

За результатами проведеного обстеження було встановлено розташування зон інтенсивності вогневого впливу в будівлі, визначено характер зміни ушкоджень в залежності від інтенсивності теплового впливу, виконано теплотехнічні розрахунки основних несучих конструкцій, а також відібрані та випробувані зразки арматурної сталі з ребристих плит покриття.

**Висновки.** Розвиток температур в будівлі під час пожежі в часі та за об'ємом значно відрізнявся від режиму "стандартної пожежі" на відповідність якому були запроєктовані несучі конструкції будівлі. При проектуванні та оцінці стану конструкцій після пожежі на промислових будівлях необхідно використовувати натуральні моделі пожеж та реальні сценарії їх розвитку. Характер ушкодження залізобетонних конструкцій визначався інтенсивністю впливу високих температур, вогневою експозицією конструкції, та геометрією перерізу конструкції. Найменші ушкодження отримали "масивні" перерізи колон – незначні ділянки крихкого руйнування бетону глибиною до 1-2 см. Найбільших ушкоджень завдано "тонким" перерізам полицок залізобетонних плит покриття з товщиною 5 см, які повністю зруйнувались внаслідок крихкого руйнування бетону на значних площах.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. EN 1991-1-2 (2002). *Eurocode 1: Actions and Structures, Part 1-2: General Actions-Actions on Structures Exposed to Fire.*
2. Ильин Н.А. *Техническая экспертиза зданий, поврежденных пожаром.* – М.: Стройиздат, 1983.– 197 с.
3. Шналь Т.М., Хоржевський В.І., Павлюк Ю.Е., Пархоменко Р.В. *Технічна діагностика та подальша експлуатація залізобетонних конструкцій після пожежі // Вісник Національного університету "Львівська політехніка": Теорія і практика будівництва. – №441. – Львів: Видавництво Національного університету "Львівська політехніка". – 2002. – С. 184-189.*

УДК 699.887

*З.О.Знак, к.т.н., доцент (Національний університет "Львівська політехніка"),  
В.О.Васійчук, к.т.н., доцент (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

#### УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ КОКСОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ З ОДЕРЖАННЯМ РАДІАЦІЙНО-ЗАХИСНИХ МАТЕРІАЛІВ

Наводяться результати дослідження радіаційно-захисних властивостей різних модифікацій сірки та продуктів, одержаних внаслідок перероблення відходів коксохімічних виробництв та їх окремих компонентів за кислотним методом. Встановлено, що захисні властивості досліджуваних матеріалів визначаються їх складом та особливостями молекулярної будови.

**Вступ і постановка проблеми.** Сучасний стан розвитку виробничих сил в Україні характеризується такою негативною тенденцією як постійне нагромадження відходів виробництв за вкрай незадовільних темпів їх утилізації. Разом з тим, окремі галузі промисловості гостро потребують розвитку своєї матеріально-сировинної бази. Так, на коксохімічних підприємствах накопичено величезні обсяги розчинів натрію тіосульфату, що містять натрію роданід [1]. Хоча ці розчини представляють собою серйозну загрозу екосистемам природних водойм, проблема їх утилізації в достатньому обсязі не вирішена. З

іншого боку, будівельна галузь все більше потребує матеріалів із специфічними радіаційно-захисними властивостями. Це пов'язано з розвитком атомної енергетики [2, 3], з необхідністю створення повного циклу ядерного палива в Україні, втілення новітніх радіаційно-хімічних процесів [4] у технологіях органічного синтезу і композитів, очищення газів, знезараження природних вод. Крім того, надалі відкритим залишається питання про створення нового укриття над зруйнованим енергоблоком на Чорнобильській АЕС.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Проблемі утилізації відпрацьованих тіосульфатних розчинів приділяється все більша увага. Запропоновано ряд напрямків використання цих розчинів [5], зокрема з одержанням стабілізованої полімерної сірки [6]. Полімерна сірка використовується як вулканізатор при виготовленні шин та інших гумово-технічних виробів. Однак практично в усіх випадках необхідне попереднє очищення розчину від натрію роданіду, що ускладнює технологію його утилізації. Проведеними дослідженнями встановлено, що натрію роданід в кислотних середовищах може формувати ксантани, циклічні сполуки, а також полімери; у всіх перелічених сполуках наявний зв'язок S-S.

