

М.Ф. Юрим, к.т.н., доцент, А.В. Сибірний, к.б.н., доцент, І.І. М'якуш, к.с.-г.н., доцент, К.В. Степова (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)

ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМІЧНОГО І ХІМІЧНОГО ВПЛИВУ ГОРІННЯ ФОСФОРУ І ЙОГО СПОЛУК НА ЖИВІ ОРГАНІЗМИ

У статті наведені теоретичні та експериментальні дослідження особливостей термічного і хімічного впливу горіння фосфору і його сполук на тверді поверхні та на шкіру живих організмів. Досліджено ефективні розчини та пасти для попередження самозаймання фосфору

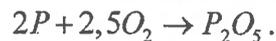
Ключові слова: жовтий фосфор, самозаймання, попередження самозаймання, засоби гасіння.

Фосфор існує в трьох різних модифікаціях: білий (жовтий), червоний, чорний. Отруйним і легкозаймистим є жовтий або білий фосфор. Жовтий фосфор – це м'яка як віск, напівпрозора маса з особливим характерним запахом, який дещо нагадує запах миш'яку чи озону.

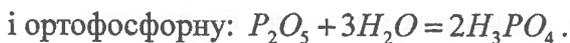
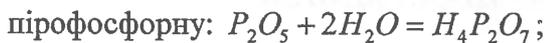
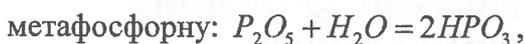
При звичайній температурі фосфор випаровується, окислюючись, причому частина повітря, що контактує з фосфором, перетворюється в озон, який обумовлює особливий запах.

У воді фосфор майже не розчиняється (табл.3), погано розчиняється в спирті, ефірах, краще – у скипидарі, бензолі, жирних маслах і найкраще – у сірковуглеці CS_2 . Жовтий фосфор дуже активна хімічна речовина. На повітрі до моменту самозаймання фосфор димить і плавиться. Самозаймання відбувається при його розігріванні до $+50\text{ }^{\circ}C$ і вище, при чому не обов'язково, щоб температура навколишнього середовища досягала вказаної величини. Швидкість займання жовтого фосфору залежить від цілої низки причин, таких як гігроскопічність матеріалу, на якому знаходиться жовтий фосфор, його агрегатного стану, наявності різних видів механічного впливу – від удару до навіть незначного тертя.

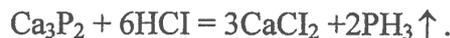
При горінні жовтий фосфор утворює густий жовтуватий дим із їдким запахом, дуже отруйний через утворення фосфорного ангідриду за реакцією:



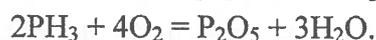
П'ятиокис фосфору сполучаючись із водою, чи вологою повітря, утворює послідовно такі кислоти:



Жовтий фосфор активно взаємодіє з воднем і галоїдами із виділенням значної кількості тепла завдяки екзотермічній реакції. З воднем фосфор утворює газоподібний фосфористий водень, або фосфін, PH_3 . Його можна добути кип'ятінням жовтого фосфору з розчином лугу або дією соляної кислоти на фосфід кальцію Ca_3P_2 :



Фосфін – безбарвний газ з часниковим запахом, дуже отруйний. Одночасно з фосфіном може утворюватись невелика кількість рідкого дифосфіну P_2H_4 , пара якого самозаймається на повітрі. При горінні фосфіну утворюється фосфорний ангідрид і вода:



Жовтий фосфор легко відновлює метали із їх солей, вступаючи в сполуки із міддю, сріблом, золотом, свинцем.

Червоний фосфор є неотруйною, незаймистою речовиною. Одержують його із жовтого шляхом нагрівання до температури 250-260 °С без доступу повітря [2]. Червоний фосфор за своїми властивостями дуже відрізняється від жовтого: він повільно окиснюється на повітрі, не світиться в темряві, загоряється лише при температурі 260 °С, не розчиняється в сірковуглеці і не отруйний. Густина червоного фосфору становить 2000 – 2400 кг/м³. Неоднакове значення густини зумовлене тим, що червоний фосфор складається з кількох форм, які за своєю структурою є полімерними речовинами. Для виготовлення сірників застосовують червоний фосфор; він міститься в масі, яку наносять на сірникову коробку. Головка ж сірника складається з суміші горючих речовин з бертолетовою сіллю КСЮ₃ і сполуками, що каталізують розкладання солі (MnO₂, Fe₂O₃). При сильному нагріванні червоний фосфор, не плавлячись, випаровується (сублімується). При охолодженні пари червоного фосфору утворюють білий (жовтий) фосфор.

