зросла майже на 70%. Застарілі танкери цього флоту і недостатня підготовка екіпажів, створюють загрозу для безпеки судноплавства всього світу, але особливо реальна ця загроза для прибережних країн Чорного моря. Кілька великих аварій танкерів відбулось у Чорному морі та Керченській протоці з 2019 до 2025. Так, 21.01.2019 виникла пожежа в Керченській протоці на борту танкерів «Кенді» та «Маестро», які перевозили скраплений газ. При переливанні цього газу з одного судна на інше стався вибух, після чого почалася пожежа, яка тривала до середини березня 2019 [9]. 15.12.2024 у Керченській протоці під час шторму затонули «Волгонефть 212» і «Волгонефть 239». В танках цих суден разом містилося 9 тисяч тонн мазуту. Обійшлося без загорання, але витекли і спливли на поверхню тисячі тонн мазуту. Отруйні в'язкі плями почали стрімко поширюватися Чорним морем, викликаючи екологічну катастрофу на узбережжі Краснодарського краю та у Чорному морі взагалі. На початку січня 2025 ці плями були виявлені біля Севастополя, а 12 січня

досягли Азовського моря. Шкідлива в'язка речовина місяцями трималась на поверхні і Азовського і Чорного морів. Навіть на узбережжі Одещини, яка знаходиться за сотні міль від Керченської протоки, через півроку (04.06.2025) були виявлені значні плями цього мазуту. Такий витік мазуту, за даними науковців, є найбільшим за всю історію Чорного моря [10]. Отже, Україна, Туреччина, Грузія і інші держави Причорномор'я постійно ризикують появою біля своїх берегів великих палаючих плям. В разі виникнення таких пожеж біля своїх берегів, боротися з ними доведеться співробітникам ДСНС України. Отже, необхідно мати запас ефективних засобів, спеціально призначених для гасіння пожеж горючих рідин на поверхнях водоймищ.

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується стаття. Для зниження шкоди від виливів нафтопродуктів на поверхню водойм застосовують два способи. Невеликі об'єми розлитих вуглеводнів можна зібрати сорбцією їх розсипаними на поверхню гранульованими адсорбентами з наступним збором цих адсорбентів сітками і подальшим вивільненням з них вуглеводнів відгонкою з водяною парою. При масштабних виливах – збирають горючу рідину разом з верхніми шарами води. Сепарація емульсії дозволяє врятувати частину розлитої рідини і, в першому наближенні, очистити від її залишків воду. Але реалізація обох методів неможлива, коли поверхня палає. Перш, ніж розсипати сорбент, або збирати емульсію, необхідно загасити пожежу. Проте спеціальних засобів гасіння пожеж горючих рідин на поверхні водойми не розроблено. Засоби, існуючі на сьогоднішній день, в цьому випадку або взагалі неможливо використовувати, або вони – малоефективні та шкідливі для довкілля. Вуглеводні легші за воду, тож при використанні води, вона швидко опиняється під шаром нафти або продуктів її переробки, і лише сприяє розтіканню палаючої рідини та збільшенню площі пожежі. Інертні гази флегматизують горючу суміш тільки при значній концентрації їх в зоні горіння, що на відкритих просторах створити практично неможливо. Найбільш ефективними засобами гасіння пожеж вважаються вогнегасні речовини, які діють за фізико-хімічним механізмом інгібування, тобто придушують горіння дезактивацією активних частинок – вільних радикалів. За таким механізмом пожежу гасять хладони і вогнегасні порошкові композиції. Але, як і у випадку з інертними газами, створити в зоні горіння на відкритому просторі потрібну концентрацію хладону нереально. До того ж ці речовини небезпечні у поводженні при застосуванні, шкідливі для довкілля і руйнують озоновий шар Землі. Гіпотетично, можна будо б застосувати звичайні вогнегасні порошки. Але всі порошки мають питому густину, значно більшу і за густину води, і за густину нафти та нафтопродуктів. При нанесенні на поверхню водойми, вкриту цими вуглеводнями, вони швидко занурюються під шар горючої рідини, розчиняються у воді і залишають зону горіння. Для гасіння пожеж розлитої нафти на морі в більшості випадків використовують повітряно-механічні піни, що має суттєві недоліки. Потрапивши на поверхню, піна довго не тримається, інтенсивні теплові потоки швидко руйнують її, вимагаючи постійної подачі свіжих порцій. Крім того, більшість сучасних піноутворювачів – речовини синтетичні. Потрапляючи до водойми, вони отруюють воду, викликаючи масову загибель фауни та флори. Застосування піни веде також до значних труднощів при реалізації способу сепарації суміші вуглеводню з верхнім шаром води. Піна викликає утворення стійкої емульсії нафти з морською водою. Зруйнувати таку емульсію, щоб відокремити нафту, яка ще не згоріла, і очистити від її залишків воду – дуже складно. Більш придатними способами гасіння горючих рідин ізолюючими засобами видаються способи, в основі яких – застосування гранульованого піноскла, змоченого водним розчином рідкого скла [11], і бінарні системи на основі того ж

