

механічні властивості: зменшує зусилля різання при розпилюванні, вирівнює забарвлення деревини та зменшує її щільність; дає можливість прискорити наступний процес сушіння після обробки вогнезахисними покриттями майже в два рази і, в результаті, дає можливість використовувати бук в багатьох галузях народного господарства.

ЛІТЕРАТУРА

1. ГОСТ 30219-95. Древесина огнезащитная. Общие технические требования. Методы испытаний. Транспортирование и хранение.
2. Николов С., Райчев А., Делийски Н. Пропарване на дървесината. - София.: Земиздат, 1980. - 216 с.
3. Билей П.В. Технология камерной сушки твёрдых листовых пород. Дисс. докт. техн. наук. - Львов, 1993. - 314 с.
4. Божок О. П., Вінтонів І. С. Деревинознавство з основами лісового товарознавства. - К.: НМК ВО, 1992. - 320 с.
5. Чудинов Б. С., Колосовская Е. А., Лоскутов С. Р. Физические основы взаимодействия древесины с водой. - Новосибирск: Наука, 1989. - 237 с.
6. Кравець І.П. Ідентифікація пропарювання букових тиломатеріалів. Дис. канд. техн. наук. - Львів, 2000. - 106 с.

УДК 666.943 : 614.841

Н.О.Ференц, к.т.н., В.М. Жук (Львівський інститут пожежної безпеки МНС України)

ВПЛИВ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР НА ВЛАСТИВОСТІ ВІДХОДІВ ЦЕОЛІТНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ТИПУ „ЦЕОСОР 5А” ТА В'ЯЖУЧИХ НА ЇХ ОСНОВІ

В статті наведено результати досліджень поведінки в умовах високих температур відходів цеолітних каталізаторів типу „Цеосор 5А” та в'язучих на їх основі.

Актуальність теми. У сталевих резервуарах для зберігання нафти і нафтопродуктів з високим вмістом сполук сірки часто виникають пожежі від самозаймання сульфідів заліза, так званого, пірофорного заліза. Відомо [1], що для очистки резервуарів від таких відкладень необхідно припинити їх експлуатацію, однак на практиці здійснити це складно. Іншим методом, що запобігає виникненню джерел запалювання пов'язаних з утворенням пірофорного заліза, є очистка нафти і нафтопродуктів від сполук сірки шляхом використання адсорбентів і каталізаторів, які дають можливість покращити основні показники цілого ряду технологічних процесів. Широке застосування мають кристалічні алюмосилікатні цеоліти типу А, X, Y. Їх здатність адсорбувати молекули певних розмірів використовується для очистки газів і рідин, вилучення CO, сірководню та інших сполук, що містять сірку, підвищення октанового числа бензину (на 5-26 пунктів) в результаті вилучення n-алканів [2].

Цеолітні каталізатори типу „Цеосор 5А”, які не здатні регенеруватись і виконувати адсорбційні та каталітичні функції, але зберігають ряд цінних властивостей, є об'єктом дослідження щодо використання їх у промисловості будівельних матеріалів. Однією із таких властивостей є гідралічна активність, тобто здатність поглинати вапно з утворенням речовин, які володіють в'язучими властивостями [3].

Відомі дослідження [4], пов'язані з розробкою в'язучих речовин на основі відходів цеолітних катализаторів, введенням їх в якості активних мінеральних додатків у склад портландцементу. Однією з важливих експлуатаційних властивостей виробів на основі таких в'язучих є вогнестійкість. Тому і має практичний інтерес вивчення поведінки відходів цеолітних катализаторів в умовах високих температур.

Метою роботи є дослідження процесів, що відбуваються при нагріванні відходів цеолітних катализаторів типу „Цеосор 5А” та в'язучих на їх основі, а також прогнозування поведінки в умовах високих температур будівельних матеріалів з використанням вказаного матеріалу.

У роботі використовували диференційно-термічний, електронно-мікроскопічний та рентгенофазовий методи аналізу [5]. Диференційно-термічний аналіз проводився на дериватографі Q-1500D системи Ф.Паулік, Г.Паулік, Л.Ердеї. Широкий температурний діапазон нагрівання за даним методом (до 1000°C) дає можливість як ідентифікувати новоутворення в складі досліджуваного матеріалу (основне призначення методу), так і дослідити його поведінку в умовах високих температур. Електронно-мікроскопічні дослідження проводились на растровому електронному мікроскопі “TESLA-BS-300”, а рентгенофазовий аналіз – на дифрактометрі ДРОН-2 (CuK_α-випромінювання).