Чорний фосфор також одержують із жовтого [2] нагріванням до 200-220 °С під тиском (12-17)·10⁸ Па. Його густина дорівнює 2700 кг/м³. Ця модифікація також є неотруйною і має напівпровідникові властивості. Його використовують для виробництва деяких напівпровідників – фосфіду галію GaP, фосфіду індію InP. До складу інших напівпровідників його вводять у дуже невеликій кількості як необхідну добавку. Крім того, він входить до складу деяких металевих сплавів, наприклад олов'янистих бронз.

Жовтий фосфор отримують із фосфоритів і апатитів [3] шляхом відпалу у електропечах при температурі 1400-1500 °С в присутності кварцу за такою реакцією:



Сполуки фосфору відіграють важливу роль у житті людей, тварин і рослин: входять до складу деяких білків, ферментів, вітамінів.

Відомо, що жовтий фосфор самозаймається на повітрі і потрапляючи на шкіру, особливо на шкіру живота, спричиняє важкі опікові травми у вигляді виразок різних розмірів і форм.

Як показали дослідження [1] проведені на кроликах і морських свинках, наявність шерсті на місці опіку збільшує його інтенсивність і швидкість самозаймання. Інтенсивний рух піддослідних тварин має схожий вплив. Крім того, суміш фосфору із сірковуглецем також прискорює самозаймання.

Проведені дослідження дозволили розробити ряд заходів, які дозволяють зменшити негативні наслідки горіння фосфору. Ці заходи спрямовані та те, щоб:

- максимально скоротити час горіння фосфору;
- попередити повторне самозаймання;
- швидко видалити неспалений фосфор;
- послабити клінічні наслідки опіків.

В літературних джерелах цьому питанню приділяється мало уваги. Тому нами було проведено серію дослідів, результати яких наведені у табл.1 і 2.

Для попередження самозаймання фосфору на невеликих площах поверхні землі чи різних предметів доцільно використовувати пісок або просто звичайний ґрунт. Проте більш ефективним є застосування розчинів різних солей. Результати проведених експериментів наведені в табл.1.

Наведені в табл.1 результати досліджень вказують на перевагу розчинів марганцевокислого калію, азотнокислого срібла і сірчанокислої міді як речовин, розчини яких можуть, якщо не попередити самозаймання жовтого фосфору, то у всякому випадку, відтермінувати час його виникнення.

На час прискорення самозаймання фосфору, крім температури довкілля, великий вплив чинить хімічна взаємодія його з іншими сполуками, особливо галоїдами.

Результати дослідження впливу різних розчинів на час самозаймання жовтого фосфору

Розчини для затримки самозаймання фосфору	Дослід №1		Дослід №2		Дослід №3		Дослід №4		Дослід №5		Дослід №6	
	Час до появи диму, с	Час до самозаймання, с	Час до появи диму, с	Час до самозаймання, с	Час до появи диму, с	Час до самозаймання, с	Час до появи диму, с	Час до самозаймання, с	Час до появи диму, с	Час до самозаймання, с	Час до появи диму, с	Час до самозаймання, с
Вода	1	180	1	-	0	72	2	180	2	300	3	600
1 % розчин соди	3	900	5	1500	1	2400	10	-	3	180	10	420
1 % розчин NaCl	1	1500	7	600	1	600	1	900	5	420	7	240
1 % розчин H ₂ O ₂	5	1620	2	60	6	1020	7	1200	5	-	1	720
1 % розчин K ₂ MnO ₄	10	-	4	3600	5	1800	10	2400	10	540	5	-
1 % розчин AgNO ₃	17	-	10	-	15	-	25	-	45	-	-	-
1 % розчин Cu ₂ SO ₄	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-

З цією метою було проведено серію дослідів, коли горіння фосфору проходить в умовах екзотермічної реакції при його сполученні з металічним йодом. В якості галоїду в усіх дослідях використовувався металічний йод в кількості 0,02 г на 0,25 г маси жовтого фосфору. Час самозаймання фосфору відраховувався з моменту нанесення йоду на фосфор. Результати впливу галоїдів на час самозаймання фосфору для різних розчинів його попередження наведені в табл.2.

