

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

### **ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ТЕПЛООВОГО ЗАХИСТУ ЗАПОБІЖНИХ ВИБУХОВИХ МЕМБРАН**

Показано, що для захисту апарата від руйнування при вибуху необхідно використовувати різноманітні запобіжні пристрої – вибухові клапани або вибухові мембрани. Зазначено, що температура суттєво впливає на механічні властивості матеріалу мембрани і на тиск спрацювання мембран. Доведена ефективність використання для теплового захисту вибухових мембран відходів цеолітних каталізаторів типу «Цеосор 5А», цеолітового туфїту та в'язучих на їх основі. Досліджено фізико-хімічні процеси, які відбуваються при нагріванні вказаних матеріалів.

**Ключові слова:** вибухова мембрана, тепловий захист, температура експлуатації, цеолітовий туфїт, в'язуче

*Н. А. Ференц, Ю. Э. Павлюк, Р. И. Березюк*

### **ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТЕПЛОВОЙ ЗАЩИТЫ ПРЕДОХРАНИТЕЛЬНЫХ ВЗРЫВНЫХ МЕМБРАН**

Показано, что для защиты аппарата от разрушения при взрыве необходимо использовать разнообразные предохранительные устройства – взрывные клапаны или взрывные мембраны. Отмечено, что температура оказывает существенное влияние на механические свойства материала мембраны и на давление срабатывания мембран. Доказана эффективность использования для тепловой защиты взрывных мембран отходов цеолитных катализаторов типа «Цеосор 5А», цеолитового туффита и вязущих на их основе. Исследовано физико-химические процессы, происходящие при нагревании указанных материалов.

**Ключевые слова:** взрывная мембрана, тепловая защита, температура эксплуатации, цеолитовый туффит, вязущее

*N.A. Ferents, Yu.E. Pavluk, R.I. Berezuk*

### **STUDY OF THE MATERIALS FOR THERMAL PROTECTION OF EXPLOSIVE MEMBRANES**

It has been demonstrated that in order to protect the device from destruction by the explosion it is necessary to use a variety of safety devices - explosive valves or membranes. It has been noted that the temperature significantly affects the mechanical properties of the membrane material and membrane pressure drawdown. The efficiency of zeolite catalysts such as "Tseosor 5A" zeolite Tuffite and others for thermal protection of explosive membrane has been proven. The physical and chemical processes that occur during heating these materials have been studied.

**Keywords:** explosive membrane, thermal protection, operating temperature, Tuffite zeolite, binder

### Актуальність проблеми

Вибухи всередині обладнання і виробничих приміщень належать до найбільш небезпечних аварійних ситуацій, характерних для підприємств хімічної та суміжних галузей промисловості. За даними статистики, в хімічній промисловості 20...25% аварій зумовлені вибухами і загоряннями продуктів чи сировини, що переробляється. Руйнування та пошкодження апаратів, що викликані вибухом, сприяють швидкому поширенню пожежі, збільшенню її масштабів. Вибухи ускладнюють дії підрозділів з пожежогасіння та ліквідації аварій, є причиною травмування і загибелі людей. Тому вибухозахист технологічного обладнання дає можливість запобігти вибухам в будівлях і забезпечити вибухобезпеку всього виробництва.

Технологічне обладнання, в якому можливе аварійне підвищення тиску, таїть в собі небезпеку під час експлуатації через руйнування під дією тиску газів. Джерела аварійного зростання тиску в апаратах є різноманітні. Це, зокрема, помилки обслуговуючого персоналу, відмова запірно-регулюючої арматури, порушення функціонування системи автоматичного управління, раптове руйнування внутрішнього обладнання апарата (труб, змійовиків), замерзання води, вихід з-під контролю хімічних реакцій, інтенсивне нагрівання поверхні апарата від зовнішнього джерела, наприклад, в результаті пожежі, сонячної радіації тощо.

У всіх випадках, коли можливе перевищення гранично допустимого тиску, апарат повинен бути надійно захищений від руйнування з допомогою різноманітних запобіжних пристроїв – вибухових клапанів або вибухових мембран, що руйнуються [1].

Метою роботи є дослідження матеріалів для теплового захисту вибухових мембран.

У роботі використовували диференційно-термічний, рентгенофазовий та електронно-мікроскопічний методи аналізу. Диференційно-термічний аналіз проводився на дериватографі Q-1500D системи Ф.Паулік, Г.Паулік, Л.Ердеї. Взірці матеріалу нагрівались при постійній швидкості підвищення температури, яка становила 10 град/хв, максимальна температура нагрівання становила 1000°C. Слід сказати про доцільність використання методу диференційно-термічного аналізу для вивчення поведінки матеріалів в умовах пожежі завдяки широкому температурному діапазону нагрівання речовин (до 1000°C), що дає можливість як ідентифікувати новоутворення в складі досліджуваного матеріалу (основне призначення методу), так і дослідити його поведінку в умовах високих температур. Рентгенофазовий аналіз проводився на дифрактометрі ДРОН-2 (CuK<sub>α</sub>-випромінювання). Він використовувався для визначення якісного складу матеріалів у нормальних умовах (t=20°C) і для прокаленого при температурах t=400°C, t=800°C протягом 2 годин. Електронно-мікроскопічні дослідження проводились на растровому електронному мікроскопі "TESLA-BS-300".