Аналіз дифракційних максимумів, які характерні для відходу цеолітного катализатора, показує (рис.1), що цей матеріал складається, в основному, з цеоліту типу „Цеосор 5А” (d/n=1,23; 0,87; 0,708; 0,547; 0,408; 0,370; 0,327; 0,297; 0,261 нм), невелика інтенсивність дифракційних максимумів d/n=0,334; 0,245; 0,228; 0,181 нм вказує на незначний вміст SiO₂.

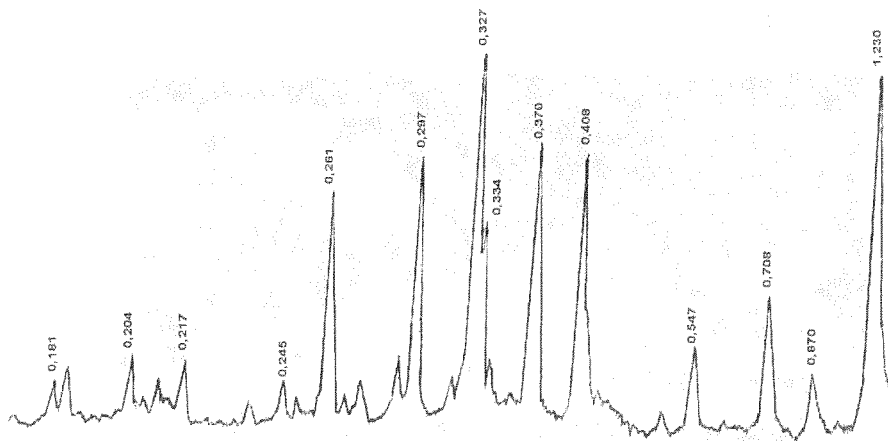


Рис.1. Дифрактограма відходів цеолітного катализатора типу „Цеосор 5А”.

Мікроструктура відходів цеолітних катализаторів, просторова орієнтація її кристалічних фаз вивчались методом електронної мікроскопії.

Як показано на електронних мікрофотографіях при збільшенні у 12000 раз (рис.2), структура відходів цеолітного катализатора представлена окремими кристалами. Чітко виражена кристалічна будова, відкрита ультратонкопориста структура вказує на можливість інтенсивного масопереносу в системі “вапно–відходи цеолітних катализаторів–вода”, а висока енергетична насиченість поверхні кристалу – на здатність до швидкого нагромадження новоутворень.

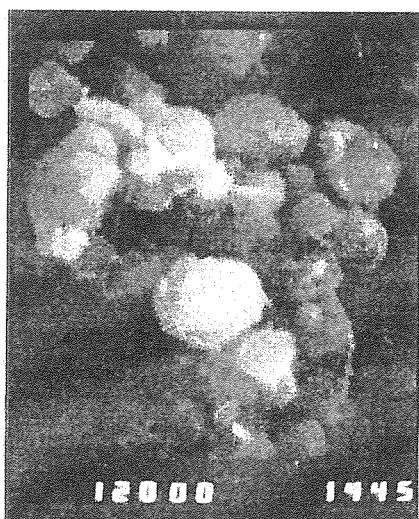


Рис.2. Електронні мікрофотографії структури відходу цеолітного каталізатора типу „Цеосор 5А” при збільшенні у 12000 раз.

Вплив термообробки на мікроструктуру відходів цеолітного каталізатора, вивчався аналогічно. Аналіз мікроструктури прокаленого відходу цеолітного каталізатора типу при $t=750...800^{\circ}\text{C}$ (збільшення у 10100 раз) показує (рис.3), що в умовах високих температур відбувається спікання окремих кристалів у складні конгломерати, відбуваються реакції рекристалізації і утворення структурних дефектів.