гранульованого піноскла та гранульованих перліту або вермікуліту [12]. Для гасіння пожеж рідин в резервуарах ці системи є оптимальними. Вірогідно, з екологічної точки зору вони теж менш шкідливі ніж піни. Але плівка, яку ці системи утворюють, навряд чи буде зберігати свою цілісність під дією морських хвиль. А саме створення достатньо щільного шару значної товщини – сенс усіх ізолюючих засобів. Інакше тимчасово неприкриті дільниці будуть центром повторного спалахування там, де горіння було ліквідовано, а плівка піни вже розірвана. Створення щільного шару не є обов'язковим при використанні засобів, які являють собою високопористу тирсу деревини з вогнегасними солями, іммобілізованими на внутрішній поверхні пор [13-14]. При цьому оптимальними виявилися тирса сосни та вільхи. Незначна насипна маса (0,3-0,6 г/см^3) сприяє тому, що засіб завжди плаває на поверхні рідини. Під дією теплоти пожежі тирса, просочена вогнегасною сіллю, не горить, а піролізується. Розкладання низькомолекулярних компонентів деревини починається вже при температурі 150–270°C. При температурі 270–450°C проходить термоліз основних її компонентів: целюлози, геміцелюлози та лігніну, які в основному переходять в леткі продукти. Карбонізація з формуванням твердого залишку закінчується при температурі 450–600°C. На початкових стадіях виділяється суміш несконденсованих газів (H_2, CO, CO_2, CH_4 та ін.) і рідких продуктів (tar). Ці рідини далі теж розкладаються до газів. При температурі 500–600°C лишаються тільки гази, і тверда фракція (char) — деревне вугілля із збільшеними порами та декілька відсотків мінералізованих речовин. При горінні нафти середня температура полум'я досягає 900–1100°C. Отже, після внесення в зону горіння деревини, вона швидко перетворюється на газову фазу і твердий високопористий залишок. Що стосується солей амонію, то діамонійфосфат при нагріванні до температури 155°C одночасно з плавленням розкладається на аміак та амонійфосфат; останній при температурі 250°C розкладається на аміак, воду та метафосфатну кислоту:

$$NH_4H_2PO_4 \rightarrow HPO_3 + NH_3 + H_2O. \quad (1)$$

В свою чергу метафосфатна кислота при температурі 300°C перетворюється в декілька полімерних фосфатних кислот, які володіють вогнегасними властивостями. Таким чином, при введенні в зону горіння нафти, температура в якій набагато вища, навіть за температуру кінцевої стадії піролізу деревини, тирса швидко перетворюється у високопористий кокс, вивільнюючи вогнегасні компоненти. І вогнегасні солі, і продукти їх розпаду потрапляють безпосередньо в зону горіння. Над кожною піролізованою частинкою утворюється хмара тонкорозпиленого інгібітору. Навіть, якщо шар засобу не щільний, в сумі ця хмара повністю перекриває зону горіння. У виробництві засіб нескладний та недорогий. Речовини, з яких він виготовляється, для довкілля нешкідливі. Гасіння полум'я тут відбувається в три етапи. Спочатку тирса повинна піролізуватися, потім вогнегасні солі і продукти їх розпаду повинні десорбуватися із залишків деревини і надалі вступати у взаємодію з активними частинками горіння. Таким чином, перебіг процесу гасіння в цьому випадку визначається трьома факторами: плавучістю засобу, яка забезпечує постійне знаходження його на поверхні рідини, тобто у зоні її горіння; виходом вогнегасних компонентів з пор піролізованого носія (десорбцією) і, власне, здатністю дезактивувати активні частинки горіння. Для визначення напрямків подальшого удосконалення складу і способу виготовлення засобу необхідно дослідити фізико-хімічний механізм впливу кожного з факторів..

Формулювання цілей дослідження. Для вирішення поставленої мети були визначені задачі:

- дослідження умови плавучості тирси, іммобілізованої вогнегасними солями;

- дослідження фізичного процесу десорбції вогнегасних компонентів з піролізованих залишків в умовах, наближених до реальних.

- аналіз топохімічних аспектів взаємодії десорбованих вогнегасних компонентів з активними частинками горіння з гіпотезою, яка полягає в дезактивації активних частинок горіння шляхом взаємодії їх з цілими молекулами інгібітору;

- аналіз отриманих результатів, з гіпотезою про механізм дії та умови застосування засобів на основі тирси деревини, іммобілізованої вогнегасними солям, для гасіння пожеж розливів нафти на поверхні водойм та визначенням напрямків подальших досліджень.

