

*Н.О. Ференц, канд. техн. наук, доцент, Ю.Е. Павлюк, канд. техн. наук, доцент
(Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

ВОГНЕПЕРЕШКОДЖУВАЧІ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ЦЕОЛІТНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ТИПУ «ЦЕОСОР 5А»

Проведено аналіз техніко-експлуатаційних властивостей сухих вогнеперешкоджувачів. Досліджено властивості відходів цеолітних каталізаторів типу «Цеосор 5А» та їх поведінку в умовах високих температур. Доведено ефективність використання відходів цеолітного каталізатора типу «Цеосор 5А» в якості вогнегасного елемента сухих вогнеперешкоджувачів для підвищення їх вогнестійкості. Здійснено розрахунок критичних діаметрів вогнегасних каналів насадки вогнеперешкоджувачів для різноманітних парогазоповітряних сумішей.

Ключові слова: вогнеперешкоджувач, критичний діаметр, вогнегасний канал, цеолітні каталізатори, вогнестійкість.

N. O. Ferents, Yu. E. Pavluk

FIRE PREVENTION DEVICES ON THE BASIS OF THE WASTE ZEOLITE CATALYSTS "TSEOSOR 5A"

The analysis of technical and operational properties of dry fire prevention devices was carried out. The properties of waste zeolite catalysts such as "Tseosor 5A" and their behavior in high temperature conditions were investigated. The efficiency of the use of waste zeolite catalyst "Tseosor 5A" as a flame retardant element of dry fire prevention devices was proved. The critical nozzle diameters of the fire prevention devices were calculated for various vapor-gas-air mixtures.

Key words: fire prevention device, critical diameter, zeolite catalyst, fire resistance.

Актуальність проблеми

Захист населення, об'єктів економіки, національного надбання від згубного впливу надзвичайних ситуацій техногенного, природного або іншого характеру є невід'ємною складовою системи забезпечення національної безпеки України. Актуальність проблеми забезпечення природної та техногенної безпеки зумовлена тенденціями зростання загрози життю і здоров'ю людей, збитків та шкоди територіям, спричиненими небезпечними природними явищами, промисловими аваріями й катастрофами [1].

Ефективним напрямом інтенсифікації промислового виробництва є зростання потужностей технологічних апаратів та компактне розташування їх на території підприємства. Водночас з економічними, технологічними, енергетичними перевагами такий шлях призводить до збільшення вибухопожежонебезпеки обладнання, оскільки збільшується кількість вибухопожежонебезпечної технологічної сировини, яка зберігається і переробляється на порівняно невеликих виробничих площах.

Особливо небезпечними є виробництва з великою кількістю вибухопожежонебезпечних речовин та матеріалів, на яких виникнення навіть локальних пожеж або вибухів при несприятливому збігу обставин може призвести, через ланцюговий розвиток, до катастрофічних масштабів. Вагомою причиною виникнення небезпечних аварій на таких виробництвах є відсутність надійних систем запобігання і локалізації аварій.

В апаратах і технологічних комунікаціях хімічної, газової, нафтохімічної та інших галузей промисловості з метою локалізації горіння на певній ділянці технологічної схеми, запобігання поширенню полум'я використовують сухі вогнеперешкоджувачі. Такі пристрої захищають виробничі комунікації, якими переміщаються газопароповітряні вибухопожежонебезпечні суміші.

Аналіз даних про вогнеперешкоджувачі, які експлуатуються у виробництві показав, що основним їх недоліком є низька вогнестійкість. Тривалість захисної дії промислових серійних вогнеперешкоджувачів (0,1...0,3 год) недостатня для ліквідації аварійної ситуації [2].

Мета роботи – удосконалення вогнеперешкоджувачів для протипожежного захисту технологічних апаратів та трубопроводів шляхом використання в якості насадки вогнестійких матеріалів – відходів цеолітних катализаторів типу «Цеосор 5А».

Методики досліджень – методика розрахунку параметрів вогнеперешкоджувачів, згідно з [3]; дослідження відходів цеолітних катализаторів типу «Цеосор 5А» з допомогою диференційно-термічного, рентгенофазного та електронно-мікроскопічного методів аналізів [4].

Результати роботи

Вогнеперешкоджувач сухого типу – пристрій, який встановлюють на пожежонебезпечному технологічному апараті або трубопроводі і який вільно пропускає потік газопарової суміші через вогнегасний елемент, але локалізує, гасить полум'я. Важливою характеристикою вогнеперешкоджувачів є час збереження працездатності при дії полум'я, тобто час, впродовж якого вогнеперешкоджувач здатний не змінювати техніко-експлуатаційні властивості при горінні газопароповітряної суміші, яка проходить через вогнеперешкоджувач.