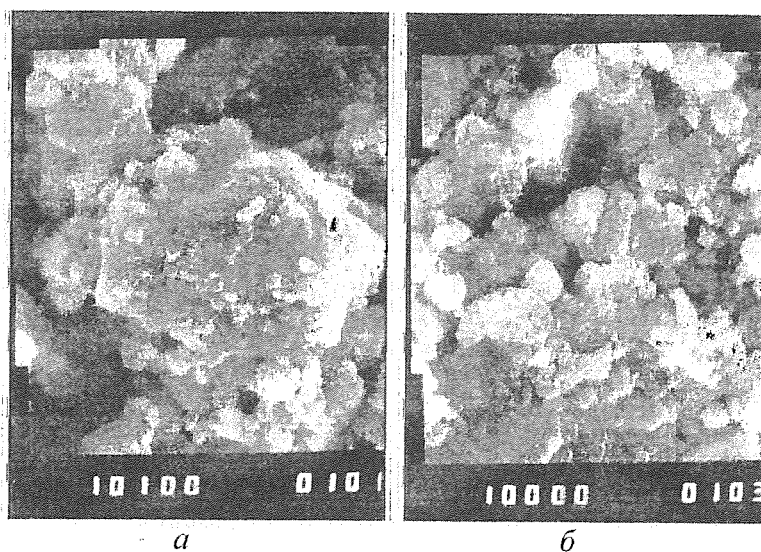


Рис.3. Електронні мікрофотографії структури прокаленого при $t=750...800^{\circ}\text{C}$ відходу цеолітного каталізатора типу „Цеосор 5А” при збільшенні у 10100 раз (а) і при збільшенні у 10000 раз (б).

Поведінка відходів цеолітних каталізаторів в процесі зростання температури до 1000°C вивчалась з допомогою диференційно-термічного методу аналізу.

При нагріванні відходів в температурному інтервалі $120...300^{\circ}\text{C}$ на кривій ДТГ (рис.4) спостерігається інтенсивний ендотермічний пік з температурним максимумом при 280°C , що вказує на вилучення з цеолітного мінералу води, при 125°C – фізично зв'язаної, при 180°C – гідроксильної. На кривій ТГ втрата маси становить 27,5%. Одночасно на ендотермічний

накладається екзотермічний ефект з температурним максимумом при 380°C. Загальна втрата маси становить 28,2%. При подальшому нагріванні зразка на кривій ДТГ не ідентифікуються нові ефекти. Визначення вмісту води утруднюється тим, що одночасно, вже починаючи з температури 260°C, відбувається процес вигорання речовин, які адсорбовані цеолітом. Деструкція кристалічної ґратки цеолітного мінералу починається при температурах 765...800°C. Екзотермічний ефект в області 910...920°C, що відбувається без втрати маси, можна віднести до кристалізації з розплаву γ - Al_2O_3 і шпінелідів змінного складу. При температурі 1000°C виявлено інтенсивний екзотермічний максимум, який пов'язаний, очевидно, з модифікаційними перетвореннями SiO_2 , який виділяється в результаті деструкції цеолітних мінералів. Найбільш ймовірно, що утворюється α -тридиміт.

Таким чином, методом диференційно-термічного аналізу встановлено, що при нагріванні відходів цеолітних каталізаторів до $t=750\text{...}800^\circ\text{C}$ відбувається послідовне вилучення фізично зв'язаної, гідроксильної, цеолітної води, що не супроводжується руйнуванням структури. При нагріванні до вказаних температур відсутні будь-які зміни об'єму, зумовлені поліморфними перетвореннями SiO_2 через його незначний вміст.

Дослідження впливу високих температур на властивості в'язучих проводились на композиціях оптимального складу [5]: відходи цеолітного каталізатора – 70%, вапно – 25%; гіпс – 5%. Міцність пропарених зразків на згин становила 1,82 МПа, на стиск – 11,4 МПа, тобто в'язуче відповідає марці М 100.