Таким чином, результати дослідів показали, що із групи окиснювачів по затримуванні самозаймання жовтого фосфору найкращу дію проявляє 1% розчин марганцевокислого калію, дещо гіршу – сірчаноокисла мідь і азотнокисле срібло.

Необхідно відмітити, що збільшення концентрації розчинів до 5 і 10 % не впливає на збільшення часу до самозаймання жовтого фосфору.

Наведені в табл. 2 дані показують, що навіть в найбільш несприятливих умовах екзотермічної реакції ці розчини значно відтермінують час самозаймання жовтого фосфору, що дає можливість оперативно впливати на процес гасіння фосфору, особливо при евакуації живих організмів із зони ураження.

Таблиця 2

Результати впливу галоїдів на час самозаймання фосфору з використанням різних розчинів його попередження

Розчини для затримки самозай-мання фосфору	К-сть фосфо-ру, г	К-сть йоду, г	Дослід №1	Дослід №2	Дослід №3	Дослід №4	Дослід №5
			Час самозай-мання, с				
Вода	0,25	0,02	4	5	2	1	4
1 % розчин NaCl	0,25	0,02	1	миттєво	3	6	2
1 % розчин H ₂ O ₂	0,25	0,02	3	7	5	12	8
1 % розчин K ₂ MnO ₄	0,25	0,02	36	85	39	37	16
1 % розчин AgNO ₃	0,25	0,02	16	17	12	18	13
1 % розчин Cu ₂ SO ₄	0,25	0,02	31	40	40	26	30

Таку особливість вищенаведених розчинів можна пояснити утворенням на поверхні горіння фосфору нерозчинних у воді оксидів марганцю, міді, срібла, які утворюють захисні оболонки, що не пропускають кисень до джерела горіння. Проте ефективність вищезгаданих розчинів є недостатньою під час гасіння фосфору і його повторного самозаймання на шкірі живих організмів.

Як показав аналіз літературних джерел [1, 2], найкращими засобами гасіння у цьому випадку є паста приготована із оксиду цинку на 1% розчин соди. Така паста не тільки гасить і попереджує самозаймання фосфору на шкірі живих організмів, але й дозволяє легко видалити частинки фосфору, що не згорів, з поверхні ураженої шкіри. Трохи меншим ефектом наділені 1% розчин перманганату калію і 1% розчин соди.

Проте, як свідчать дані наведені в [1, 2, 6], при значних поверхнях ураження шкіри живих організмів їх доцільно помістити у ванну із 1% розчином соди, поступово збільшуючи її температуру до 43-44 °С. Така температура розчину соди розплавляє залишки фосфору на шкірі живих організмів і дозволяє легко їх усувати, що унеможливує повторне самозаймання фосфору і сприяє швидкому заживленню ран-опіків термічного і хімічного походження.

Розчинність жовтого фосфору у воді дуже мала, найбільша у сірковуглеці, що підтверджується експериментальними даними, наведеними у табл.3.

Таблиця 3

Розчинність фосфору у різних розчинниках

Тип розчинника	Кількість розчинника, мл	Кількість розчиненого фосфору, г
Вода	1000	0,0003
Метиловий спирт	1000	0,25
Ефір	1000	0,45
Бензол	1000	1,05
Мигдалеве масло	1000	1,5
Сірковуглець	1000	25

Таким чином, на основі отриманих результатів і аналізу даних наукової літератури можна зробити такі висновки:

- фосфор, який горить, можна погасити будь-якою рідиною, крім води, з якою його оксиди утворюють послідовно мета-, піро- і ортофосфорну кислоти;
- фосфор, який горить, добре гаситься сипучими речовинами (пісок, сода, тальк, цинк);
- самозаймання фосфору (первинне і вторинне після горіння) найкраще затримується розчином марганцевокислого калію, сірчаноокислої міді, азотнокислого срібла;
- гасіння і попередження повторного самозаймання фосфору на шкірі живих організмів найкраще здійснювати цинковою пастою приготованою на 1% розчині соди.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Заславський А.В. Поражение кожи фосфором / А.В.Заславський. – Ростов: РОК., 1980. – 119 с.
2. Гончаров А.И. Справочник по химии / А.И. Гончаров, М.Ю.Корнилов. – К.: Вища школа, 1978. – 308 с.
3. Родионов А.И. Техника защиты окружающей среды / А.И. Родионов, В.Н. Клупшин, Н.С. Торочешников. – М.: Химия, 1989. – 512 с.
4. Бернадинер М.И. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов / М.И. Бернадинер, А.П. Шурыгин. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
5. Краснянский М.Е. Утилизация и рекуперация отходов / М.Е. Краснянский. – К.: КНТ, 2007.- 288 с.
6. Гончарук Є.Г. Загальна гігієна / Є.Г. Гончарук. – К.: Вища школа. 1995. – 550 с.

Н.Ф. Юрым, к.т.н., доцент, А.В. Сибирный, к.б.н., доцент, И.И. Мьякуш, к.с.-х.н., доцент, Е.В. Степовая

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО И ХИМИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ ГОРЕНИЯ ФОСФОРА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ НА ЖИВЫЕ ОРГАНИЗМЫ

В статье приведены теоретические и экспериментальные исследования особенностей термического и химического влияния горения фосфора и его соединений на твёрдые поверхности и на кожу живых организмов. Исследованы эффективные растворы и пасты для предотвращения самовоспламенения фосфора.

Ключевые слова: жёлтый фосфор, самовозгорание, предупреждение самовозгорания, средства гашения.

M.F. Yurym, Candidate of Science (Engineering), Docent, A.V. Sybirnyi, Candidate of Science (Biology), Docent, I.I. M'yakush, Candidate of Science (Agriculture), Docent, K.V. Stepova

PECULIARITIES OF THERMAL AND CHEMICAL INFLUENCE OF PHOSPHORUS COMBUSTION AND ITS COMPOUNDS ON LIVING ORGANISMS

The article deals with the theoretical and experimental investigations of the peculiarities thermal and chemical influence of phosphorus combustion and its compounds on solid surfaces and living organisms. Effective solutions and pastes for prevention of phosphorus self-ignition are investigated.

Keywords: yellow phosphorous, self-ignition, prevention of self-ignition, extinguishing substances

УДК 539.3

І.М. Ольховий, к.т.н., доцент, Б.С. Воробець, к.ф.-м.н., доцент, Г.Й. Боднар, к.т.н., доцент, В.А. Лац (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)

ДОСЛІДЖЕННЯ МІЦНОСТІ ЕЛЕМЕНТІВ РЯТУВАЛЬНОГО ПРИСТРОЮ «ТРИНІГ»

Наведено результати дослідження міцності основних несучих елементів і вузлів рятувального пристрою «Триніг». Обґрунтовано вибір допустимого навантаження на пристрій та подано рекомендації щодо покращення його експлуатаційних параметрів

Ключові слова: міцність, стійкість, напруження, допустиме навантаження, зусилля

Вступ. У Львівському державному університеті безпеки життєдіяльності МНС України розроблена конструкція рятувального пристрою «Триніг», за допомогою якого можна витягувати людей із колодязів або тріщин, що утворились при техногенних катастрофах чи зсувах ґрунту. Пристрій може працювати як в ручному режимі, так і від напруги 12 V. Передбачувана вантажопідйомність 5,0 кН, бажана – до 8,0 кН.

Мета роботи. Перевірити міцність основних елементів конструкцій і вузлів пристрою при передбачуваному і бажаному навантаженні, встановити величину допустимого навантаження та представити висновки і рекомендації щодо покращення конструкції елементів і вузлів пристрою.

Хід дослідження. Розрахункова схема пристрою «Триніг» показана на рис 1, де позначено: 1, 2, 3 – ноги пристрою; 4, 5 – лебідка і канат; 6 – вузол кріплення верхніх кінців ніг разом з підвісним блоком.