В останні роки встановлено, що бетони з додатками сірки, зокрема, модифікованої дициклопентадієном, характеризуються високою радіаційною стійкістю [7, 8]. Автори це пояснюють саме наявністю зв'язків S-S і можливістю їх руйнування під дією іонізуючого випромінювання. Тому застосування кополімерної сірки як в'язучого при виготовленні бетонних конструкцій може значно покращити їх радіаційно-захисні властивості. Недоліком запропонованої технології є застосування високотоксичного і легкого дициклопентадієну, що ускладнює виробництво бетонних конструкцій, створює небезпеку для працюючих та довкілля.

**Мета роботи.** Вивчення радіаційної стійкості продуктів кислотної переробки відходів коксохімічних виробництв та розробки технологічних основ утилізації цих відходів з одержанням радіаційно-захисних матеріалів.

#### Експериментальна частина.

Об'єктами досліджень були продукти, одержані внаслідок кислотного розкладу розчину, що містив (г/л) натрію тіосульфат (350...400) і натрію роданід (50...60) (за складом він імітує відходи коксохімії), а також індивідуальних розчинів натрію тіосульфату і натрію роданіду з цими ж концентраціями, які можна отримати внаслідок розділення вихідного розчину. Розклад проводили сильними мінеральними кислотами (хлоридною, сульфатною та нітратною) [9] в термостатованому реакторі з мішалкою об'ємом 200 см<sup>3</sup> в діапазоні температур 293...343 К. Отримані продукти промивали дистильованою водою, висушували до сталої маси при температурі 303...305 К, подрібнювали і просіювали через сито 0,073 мм. Дослідження проводили на установці, зображеній на рис. 1.

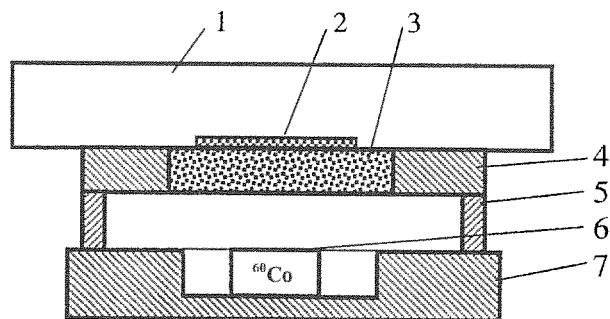


Рис. 1. Установа для дослідження радіаційно-захисних властивостей продуктів кислотного перероблення відходів коксохімічних виробництв:

1 – радіометр; 2 – вікно радіометра; 3 – матеріалу; 4 – форма;  
5 – калібрувальна рамка ( $h=10$  мм); 6 – джерело іонізуючого випромінювання; 7 – контейнер

Порошкоподібні продукти поміщали у прямокутні форми з висотою 2, 4, 5 і 6 мм. Ці форми встановлювали над джерелом іонізуючого випромінювання на відстані 10 мм. Як джерело випромінювання використовували елемент  $^{60}\text{Co}$  з робочою площею  $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$  та енергією випромінювання 0,51...1,33 МеВ. Безпосередньо над досліджуваним зразком розташовували радіометр РКС-20.03. Початкова потужність дози випромінювання дорівнювала 16,28 мР/год.

Радіаційно-захисні властивості зразків матеріалів оцінювали за величиною інтегрального коефіцієнту послаблення іонізуючого випромінювання, який розраховували за відношенням початкової потужності дози випромінювання до тієї, що проникла через шар досліджуваного матеріалу.