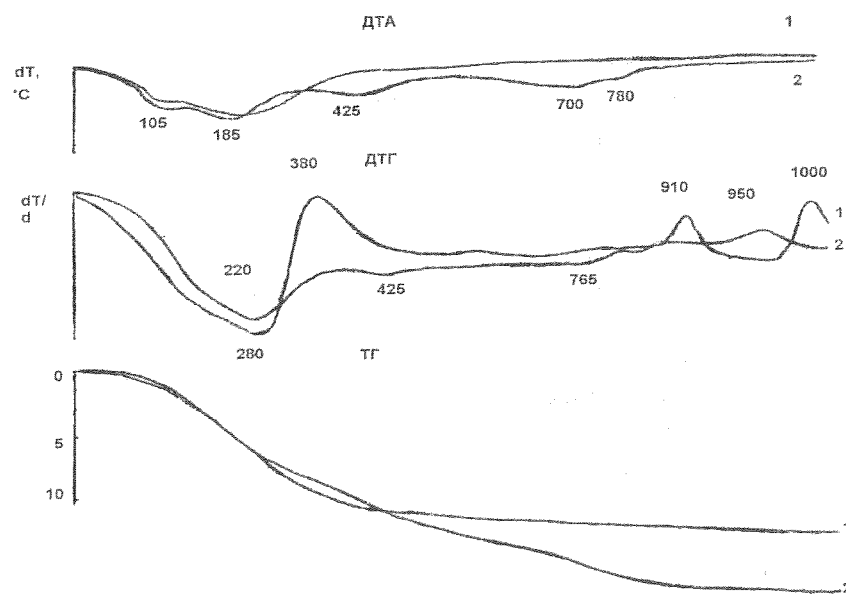


Рис.4. Дериватограми відходів цеолітного каталізатора типу „Цеосор 5А” (1) і в'язучого на його основі (2).

Фазовий склад в'язучого вивчався з допомогою рентгенофазового методу аналізу. Як показано на рис. 5, на дифрактограмі в'язучої речовини через 1 добу після пропарювання спостерігається зменшення інтенсивності і, частково, зникнення ліній, які характерні для цеоліту типу 5А. Відсутність ліній гіпсу ($d/n=0,756; 0,427; 0,306$ нм) свідчить про його повне зв'язування в складі продуктів гідратації. Інтенсивність дифракційних максимумів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d/n=0,493; 0,263; 0,193$ нм) є невеликою, що також вказує на його взаємодію з відходом цеолітного каталізатора. В результаті гідротермального синтезу в системі “вапно-відходи цеолітного каталізатора-гіпс” утворилась нова речовина – гідрогранати складу

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, які представлені дифракційними максимумами $d/n=0,33; 0,307; 0,274; 0,225$ нм.

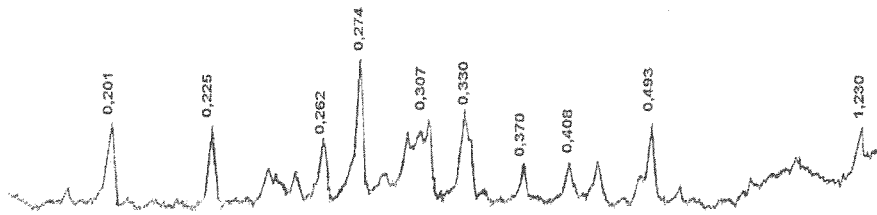


Рис.5. Дифрактограма в'яжучого на основі відходу цеолітного катализатора типу „Цеосор 5А”.

Поведінка в'яжучого на основі відходів цеолітних катализаторів в процесі зростання температури до 1000°C вивчалась з допомогою диференційно-термічного методу аналізу.

Як показано на кривій ДТГ (рис.4 (2)), при нагріванні цеолітового зразка в інтервалі температур $120\text{...}300^\circ\text{C}$ спостерігається інтенсивний ендотермічний пік з температурним максимумом при 220°C .

На кривій ДТА вапняно-цеолітного в'яжучого спостерігаються ендоефекти при 105 і 185°C , які можна віднести до поетапного вилучення води з структури незв'язаних цеолітних катализаторів, а також вилучення води з $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, не повністю зв'язаного у гідратні сполуки. Невеликий ендотермічний ефект при 425°C вказує на розклад гідрогранатів. В області високих температур спостерігається екзотермічний пік з температурними максимумами при 765°C , втрата маси при цьому становить $6,3\%$. Очевидно, в цьому інтервалі відбувається одночасно два процеси – зневоднення і кристалізація гідросилікатів з відношенням $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,8\text{...}1,25$. На їх присутність у складі вапняно-цеолітового каменю вказує екзотермічний пік з максимумом при 950°C , який відповідає переходу зневоднених продуктів у волластоніт. Рівномірність процесів вилучення води з структури каменю не призводить до розтріскування (руйнування) виробів в умовах високих температур, а спричиняє лише їх усадку. На термограмі вапняно-цеолітного в'яжучого не виявлено в продуктах гідратації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та CaCO_3 , що свідчить про практично повне зв'язування CaO під час теплової обробки і про стабільність механічних властивостей отриманого каменю.