Схема вогнеперешкоджувача наведена на рисунку 1. Як показано, вогнегасний елемент вогнеперешкоджувача (2) – це елемент конструкції вогнеперешкоджувача, призначенням якого є запобігання поширенню полум'я. Корпус вогнеперешкоджувача (3) – елемент конструкції вогнеперешкоджувача, у якому розташовують вогнегасний елемент і механічне з'єднання з зовнішніми пристроями. Решітка вогнеперешкоджувача (1) – елемент конструкції вогнеперешкоджувача, на якому розташовують вогнегасний елемент.

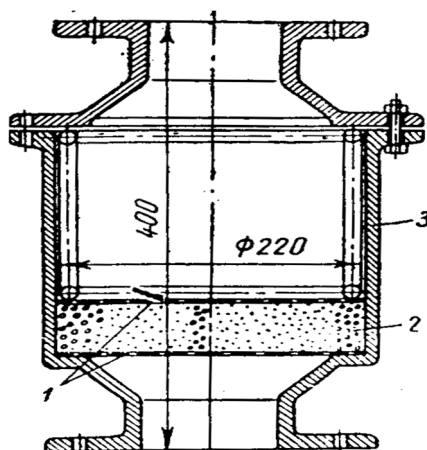


Рисунок 1 – Схема вогнеперешкоджувача:

1 – решітки; 2 – вогнегасний елемент вогнеперешкоджувача; 3 – корпус

За типом вогнегасного елемента вогнеперешкоджувачі поділяють на: сітчасті, касетні, з вогнегасним елементом з гранульованого матеріалу, з вогнегасним елементом з пористого матеріалу. Вогнеперешкоджувачі розраховуються на конкретний вид горючої суміші, для захисту якої призначений пристрій, а також умови застосування (тиск, температура). Конструктивні елементи вогнеперешкоджувача повинні витримувати силові навантаження, які виникають при розповсюдженні полум'я і тиск, на який розрахований пристрій. Корпус вогнеперешкоджувача, а також роз'ємні і нероз'ємні з'єднання, повинні забезпечувати герметичність (не пропускати полум'я, іскри та продукти горіння). Вогнеперешкоджувачі повинні бути стійкими до зовнішнього і внутрішнього впливу середовища, у якому вони знаходяться. Конструкція вогнеперешкоджувача повинна передбачати можливість внутрішнього огляду, заміни вогнегасного елемента, зручність монтажу. Конструктивні елементи вогнеперешко-

джувача не повинні деформуватися при локалізації полум'яного горіння протягом часу, який дорівнює часу збереження працездатності при дії полум'я. Діаметр вогнегасного елемента вогнеперешкоджувача має бути не більше 50% від його критичного діаметра. Максимальна температура поверхні корпусу вогнеперешкоджувача, який розташовується в горючому середовищі (горючі гази, пара, пил), повинна бути не менше ніж на 20 % нижчою від температури самозаймання вказаних горючих речовин. При використанні у вогнеперешкоджувачі в якості вогнегасного елемента гранульованого матеріалу, гранули мають мати кулеподібну чи близьку до неї форму. Гранули повинні бути з жароміцних і корозійностійких матеріалів.

Враховуючи наведені вимоги до вогнеперешкоджувачів, у роботі запропоновано в якості вогнегасного елемента використовувати пористі матеріали – відходи цеолітних катализаторів типу «Цеосор 5А».

Цеолітні катализатори типу «Цеосор 5А» використовують у нафтохімічній та нафтопереробній промисловості. На вигляд – це гранули циліндричної форми (рис.2 А). Діаметр гранул 5,0 – 8,0 мм. Колір – від бежевого до світло-оранжевого. Як показано на електронних мікрофотографіях при збільшенні у 12000 разів (рис.2 Б), структура відходів цеолітних катализаторів представлена окремими кристалами.