Спектри інфрачервоного випромінювання (ІЧ-спектри) твердофазних речовин знімали у таблетках КВг на спектрофотометрі "SPECORD M-80 Carl Zeiss Jena" з монокристалом КВг в області довжин хвиль  $400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$ . Спектри електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) знімали на радіоспектретрі АЭ 4700 в діапазоні розгортання напруження магнітного поля  $0 \dots 7000 \text{ Гс}$ . Рентгенофазовий аналіз (РФА) проводили методом порошків на дифрактометрі ДРОН-2 з мідними анодами (випромінювання  $\text{CuK}\alpha$ ). Розшифровування отриманих дифрактограм здійснювали на підставі даних, наведених у рентгенографічній картотеці ASTM.

**Результати та їх обговорення.** Внаслідок взаємодії розчину натрію тіосульфату з концентрованими розчинами хлоридної та нітратної кислот утворюється продукт – сірка із різним вмістом полімерної модифікації. Максимальна концентрація полімерної сірки (ПС) досягається у випадку застосування  $\text{HNO}_3$  – її вміст у продукті (ПС-1) сягає 90...94 %. У середовищі  $\text{HCl}$  утворюється продукт (ПС-2), в якому вміст полімерної сірки не перевищує 65 %. Отримані за участі нітратної та хлоридної кислот продукти відрізняються і морфологією: у першому випадку утворюються грубо-, а у другому – дрібнодисперсні частинки.

На відміну від попередніх випадків, коли при взаємодії з кислотами утворюються схожі продукти (вони містять полімерну сірку), натрію роданід залежно від виду кислоти дає різні продукти. Так у середовищі хлоридної та сульфатної кислот утворюються малорозчинні низькомолекулярні кристалічні продукти – ксантану гідриди (відповідно КГ-1 і КГ-2). При взаємодії з нітратною кислотою як кінцевий продукт утворюється аморфна полімерна сполука, до складу якої входять циклічні фрагменти тритіоціану, з'єднані між собою полісульфідними містками – поліциклотритіоціан-полісульфід (ПП).

При обробленні кислотами розчину, що імітує відходи коксохімічних виробництв, одержували продукти – полімерну сірку з високою зольністю. Значення зольності корелювалась із вмістом натрію роданіду у вихідному розчині. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що в отриманих продуктах містяться відповідні продукти взаємодії кислот з натрію роданідом – КГ або ПП. Оскільки полімерна сірка і КГ та ПП є практично нерозчинними, розділити їх неможливо, хоча візуально за кольором можна розрізнити часточки полімерної сірки (жовтувато-сірі) та КГ або ПП (від теракотового до темно коричневого). Отже, внаслідок оброблення відхідного розчину кислотами отримували забруднену полімерну сірку: при взаємодії з нітратною – продукт ПС-1(ПП); хлоридною – ПС-2(КГ); сульфатною – ПС-3(КГ).

Результати досліджень радіаційно-захисних властивостей усіх отриманих продуктів, а також ромбічної сірки кваліфікації ОСЧ (С) як еталона порівняння подано на рис. 2.

В усіх випадках лінійна область залежності коефіцієнта послаблення іонізуючого випромінювання  $n$  (див. рис.) починається після досягнення висоти шару матеріалу ( $h$ ) 4...4,5 мм. В інтервалі висоти шару матеріалу 2...(4...4,5) мм приріст значення  $n$  від  $h$  ( $\Delta n/\Delta h$ ), є меншим (для різних зразків він становить від 1 до  $2,2 \text{ мм}^{-1}$ ), ніж в області вищих значень  $h$ , де відповідні значення  $\Delta n/\Delta h$  зростають вдвічі. Теоретично, лінійна залежність  $n$  від  $h$

повинна б була спостерігатись в усьому діапазоні значень  $h$ . Але для досліджень використовували не монолітні, а порошкоподібні продукти без їх попереднього пресування. В даному випадку пресування було недоцільне, бо різні продукти характеризуються суттєво відмінною адгезією. Речовини з хорошою адгезією, наприклад, продукт розкладу натрію роданіду нітратною кислотою, під тиском утворюють щільний шар, а речовини з поганою адгезією – практично не ущільнюються. Відповідно густини зразків істотно (у 1,6...1,9 раз) відрізняються. Тому порівнювати радіаційну стійкість матеріалів схожих за будовою, але з різною густиною вважали некоректним. Отримання монолітних зразків плавленням також неможливе, бо полімерна сірка при цьому реверсує у ромбічну, зразки КГ-1 і КГ-2 деструктують, а продукт ПП – не плавиться до температури 873 К.