Висновки.

1. Методом електронної мікроскопії встановлено, що в умовах високих температур відбувається спікання та ущільнення структури відходів цеолітних катализаторів.

2. При нагріванні відходів цеолітних катализаторів до $t=750\text{...}800^\circ\text{C}$ відбувається послідовне вилучення фізично зв'язаної, гідроксильної, цеолітної води, що не супроводжується руйнуванням структури. При нагріванні до вказаної температури відсутні будь-які поліморфні перетворення відходів цеолітних катализаторів типу „Цеосор 5А”, що вказує на переваги їх, порівняно з піском, при використанні як дрібного заповнювача жаростійких бетонів. Зважаючи на високу термічну стійкість, рекомендовано використовувати тонкодисперсні відходи цеолітних катализаторів типу „Цеосор 5А” як вогнегасні засоби ізолюючої дії та у складі композицій для підвищення їх вогнезахисної ефективності.

3. В системі “вапно-відходи цеолітних каталізаторів-гіпс” утворюються гідрогранати складу $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, які є термостабільними до температур 425°C . Рівномірність процесів вилучення води з структури каменю не призводить до розтріскування (руйнування) виробів в умовах високих температур, а спричиняє лише їх усадку.

ЛІТЕРАТУРА

1. Волков О.М. Пожарная безопасность резервуаров с нефтепродуктами. М.: Недра, 1984.-152с.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита.- М.: Мир, 1976.- 781 с.
3. Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. - К.: Вища школа, 1985.- 440с.
4. Вяжущие материалы на основе отработанных цеолитных катализаторов. Соболев Х.С., Петровская Н.И., Якимечко Я.Б., Ференц Н.А. Тезисы докладов научно-технического семинара «Новые вяжущие материалы и их применение», г.Новосибирск, 1991г., с.55-56.
5. Гориков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ.-М.: Высш.школа, 1981.-335 с.

УДК 687.4: 338.4

*М.М.Клим'юк, Б.В.Болібрux, к.т.н., М.М.Козяр, к.педаг.н., доцент,
А.А.Мичко, д.т.н., професор (Львівський інститут пожежної безпеки МНС України)*

ОБГРУНТУВАННЯ НЕОБХІДНОСТІ РОЗРОБКИ ТЕРМО- І АГРЕСИВНОЗАХИСНОГО ВЗУТТЯ ДЛЯ ПРАЦІВНИКІВ ПІДРОЗДІЛІВ МНС УКРАЇНИ

Розглядається питання необхідності розробки методичних основ науково-обгрунтованого вибору спеціальних матеріалів для створення взуття пожежників, що захищає від впливу мінеральних кислот (сірчана, соляна, азотна), гідрооксиду натрію, поверхнево-активних речовин (піноутворювачів), ІЧ-випромінення, відкритого полум'я, конвективного і контактного тепла та низьких температур (-30°C).

В зв'язку з реорганізацією Міністерства України з питань надзвичайних ситуацій, перелік аварій, катастроф, як техногенного так і природного характеру, для ліквідації наслідків яких залучаються підрозділи пожежно-рятувальної служби значно збільшився. Враховуючи різноманітність робіт, які повинні виконувати працівники підрозділів МНС України в нових, раніше не характерних для них екстремальних умовах, вони повинні бути забезпечені надійними та ефективними засобами індивідуального захисту (ЗІЗ), в тому числі і спеціальним взуттям, що захищало б їх не тільки від впливу температурних, але і таких одночасно діючих агресивних факторів, наприклад, сірчана, соляна, азотна, фосфорна, плавикова та інші кислоти і луги різної концентрації, а також соляні розчини нейтрального, кислотного і лужного характеру. Проте, до теперішнього часу, в Україні проблема створення надійного конкурентноздатного захисного взуття для рятувальних підрозділів не вирішена. В першу чергу це зумовлено відсутністю методів та приладів, які б дозволили комплексно та об'єктивно визначати термо- і агресивозахисні властивості спеціальних матеріалів, що не дає