Виклад основного матеріалу дослідження. В якості носія в дослідженнях використовувалася тирса сосни (табл. 1). Всі зразки промивалися дистильованою водою та висушувалися при температурі 80–90°С. Після підготовки вони поділялися на ті, що призначені для «холостих» проб, і ті, що далі іммобілізувалися розчинами амоній- та діамонійфосфатів. Еластичність стінок капілярів деревини дозволяє проводити операції іммобілізації простим стисканням–відпусканням їх у розчинах потрібних солей [13,14]. При цьому тирса вбирає розчин подібно губці. В лабораторних умовах ці операції проводилися в гумових рукавицях, для напівпромислового виробництва запропоновано металеві сітки на держаках [15]. Капіляри «холостих» проб таким же чином заповнювалися водою. І робочі, і холості зразки далі знов висушувалися в сушильній шафі та, для повного видалення вологи, витримувалися протягом 3–4 годин у вакуумному ексикаторі за залишковим тиском в 1–3 мм рт. ст. Таке ретельне висушування проводилося лише задля отримання надійних результатів із вмісту солі при наступних зважуваннях. В напівпромисловому виробництві необхідності в цьому немає. Було підготовлено 8 зразків: 4 – іммобілізованих амонійфосфатом і 4 – діамонійфосфатом. Далі досліджувалися пористість та плавучість і втрата маси при нагріві.

Залежність плавучості засобу від вмісту адсорбованої вогнегасної солі визначалася за допомогою простого приладу, який дозволяє проводити експрес-тести об’єму порожнин високопористих матеріалів, що мають низьку насипну густину, і складається з вимірювального циліндру і штоку з сіткою [16]. Спочатку визначалася пористість. Кожна частинка тирси сосни складається з власне деревини і порожнин, які заповнює повітря. Питома густина матеріалу сосни (суми геміцелюлози, целюлози, лігнінів і ін.) в середньому складає 1,5 г/см^3, питома густина амонійфосфату – 1,8 г/см^3, діамонійфосфату – 1,6 г/см^3. Об’єм, який займають порожнини у «холостому» зразку можна визначити, віднявши від загального об’єму зразка його масу, поділену на 1,5. При визначенні об’єму порожнин в іммобілізованих зразках від цієї цифри треба відняти ще масу відповідної солі, поділену на її густину. В циліндрі з водою, штоком і сіткою замірявся об’єм. Під сітку вносилася і придавлювалася нею зважена кількість засобу. Замірявся новий об’єм і обчислювалася пористість. Результати наведено в табл. 1.

Після цього шток приладу з сіткою виймався і на тих самих зразках в тому ж циліндрі визначалася плавучість. Вміст перемішувався і замірявся об’єм верхнього шару. Перемішування і замір повторювалися через певні проміжки часу протягом 48 годин. Результати наведено в табл. 2.

Однією з основних стадій впливу засобу на пожежу є стадія піролізу деревини і десорбції вогнегасної солі та продуктів її розкладу з пор піролізованого носія. Очевидно, що, разом з газоподібними продуктами піролізу деревини, першими пористий носій залишають леткі аміак та пари води. Кінцевий фосфоровмісний продукт розкладу обох використаних вогнегасних солей є сумішшю полімерних фосфорних кислот, які власне і інгібують вільнорадикальні процеси. Піроліз деревини і десорбцію з неї вогнегасних

компонентів вивчали за втратою маси холостих і іммобілізованих зразків протягом 10 хвилин послідовно при температурі 400 та, 600°С. Зразки у фарфоровій випарній чашці зважувалися і поміщалися всередину установки, розташованої у витяжній шафі і нагрітої до потрібної температури. Для попередження горіння (забезпечення саме піролізу) установка продувалася азотом. Через 10 хвилин витримки чашка виймалася, охолоджувалася до кімнатної температури, зважувалася і поміщалися в установку, нагріту до наступної визначеної температури. Після перерахунку на 1 г тирси по різниці втрати маси визначався вихід фосфатних солей і продуктів їх розпаду Δm. Очевидно, що леткі аміак та пари води першими залишають пористий носій. Кількість саме фосфоровмісних сполук, що виходять з 1 г тирси $dm_ф$ визначається з виразу $dm_ф = \Delta m\ (1- k)$, де k – вміст аміаку та парів води в продуктах розкладу фосфатної солі. Для амонійфосфату він дорівнює 0,304, для діамонійфосфату 0,394. Результати дослідження наведено в табл. 3-5.

Горіння розглядається як ланцюговий вільнорадикальний процес, у якому ключову роль відіграють активні частинки – радикали. Інгібування горіння полягає у зниженні їх концентрації або реакційної здатності. Отже, те, що інгібітор припиняє горіння, дезактивуючи саме активні частинки, - заперечень не викликає. Але погляди на топохімію цього процесу розходяться. В роботі проведено оцінку існуючих поглядів і висунуто пояснення, яке, на думку авторів, логічніше відображає глибинний механізм інгібування горіння.

Пористість і плавучість.