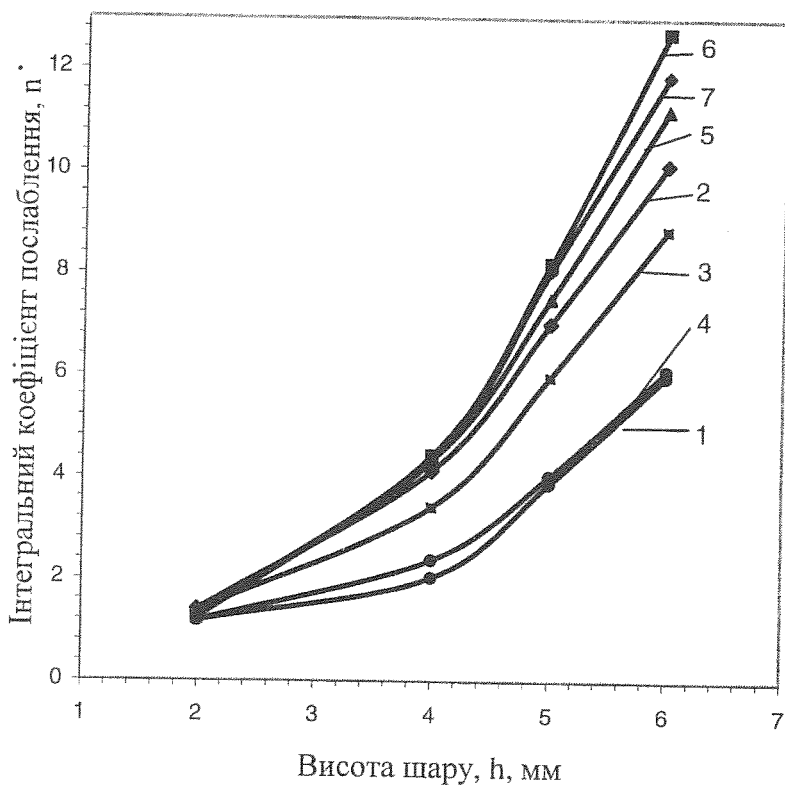


Рис. 2. Залежність інтегрального коефіцієнта послаблення ( $n$ ) від висоти шару матеріалу ( $h$ ):

1 – С; 2 – ПС-1; 3 – ПС-2; 4 – КГ-2; 5 – ПС-2(КГ); 6 – ПС-1 (ПП); 7 – ПС-3(КГ)

Найменшими радіаційно-захисними властивостями серед усіх досліджуваних зразків володіють ромбічна сірка (С) (крива 1) і продукти взаємодії натрію роданіду з кислотами (КГ-1 і КГ-2). Залежності  $n$  від  $h$  для КГ-1, КГ-2 і ПП практично збігаються, тому на рисунку наведено дані лише для КГ-2. Низькі значення інтегрального коефіцієнта послаблення, які для сірки, КГ-1, КГ-2 і ПП є практично однаковими і при  $h=6$  мм дорівнюють 5,9...6,1; лінійний коефіцієнт  $\gamma$ -поглинання дорівнює 0,98...1,02  $\text{мм}^{-1}$ .

Малоефективна взаємодія  $\gamma$ -випромінювання з ромбічною сіркою пояснюється тим, що ромбічна сірка є, по-перше, кристалічною речовиною з порівняно невисокою концентрацією дефектів у кристалічній ґратці; по-друге, вона має циклічну структуру ( $S_8$ ), в якій зв'язки між всіма атомами сірки є рівноцінними (енергія зв'язку дорівнює 2,69 еВ – 259,72 кДж). Можливим поясненням того, що ксантану гідриди мають приблизно такі ж, як і для ромбічної сірки, значення інтегрального коефіцієнта послаблення є їх низька мольна маса та кристалічна будова. Деструкція як сірки, так і продуктів КГ-1, КГ-2 і ПП, найімовірніше,

відбувається за радикальним механізмом, але цього методом електронно-парамагнітного резонансу (ЕПР) зафіксувати не вдалося.