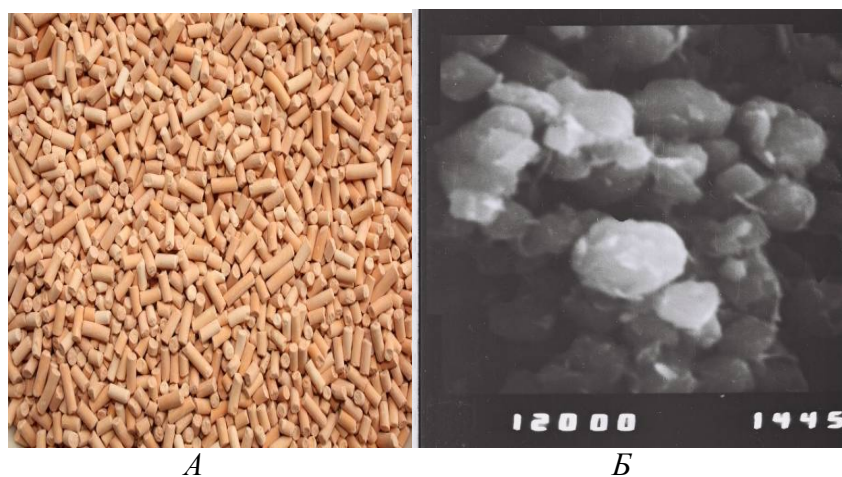


Рисунок 2 – Зовнішній вигляд відходів цеолітного катализатора типу «Цеосор 5А» (А) та їх мікроструктура при збільшенні у 12000 разів (Б)

Цеолітні катализатори типу «Цеосор 5А» – це кристалічні, мікропористі, гідратовані алюмосилікати, що будуються нескінченно, розширюючи тривимірну сітку. Тетраедри Al та Si пов'язані один з одним внаслідок спільного використання атомів кисню. Як правило, їхня структура може розглядатися як неорганічний полімер [5]. Рентгенофазові дослідження відходів цеолітного катализатора показали, 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 SiO_2 [6].

Поведінка відходів цеолітних катализаторів в процесі зростання температури до 1000°C вивчалась з допомогою диференційно-термічного методу аналізу [4]. При нагріванні відходів в температурному інтервалі $120...300^\circ\text{C}$ на кривій ДТГ (рис.3 крива 2) 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 (рис.3 крива 3) 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 ускладнюється тим, що одночасно, вже починаючи з температури 260°C відбувається процес вигорання речовин, які адсорбовані цеолітом. Де-

струкція 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 [7].

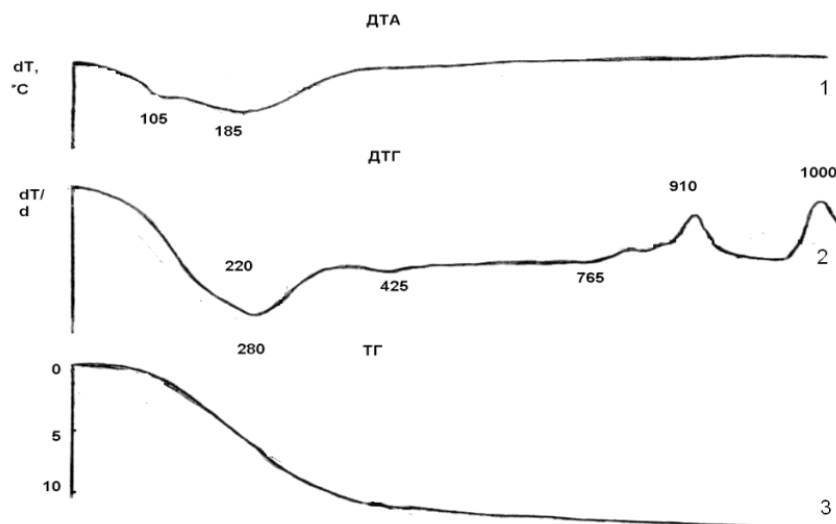


Рисунок 3 – Дериватограми відходів цеолітного каталізатора типу „Цеосор 5А”

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.

Експериментально встановлено залежність діаметра каналів вогнеперешкоджувача від діаметра гранул цеолітних каталізаторів типу «Цеосор 5А», зокрема, при діаметрі гранул в межах 5,0...8,0 мм діаметр каналу змінюється в межах 2,6...5,4 мм.

Розрахунковими параметрами вогнеперешкоджувачів є критичний і безпечний канал вогнегасного елемента. Критичний канал вогнегасного елемента – мінімальний діаметр каналу вогнегасного елемента, через який може поширюватися полум'я стаціонарної парогазової суміші, розраховували за формулою:

$$\delta_{кр} = \frac{Pe_{кр} \cdot R \cdot (t_p + 273) \cdot \lambda_c}{u_n \cdot C_{p,c} \cdot P_p},$$

де: $\delta_{кр}$ – критичний діаметр каналів сухого вогнеперешкоджувача, [м]; t_p – початкова (робоча) температура горючої суміші, [$^\circ\text{C}$]; P_p – початковий (робочий) тиск горючої суміші, [Па]; R – питома газова стала горючої суміші, [Дж/кг·К]; u_n – нормальна швидкість поширення полум'я, [м/с]; λ_c – коефіцієнт теплопровідності горючої суміші, [Вт/(м·К)]; $C_{p,c}$ – коефіцієнт теплоємності горючої суміші, [Дж/кг·К].