З табл. 1-2, у випадку обох солей пористість зразків іммобілізованої тирси із збільшенням ступеню іммобілізації закономірно зменшується. Те саме стосується терміну знаходження засобу на поверхні води, тобто його плавучості (табл. 2), яка із збільшенням питомої густини іммобілізованої тирси теж знижуються. Насипна щільність сосни складає 65-105 кг/м^3. При сорбції вогнегасної солі ця щільність збільшується і за рахунок зменшення проміжків між частинками, і, головне, за рахунок збільшення питомої густини. Поверхневий натяг води заважає їй проникнути у вузькі пори деревини – капіляри, але сіль в порах поступово все-таки втягує вологу, що викликає витіснення повітря та збільшення і питомої густини і насипної маси.

Таблиця 1 – Залишкова пористість досліджених зразків (А-амонійфосфат, ДА-діамонійфосфат)

№ з/п	Сіль, г/г сосни	Маса, г			Об'єм, см^3				Пористість, см^3/г
		Зразка	Деревини	Солі	Зразка	Деревини	Солі	Пор	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Хол.	-	22,61	22,61	-	50,32	15,07	-	35,25	1,56
1	А 0,28	2,90	2,27	0,63	5,04	1,51	0,35	3,18	1,10
2	А 0,42	4,72	3,32	1,40	7,40	2,21	0,78	4,41	0,93
3	А 0,56	3,89	2,49	1,40	5,66	1,66	0,78	3,22	0,83
4	А 0,64	6,91	4,21	2,70	9,41	2,81	1,5	5,10	0,74
5	ДА 0,34	4,85	3,62	1,23	8,08	2,41	0,77	4,90	1,01
6	ДА 0,48	7,42	5,01	2,41	11,17	3,34	1,51	6,32	0,85
7	ДА 0,61	5,17	3,21	1,96	7,16	2,14	1,23	3,79	0,73
8	ДА 0,79	9,89	5,53	4,36	12,36	3,68	2,73	5,95	0,60

Таблиця 2 – Питома густина і плавучість досліджених зразків(А-амонійфосфат, ДА-діамоніфосфат)

№ з/п	Сіль, г/г сосни	Маса зразка, г	Об'єм зразка, $см^3$	Питома густина, $г/см^3$	Кількість осаду (%) (витримка, год.)			
					0	8	24	48
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Хол.	-	22,61	50,32	-	0	0	0	0
1	А 0,28	2,90	5,04	0,449	0	1,0	19,0	53,1
2	А 0,42	4,72	7,40	0,638	0	2,2	27,8	64,4
3	А 0,56	3,89	5,66	0,687	0	3,6	33,7	73,2
4	А 0,64	6,91	9,41	0,734	0	4,7	42,6	85,2
5	ДА 0,34	4,85	8,08	0,600	0	2,0	31,7	64,9
6	ДА 0,48	7,42	11,17	0,664	0	3,4	34,5	70,3
7	ДА 0,61	5,17	7,16	0,722	0	4,4	41,2	76,7
8	ДА 0,79	9,89	12,36	0,800	0	5,6	52,7	89,9

Зрозуміло, що 8 годин плавучості для гасіння переважної більшості пожеж на морі цілком достатньо, але деякі з таких пожеж продовжуються тижнями. Крім того, солі здатні натягувати вологу і при зберіганні. Тому подальшим напрямком вдосконалення засобу повинні бути дослідження, спрямовані на захист капілярів іммобілізованої деревини від проникнення води і її парів.

Піроліз і десорбція. З наведених нижче таблиць (3-5), основна кількість фосфатних солей (77–85%) десорбується і розкладається при температурі 400°С. Залишки цих солей майже повністю видаляються до температурі 600°С. До температури 800°С закінчується і піроліз сосни, залишається лише високопористе деревне вугілля. Отже, при внесенні засобу в зону горіння нафти і продуктів її переробки, вогнегасні компоненти використовуються практично повністю.

Таблиця 3 – Втрата маси тирсою сосни при нагріві протягом 10 хвилин

№ з/п	Маса, г	Втрата маси (г) при температурі, °С					
		400		600		800	
		Всього	На 1 г сосни	Всього	На 1 г сосни	Всього	На 1 г сосни
1	10,22	6,83	0,67	7,98	0,78	8,48	0,83
2	12,61	8,10	0,64	5,91	0,73	10,21	0,81
3	8.31	5,64	0,68	4,46	0,79	0,81	0,85
4	Середня		0,66		0,77	4,79	0,83

Таблиця 4 – Втрата маси іммобілізованими зразками при нагріві протягом 10 хвилин за температури 400°С