Кращі захисні властивості притаманні зразкам полімерної сірки (ПС-1 і ПС-2), одержаним при взаємодії натрію тіосульфату з хлоридною та нітратною кислотами, для яких інтегральні коефіцієнти послаблення випромінювання є відповідно в 1,81 і 1,54 рази більшими, ніж для ромбічної сітки. Лінійний коефіцієнт  $\gamma$ -поглинання для ПС-1 і ПС-2 дорівнює відповідно 1,69 і 1,47  $\text{мм}^{-1}$ .

Енергія зв'язку S-S в макромолекулах полімерної сірки приблизно дорівнює 1,51 eВ (145,79 кДж), яка є значно меншою, ніж в ромбічній. Крім того, полімерна сірка належить до кристалічних полімерів, в яких ступінь кристалічності сягає 80...90 %. В таких впорядкованих полімерах існують кристалічні області, що зумовлює флуктуації енергії в макромолекулі. Це, а також наявність внутрішньо- і міжмолекулярних зв'язків, що безумовно впливає на перерозподіл енергії в макромолекулах полімерної сірки, зумовлює значно більшу ефективність їх взаємодії з іонізуючим випромінюванням, а, отже, забезпечує збільшення інтегрального коефіцієнта поглинання. Внаслідок такої взаємодії відбувається деструкція макромолекул полімерної сірки за декількома зв'язками S-S полімерного ланцюга



де  $R_1, R_2$  – радикали ( $\bullet\text{CH}_3, \bullet\text{C}_3\text{H}_7, \bullet\text{C}_4\text{H}_9, \bullet\text{C}_6\text{H}_5$ ) чи атоми ( $\text{Cl}^{\bullet}, \text{Br}^{\bullet}$ ), які стабілізують макроланцюг полімерної сірки  $S_n$ ;

$\sim \rightarrow$  – позначення дії іонізуючого випромінювання [10].

При цьому утворюються макрофрагменти радикальної природи ( $R_1-S_x^{\bullet}, \bullet S_y, \bullet S_z-R_2$  тощо), наявність яких підтверджується зафіксованими спектрами ЕПР. Такі спектри є асиметричними, що пояснюється утворенням радикалів з істотно відмінними мольними масами, тобто під дією  $\gamma$ -випромінювання утворюється полімергомологічна суміш радикалів. Наявність вільних радикалів сприяє поглинанню випромінювання матеріалом.

Серед досліджуваних зразків найкращими радіаційно-захисними властивостями характеризуються продукти, отримані взаємодією кислот з імітатом відхідного розчину, який містить натрію тіосульфат і натрію роданід. Так, інтегральні коефіцієнти послаблення для ПС-2(КГ), ПС-3(КГ) і ПС-1(ПП) є відповідно в 1,94, 2,08 і 2,12 рази більшими, ніж для ромбічної сірки і за висоти шару матеріалу 6 мм відповідно дорівнюють 11,21, 11,87 і 12,72 (відповідні значення лінійного коефіцієнта  $\gamma$ -поглинання дорівнюють 1,87, 1,97 і 2,12  $\text{мм}^{-1}$ ). Можна припустити, що іонізуюче випромінювання, діючи на суміш продуктів, призводить до одночасної деструкції її компонентів, хоча з різним радіаційно-хімічним виходом. Внаслідок цього виникають радикали, які можуть рекомбінуватись між собою з утворенням кополімерів з низьким ступенем кристалічності. Надалі ці кополімери внаслідок взаємодії з іонізуючим випромінюванням також можуть деструктувати з утворенням складніших, порівняно з полімерною сіркою, фрагментів-радикалів. Тому особливості кристалічної будови і молекулярної структури цих кополімерів та їх радикальних фрагментів загалом забезпечують ефективну взаємодію матеріалу з іонізуючим випромінюванням.