Визначено критичні діаметри вогнегасних каналів насадки цеолітних каталізаторів типу «Цеосор 5А» для різноманітних парогазоповітряних повітряних сумішей. Встановлено, що вогнеперешкоджувачі з насадкою із цеолітних каталізаторів типу «Цеосор 5А» можуть використовуватися для гасіння полум'я в таких сумішах: етаноповітряних ($\delta_{кр} = 4,65$ мм), метаноповітряних ($\delta_{кр} = 3,53$ мм), гептаноповітряних ($\delta_{кр} = 3,12$ мм), бензиноповітряних ($\delta_{кр} = 2,85$ мм), бензолповітряних ($\delta_{кр} = 2,70$ мм) та пропаноповітряних ($\delta_{кр} = 2,65$ мм).

Висновки. У роботі досліджено поведінку відходів цеолітних каталізаторів типу „Цеосор 5А” в умовах високих температур, зокрема: 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. Таким чином, в роботі доведена ефективність використання в якості вогнегасного елемента вогнеперешкоджувачів відходів цеолітних каталізаторів типу „Цеосор 5А”.

Показано, що вогнеперешкоджувачі з насадкою із цеолітних каталізаторів типу «Цеосор 5А» можуть використовуватися для гасіння полум’я в ряді газопароповітряних горючих сумішей.

Список літератури:

1. Аналітичний огляд стану техногенної та природної безпеки в Україні за 2016 рік. – Київ, УкрНДІЦЗ, 2016. – 433 с.
2. НПБ 254-99. Огнепреградители и искрогасители. Общие технические требования. Методы испытаний.
3. ГОСТ Р 12.3.047-2012. ССБТ. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования.
4. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вязучих веществ / Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. – М.: Высш.школа, 1981. – 335 с.
5. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 784 с.
6. Ференц Н.О. Дослідження матеріалів для теплового захисту запобіжних вибухових мембран / Н.О. Ференц, Ю.Е. Павлюк, Р.І. Березюк // Зб. наук. праць «Пожежна безпека». – Львів: ЛДУ БЖД, 2015. №26. – С.172-176.
7. Ференц Н.О. Вплив термообробки на властивості цеолітової породи та зв’язних речовин на їх основі / Н.О. Ференц, Я.Б. Якимечко, Р.І. Семеген, І.В. Солоха // Хімія, технологія речовин та їх застосування: Вісник Державного університету „Львівська політехніка” – Львів, 1994. – №276. – С.145-147.

References:

1. Analitichniy oglyad stanu tekhnogennoi i prirodnoi bezpeki v Ukraini za 2016 rik. Kiev, UkrNDITSZ, 2016. – 433 s.
2. NPB 254-99. Ognepregraditeli i iskrogasiteli. Obshchiye tekhnicheskiye trebovaniya. Metody ispytaniy.
3. GOST R 12.3.047-2012. SSBT. Pozharnaya bezopasnost' tekhnologicheskikh protsessov. Obshchiye trebovaniya.
4. Gorshkov V.S. Metody fiziko-khimicheskogo analiza vyazhuchikh veshchestv / Gorshkov V.S., Timashev V.V., Save'yev V.G. – M.: Vyssh.shkola, 1981. – 335 s.
5. Brek D. Tseolitovyye molekulyarnyye sita. M.: Mir, 1976. – 784 s.
6. Ferents N.O. Doslidzhennya materialiv dlya teplovogo zakhistu zapobizhnykh vibukhovikh membran / N.O. Ferents, YU.Ye.Pavlyuk, R.I.Berezyuk // Zb. nauk. prats «Pozhezhnabezpeka». – Lviv: LDU BZHD, 2015. №26. – S.172-176.
7. Ferents N.O. Vplyv termoobrobky na vlastyvoli tseolitovoyi porody ta zvaznykh rehovyn na yikh osnovi/ N.O. Ferents, YA.B. Yakymechko, R.I. Semehen, I.V. Solokha // Khimiya, tekhnolohiya rehovyn ta yikh zastosuvannya. Visnyk Derzhavnoho universytetu „Lvivska politekhnikha” – Lviv, 1994. №276. – S.145-147.