№ з/п	Сіль, г/г сосни	Маса, г			Втрата маси, г				Вихід фосфоровмісних, г/г сосни, $dm_ф$
		зразка	сосни	солі	Всього			Солі (г на 1 г сосни) Δm	
					зразка	сосни	солі		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	А 0,28	4,42	3,45	0,97	3,08	2,28	0,80	0,23	0,16
2	А 0,42	6,74	4,75	1,99	4,79	3,14	1,65	0,35	0,24
3	А 0,56	5,63	3,61	2,02	4,06	2,38	1,68	0,44	0,31
4	А 0,64	8,47	5,16	3,31	6,31	3,70	2,61	0.51	0,35
5	ДА 0,34	9,36	6,99	2,37	6,58	4,61	1,97	0,28	0,17
6	ДА 0,48	5,91	3,99	1,92	4,24	2,63	1,61	0,40	0,24
7	ДА 0,61	8,79	5,46	3,33	6,46	3,60	2,86	0,52	0,32
8	ДА 0,79	10,18	5,69	4,49	7,22	3,76	3,46	0,61	0,37

Таблиця 5 – Втрата маси іммобілізованими зразками при нагріві протягом 10 хвилин за температури 600°С

№ з/п	Сіль, г/г сосни	Маса, г			Втрата маси, г				Вихід фосфоровмісних, г/г сосни, dmф
		зразка	сосни	солі	Всього			Солі (г) на 1 г сосни, Δm	
					зразка	сосни	солі		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	А 0,28	4,42	3,45	0,97	3,61	2,66	0,95	0,28	0,19
2	А 0,42	6,74	4,75	1,99	5,61	3,66	1,95	0,41	0,29
3	А 0,56	5,63	3,61	2,02	4,76	2,78	1,96	0,54	0,38
4	А 0,64	8,47	5,16	3,31	7,15	3,97	3,18	0,62	0,43
5	ДА 0,34	9,36	6,99	2,37	7,63	5,38	2,25	0,32	0,19
6	ДА 0,48	5,91	3,99	1,92	4,98	3,07	1,91	0,48	0,29
7	ДА 0,61	8,79	5,46	3,33	7,43	4,20	3,23	0,59	0,36
8	ДА 0,79	10,18	5,69	4,49	8,69	4,38	4,31	0,76	0,46

Топохімія інгібування горіння вогнегасними порошками. Питання хімічних і фізичних процесів, які лежать в основі інгібування горіння, задовільного пояснення на сьогодні не має. За однією з існуючих теорій, активні частинки горіння адсорбуються поверхнею інгібітору і реагують між собою, спарюючи вільні електрони і обриваючи ланцюг. Але, по-перше, горіння за механізмом інгібування припиняють не лише тверді інгібітори, а і рідкі та газоподібні. По-друге, виключно висока селективність поверхні інгібітору саме до вільних радикалів, концентрація яких одна-дві частинки серед мільярдів молекул горючої речовини, оксигену, азоту і продуктів горіння, - мало вірогідна. За іншою теорією, інгібітор сам розкладається в зоні горіння за гомолітичним механізмом, теж утворюючи вільні радикали. Утворені радикали реагують з активними частинками горіння, ліквідуючи вільну валентність, і свою, і активної частинки горіння. Але, знов-таки, концентрація активних частинок в зоні горіння зникаючи мала. Кожної миті їх утворюється дуже мало, одна-дві на мільярди цілих молекул. Гомолітичний розклад інгібітору теж проходить дуже незначною мірою і концентрація утворених ним радикалів, не більша за концентрацію активних частинок горіння. Вірогідність зустрічі саме цих двох частинок, розподілених в мільярді цілих молекул, дуже мала. Більш логічним видається пояснення, яке панує в суміжній галузі, хімії високомолекулярних сполук. Вільнорадикальна полімеризація теж розвивається за ланцюговим механізмом, обумовленим структурами з вільною валентністю. Для сповільнення або попередження полімеризації в розчин вводять речовини, атоми молекул яких мають на зовнішніх орбіталях велику кількість електронів (гідрохінони і ін). В розчинах ніяка адсорбція місця не має. Процеси полімеризації часто проводять «на холоду» (за кімнатної температури), що виключає гомоліз молекул інгібітору. Вважається, що до ланцюга, який росте, приєднується ціла молекула інгібітору. Цих молекул в системі значна кількість (декілька відсотків від об'єму), і зустріч ланцюга з ними має дуже високу вірогідність. В результаті, вільна валентність ланцюга не пропадає, його неспарений електрон парується з електроном молекули інгібітору, розбиваючи одну з пар в цій молекулі. Ланцюг тепер і далі являє собою вільний радикал, але на його кінці розташована структура з великою кількістю електронних пар на зовнішніх орбітах атомів. Вільний електрон в таких структурах має можливість мігрувати всередині молекули (в термінах теорії резонансу він «делокалізується»). Такий радикал існує у вільному вигляді не мільйонні, а десяті частки секунди, а то й цілі секунди. Відомі навіть випадки, коли дослідники отримували радикали, що існували у вільному вигляді декілька годин. Можна припустити, що гальмування