**Висновки.** Встановлено, що всі досліджувані зразки характеризуються певними радіаційно-захисними властивостями. Продукти кислотного розкладу натрію роданіду володіють такою ж радіаційно-захисною здатністю, як і ромбічна сірка. Кращими захисними властивостями володіє полімерна сірка, яка утворюється внаслідок взаємодії натрію тіосульфату з кислотами. Найбільші значення коефіцієнта послаблення випромінювання притаманні продуктам кислотного розкладу відходів коксохімії, зокрема з використанням нітратної кислоти. З'ясовано, що внаслідок взаємодії з  $\gamma$ -випромінюванням досліджувані продукти, передусім високомолекулярні, деструктують, а радіаційно-захисні властивості отриманих матеріалів визначаються їх будовою.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Литвиненко В.И., Миргородская А.В. Проблема утилизации продуктов очистки коксового газа от цианистого водорода // Углекислотный журнал. – 2001. – № 3-4. – С. 47-52.
2. Енергетичні ресурси та потоки. – Київ: Українські енциклопедичні знання, 2003. – 472 с.
3. Паливно-енергетичний комплекс України на порозі третього тисячоліття. – Київ: Українські енциклопедичні знання, 2001. – 400 с.
4. Брегер А.Х. Радиационно-химическая технология и научно-технический прогресс // Ж. Всес. о-ва им. Д.И. Менделеева, 1990. – Т.35. – № 6. – С. 717-724.
5. Телешев Ю.В., Плотников И.А., Любавская Р.А. Новые направления использования отработанного раствора мышьяково-содовой очистки коксового газа в целлюлозно-бумажной промышленности // Углекислотный журнал. – 2005. – № 5-6. – С. 38-39.
6. Яворський В.Т., Знак З.О., Гелеш А.Б. Пат.43216 А. Україна. Спосіб отримання полімерної сірки. (Україна).- № 2001042418; Заявл.10.04.2001р.; Опубл.15.11.2001р.; МКІ С 01В17/12; Бюл. №10. – 2 с.
7. Королев Е.В., Прошин А.П., Соломатов В.И. Серные композиционные материалы для защиты от радиации. – Пенза: ПГСА, 2001. – 210 с.
8. Орловский Ю.И., Прошин А.П. Радиационно-защитные свойства полимерсерного бетона // Известия вузов. Строительство. – 2004. – № 9. – С. 21-26.
9. Гелеш А.Б., Яворський В.Т., Знак З.О. Залежність деяких показників одержання полімерної сірки з  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  від концентрації кислоти // Вісник НУ "Львівська політехніка".- Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2001. – № 426. – С.183-186.
10. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. Химия высоких энергий. – М.: Химия, 1988. – 368 с.

УДК 004. 3:614.842.86

*І.О.Малець (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

### РОЗРОБКА ЕЛЕМЕНТІВ МАТЕМАТИЧНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ РЕГІОНАЛЬНОЇ СИСТЕМИ ОПЕРАТИВНОГО УПРАВЛІННЯ ПІДРОЗДІЛАМИ МНС

В статті розглянута проблема побудови математичної моделі оперативно-диспетчерського управління ресурсами регіональних підрозділів МНС

Особливе положення системи оперативного управління ресурсами МНС як важливої проміжної ланки між об'єктами і суб'єктами управління в народному господарстві, її комплексна, ієрархічна, багаторівнева структура з великим числом зв'язків, які характеризуються децентралізацією і розподілом функцій по галузевих і організаційно-функціональних ознаках обумовлюють значну складність задач управління підрозділами та службами МНС.

Аналіз існуючої системи управління підрозділами МНС показує, що підвищення її ефективності можливе, насамперед, завдяки ресурсозберігаючим факторам: зменшенню збитків від пожеж та надзвичайних ситуацій (НС) на об'єктах народного господарства; зменшенню витрат, пов'язаних з ліквідацією пожеж (НС), проведенням пожежної профілактики і здійсненням інших попереджувальних заходів; зниженням витрат на утримання підрозділів МНС і т.д.