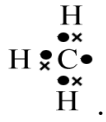
процесів горіння відбувається аналогічно, тобто взаємодією активних частинок горіння саме з цілими молекулами інгібітору. Останніх в зоні горіння кожної миті не одна-дві на мільярд інших молекул, а 2-3%. При взаємодії активна частинка горіння відриває від молекули інгібітору атом чи групу атомів, або приєднується до цієї молекули, утворюючи комплекс. В першому випадку неспарений електрон з'являється в залишку молекули інгібітору:

$$H^{\bullet} + HOPO_2 \rightarrow H_2O + {}^{\bullet}PO_2,$$
$$CH_3OO^{\bullet} + HOPO_2 \rightarrow CH_3OOH + {}^{\bullet}OPO_2. \quad (2)$$

В другому – вільна валентність переходить в утворений комплекс:

$$H^{\bullet} + HOPO_2 \rightarrow H_2OPO_2^{\bullet},$$
$$CH_3OO^{\bullet} + HOPO_2 \rightarrow {}^{\bullet}CH_3OOHOPO_2. \quad (3)$$

І залишок молекули інгібітору, і новий комплекс, не дивлячись на вільну валентність, мають активність значно нижчу, ніж частинки горіння. Різниця полягає в кількості електронних пар на зовнішніх орбітах атомів. У вільному радикалі, утвореному з гідрогену $H^{\bullet}$, електрон взагалі тільки один; коли горять метан або його аналоги, на зовнішніх орбіталях кінцевих атомів максимум 7 електронів:



(4)

На відміну від цих частинок, і в залишку молекули інгібітору і в утвореному комплексі вільний електрон має для делокалізації значно кращі умови. Наприклад, в молекулах солей фосфатної кислоти знаходяться 15 електронів на орбіталях трьох енергетичних рівнів, в молекулах поліфосфатних кислот вдвічі-втричі більше. Чим більша кількість електронів на зовнішніх орбіталях, тим кращі умови для делокалізації має вільний електрон, утворюючи тимчасові пари всередині цього радикалу. І тим меншу схильність приймати участь в реакціях за межами такого радикалу демонструє вільний електрон. Такий радикал може існувати у вільному вигляді десяті частки секунди і більше. За цей час система встигає охолодитися, швидкість реакції горіння зменшується і, врешті-решт, падає до 0.

Висновки та напрями подальших досліджень.

1. Дослідження умов плавучості показало, що засіб на основі тирси сосни зберігає здатність триматися на поверхні води при вмісті фосфатних солей до 0,7–0,8 г на 1 г тирси. Встановлено, що протягом перших 8 годин у осад випадає не більше 5% матеріалу, проте за 48 годин цей показник зростає до 50–85% залежно від концентрації солі, що вказує на необхідність подальшої гідрофобізації пор для тривалого використання.

2. Процес виходу діючих речовин з піролізованого носія відбувається ефективно в умовах пожежі. Основна частина фосфоровмісних компонентів (77–85%) виділяється вже при температурі 400°C, а при підвищенні температури до 600–800°C (що нижче за температуру полум'я нафти) вони використовуються практично повністю.

3. Запропоновано пояснення топохімії процесу — гасіння відбувається не через просту адсорбцію, а шляхом взаємодії активних радикалів полум'я з цілими молекулами фосфатних сполук. Утворені при цьому комплекси мають делокалізований вільний електрон, що різко знижує їхню реакційну здатність і веде до обриву ланцюгових реакцій горіння.

4. Проаналізовані результати підтверджують, що використання високопористої тирси з іммобілізованими солями є екологічно безпечною та ефективною альтернативою традиційним пінам і порошкам для гасіння розливів нафти на воді. Подальші дослідження мають бути спрямовані на підвищення тривалої плавучості засобу шляхом захисту капілярів деревини від проникнення вологи.

Конфлікт інтересів: Нуянзін О. М. є членом редакційної колегії журналу «Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека», але не брав жодної участі в процесі рецензування цієї статті, обговоренні чи прийнятті рішення щодо її публікації. Процедура розгляду рукопису повністю забезпечувалася незалежними членами редколегії та зовнішніми рецензентами.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Mitigating marine oil spills: A review of spill behavior, response technologies, and emerging strategies / J. Liu et al. *Marine Pollution Bulletin*. 2026. Vol. 224. 119178. DOI: https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2025.119178.
2. Заблоцький В. Морські катастрофи. Неісторичний контекст. *Тиждень*. URL: https://tyzhden.ua/morski-katastrofy-neistorychnyj-kontekst (дата звернення: 31.07.2025).
3. У Червоному морі після атаки хуситів загорівся нафтовий танкер. *Слово і діло*. URL: https://www.slovoidilo.ua/2024/01/27/novyna/svit/chervonomu-mori-pislya-ataky-xusytiv-zahorivsya-naftovyj-tanker (дата звернення: 31.07.2025).
4. Капустянська І. Внаслідок зіткнення нафтових танкерів біля Сінгапуру загинули понад 60 членів екіпажу. *LB.ua*. URL: https://lb.ua/world/2024/07/19/625077_vnaslidok_zitknennya_naftovih.html (дата звернення: 31.07.2025).
5. Британія: у Північному морі зіткнулися танкер та контейнеровоз. *УНІАН*. URL: https://www.unian.ua/world/britaniya-u-pivnichnomu-mori-zitknulisya-tanker-ta-kon-teynerovoz-12941118.html (дата звернення: 31.07.2025).
6. Зіткнення танкерів біля Ормузької протоки: загорілося судно, яке під санкціями України. *Король Данило*. URL: https://www.koroldanylo.com.ua/news/zitknennia_tankeriv_bilia_ormuzkoyi_protoki_zagorilosia_sudno_iake_pid_sankciiami_u krayini_19575 (дата звернення: 31.07.2025).
7. Біля берегів Південної Кореї горіло російське судно, є постраждалі. *Укрінформ*. URL: https://www.ukrinform.ua/rubric-world/3975033-bila-beregiv-pivdennoi-korei-zagorilosa-rosijske-sudno-e-postrazdali.html (дата звернення: 31.07.2025).
8. Кравченко Г. Російський «тіньовий флот» залишає розливи нафти по всьому світу. *Укрінформ*. URL: https://www.ukrinform.ua/rubric-world/3917116-rosijskij-tinovij-flot-zalisae-rozlivi-nafti-po-vsomu-svitu-politico.html (дата звернення: 31.07.2025).
9. Пожежа в Чорному морі: палаючі судна небезпечно накренилися. *Кореспондент*. URL: https://ua.korrespondent.net/ukraine/4056409-pozhezha-v-chornomu-mori-palauichi-sudna-nebezpechno-nakrenylysia (дата звернення: 31.07.2025).
10. Танкери-смертники у Керченській протоці: рф продовжує використовувати судна серії «Волгонефть» для військових поставок палива у Крим. *Крим.Реалії*. URL: https://ua.krymr.com/a/tankery-smertnyky-kerchenska-protoka-rf-sudna-serii-volhoneft-krym-palyvo/33256010.html (дата звернення: 31.07.2025).
11. Спосіб гасіння горючих та легкозаймистих рідин бінарною системою на основі гранульованого піноскла : пат. на корисну модель 139094 Україна. № u 2019 06282 ; заявл. 06.06.2019 ; опубл. 26.12.2019, Бюл. № 24.
12. Спосіб гасіння резервуарів з горючими та легкозаймистими рідинами : пат. на корисну модель 123563 Україна. № u 2017 08465 ; заявл. 17.08.2017 ; опубл. 26.02.2018, Бюл. № 4.
13. Спосіб виготовлення вогнегасного засобу : пат. на корисну модель 136531 Україна. № u 2019 01844 ; заявл. 25.02.2019 ; опубл. 27.08.2019, Бюл. № 16.
14. Вогнегасний засіб : пат. на корисну модель 136533 Україна. № u 2019 01847 ; заявл. 25.02.2019 ; опубл. 27.08.2019, Бюл. № 16.
15. Техніко-економічне обґрунтування організації виготовлення засобів для гасіння пожеж горючих рідин на основі вогнегасних солей, іммобілізованих пористим носієм / М. А. Куценко та ін. *Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація* : зб. наук. пр. ЧІПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗ України. 2019. Т. 3, № 1. С. 42–50.
16. Пристрій для експрес визначення порожнистості подрібнених дрібнопористих матеріалів з низькою насипною масою : заявка на винахід a 2020 01522 Україна / Г. І. Єлагін та ін. ; зареєстр. 11.05.2022.

REFERENCES

1. Liu, J., Tao, L., Zhu, D., Zhang, S., & Wang, J. (2026). Mitigating marine oil spills: A review of spill behavior, response technologies, and emerging strategies. *Marine Pollution Bulletin, 224*, 119178. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2025.119178.
2. Zablotskiy, V. (2019). *Morsky katastrofy. Neistorychnyi kontekst*. Defense Express. https://tyzhden.ua/morski-katastrofy-neistorychnyj-kontekst.
3. Slovo i Dilo. (2024, January 27). *U Chervonomu mori pislia ataky khusytiv zahorivsia naftovyi tanker*. https://www.slovoidilo.ua/2024/01/27/.
4. Kapustianska, I. (2024, July 19). *Vnaslidok zitknennia naftovykh tankeriv bilia Singapuru zahynuly ponad 60 chleniv ekipazhu – Reuters*. *LB.ua*. https://lb.ua/world/2024/07/19/625077.html.
5. UNIAN. (n.d.). *Brytaniia: U Pivnichnomu mori zitknulysia tanker ta konteinerovoz*. https://www.unian.ua/world/britaniya-u-pivnichnomu-mori-zitknulisya-tanker-ta-konteynerovoz-12941118.html.
6. Bloomberg. (2025, June 17). *Zitknennia tankeriv bilia Ormuzkoi protoky: Zahorilosia sudno, yake pid sanktsiiamy Ukrainy*. https://www.koroldanylo.com.ua/news/zitknennia tankeriv bilia ormuzkoyi protoki zagorilosia sudno iake pid sankciiami u krayini_19575.
7. Ukrinform. (n.d.). *Bilia berehiv Pivdennoi Korei zahorilosia rosiiske sudno, ye postrazhdali*. https://www.ukrinform.ua/rubric-world/3975033.
8. Kravchenko, G. (n.d.). *Rosiiskyi tinovyi flot zalyshaie rozlyvy nafty po vsomu svitu – Politico*. *Ukrinform*. https://www.ukrinform.ua/rubric-world/3917116.
9. Korrespondent. (2019, January 22). *Pozhezha v Chornomu mori: Palaiuchi sudna nebezpechno nakrenylysia*. https://ua.korrespondent.net/ukraine/4056409.

10. Krym.Realii. (2024, December 28). *Tankery-smertnyky u Kerchenskii prototsi: RF prodovzhuie vykorystovuvaty sudna serii Volhoneft dlia viiskovykh postavok palyva u Krym*. https://ua.krymr.com/a/33256010.html.
11. *Sposib hasinnia horiuchykh ta lehkozaymystykh ridyn binarnoiu systemoiu na osnovi hranuliovanoho pinoskla*. Patent Ukrainy No. 139094 (2019). Published December 26, 2019.
12. *Sposib hasinnia rezervuariv z horiuchymy ta lehkozaymystymy ridynamy*. Patent Ukrainy No. 123563 (2018). Published February 26, 2018.
13. *Sposib vyrobnytstva vohnehasnoho zasobu*. Patent Ukrainy No. 136531 (2019). Published August 27, 2019.
14. *Vohnehasnyi zasib*. Patent Ukrainy No. 136533 (2019). Published August 27, 2019.
15. Kutsenko, M. A., Yelahin, H. I., Alekseieva, O. S., Yushchuk, V., Nakonechnyi, V. V., & Zaika, P. I. (2019). Tekhniko-ekonomichne obgruntuvannia orhanizatsii vyhotovlennia zasobiv dlia hasinnia pozhezh horiuchykh ridyn na osnovi vohnehasnykh solei, immobilizovanykh porystym nosiiem. *Nadzvychaini sytuatsii: Poperedzhennia ta likvidatsiia, 3*(1), 42–50.
16. *Sposib vyznachennia porystosti podribnenykh dribnoporystykh materialiv*. Zaiavka na vynakhid Ukrainy No. a202201522. Registered May 11, 2022.

PHYSICOCHEMICAL MECHANISM OF EXTINGUISHING FIRES ON THE SURFACE OF WATER BODIES USING AGENTS BASED ON HIGHLY POROUS WOOD SAWDUST

M. Kutsenko, G. Yelagin, O. Nuianzin, A. Alyeksyeyev, N. Havrylenko, D. Kryshtal

National University of Civil Protection of Ukraine, Ukraine

KEYWORDS:

fire suppression, crude oil, flammable liquid, maritime transportation, fire-extinguishing agents, immobilization, buoyancy, pyrolysis, inhibition.

ABSTRACT

The article investigates the physicochemical mechanism of extinguishing oil and petroleum product spill fires on water surfaces using agents based on highly porous wood sawdust immobilized with ammonium and diammonium phosphates. The relevance of the topic is driven by the increasing frequency of tanker accidents and the risk of large-scale fires in marine areas, where traditional extinguishing methods are often ineffective or environmentally hazardous. The object of the study is the process of suppressing flammable liquids on the water surface using immobilized pine sawdust. The aim of the work was to identify the primary factors determining the agent's effectiveness and to clarify the combustion inhibition mechanism. The study examines the material's porosity and buoyancy relative to salt content, as well as the processes of carrier pyrolysis and desorption of fire-extinguishing components at temperatures of 400–600°C. It was established that buoyancy is maintained at salt concentrations up to 0.7–0.8 g per 1 g of sawdust, ensuring the agent remains within the combustion zone. The results show that 77–85% of phosphorus-containing components are released at 400°C, and are utilized almost completely at 600–800°C. An explanation of the extinguishing mechanism is proposed, consisting of the interaction between active flame radicals and phosphate compound molecules, leading to the formation of less reactive complexes. The scientific novelty lies in providing theoretical evidence for this topochemical mechanism of combustion inhibition by phosphate salts and a comprehensive justification of how buoyancy, desorption, and the inhibition of free-radical chain reactions affect the agent's efficiency. The findings define directions for further material improvement, specifically enhancing its long-term buoyancy.