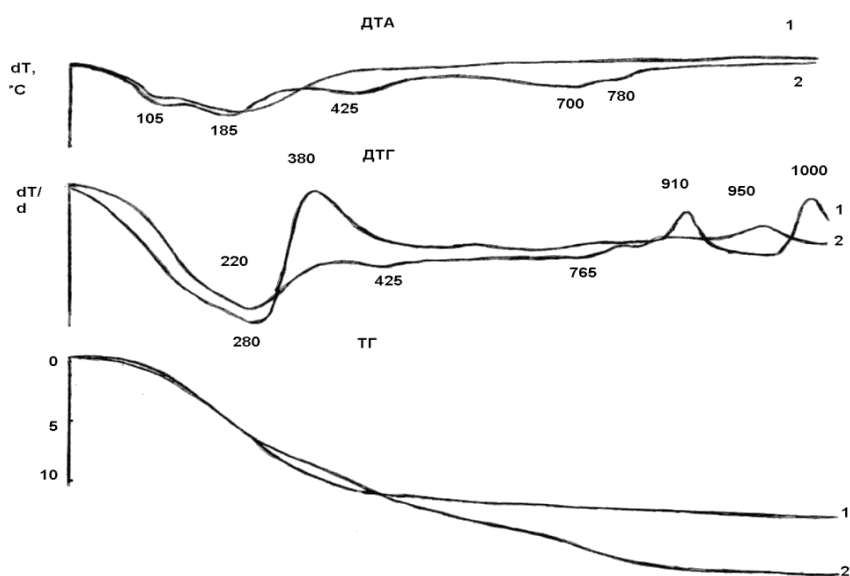
Температура суттєво впливає на механічні властивості матеріалу мембрани і на тиск спрацювання мембран [2]. З підвищенням температури підвищується швидкість корозії та повзучість металу мембрани. Все це призводить до значного впливу температури на термін служби мембран. Залежність максимальної температури експлуатації мембрани від виду матеріалу мембрани показана на рис. 1.



*Рисунок 1 – Залежність максимальної температури експлуатації мембрани від виду матеріалу мембрани*

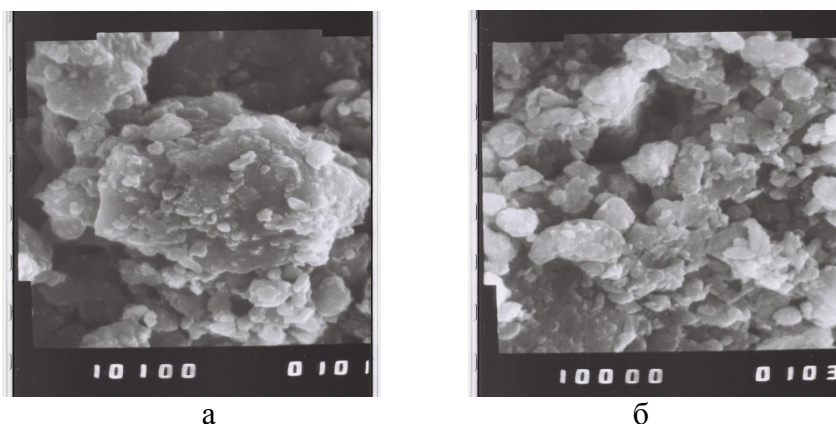
Як показано, максимальна температура експлуатації мембрани не перевищує 450 °С. Ряд апаратів експлуатуються при значно вищих температурах. У зв'язку з тим, у роботі вивчалась поведінка в умовах високих температур матеріалів для теплового захисту вибухових мембран – відходів цеолітних катализаторів типу „Цеосор 5А”, в'язучих на основі відходів цеолітних катализаторів типу „Цеосор 5А”, цеолітового туфїту та в'язучих на основі цеолітового туфїту. Дослідження проводили з допомогою диференційно-термічного, електронно-мікроскопічного та рентгенофазового методів аналізу.

Поведінка відходів цеолітних катализаторів в процесі зростання температури до 1000°С вивчалась з допомогою диференційно-термічного методу аналізу. При нагріванні відходів в температурному інтервалі 120...300°С на кривій ДТГ (рис.2 (1)) спостерігається інтенсивний ендотермічний пік з температурним максимумом при 280°С, що вказує на вилучення з цеолітного мінералу води, при 125°С – фізично зв'язаної, при 180°С – гідроксильної. На кривій ТГ втрата маси становить 27,5%. Одночасно на ендотермічний ефект накладається екзотермічний ефект з температурним максимумом при 380°С. 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°С, відбувається процес вигорання речовин, які адсорбовані цеолітом. Деструкція кристалічної ґратки цеолітного мінералу починається при температурах 765...800°С. Екзотермічний ефект в області 910...920°С, що відбувається без втрати маси, можна віднести до кристалізації з розплаву  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і шпінелідів змінного складу. При температурі 1000°С виявлено інтенсивний екзотермічний максимум, який пов'язаний, очевидно, з модифікаційними перетвореннями SiO<sub>2</sub>, який виділяється в результаті деструкції цеолітних мінералів. Найбільш ймовірно, що утворюється  $\alpha$ -тридиміт.



**Рисунок 2** – Дериватограми відходів цеолітного катализатора типу „Цеосор 5А” (1) і в'язучого на його основі (2)

Мікроструктура відходів цеолітних катализаторів, просторова орієнтація її кристалічних фаз вивчалась методом електронної мікроскопії. Аналіз мікроструктури прокаленого відходу цеолітного катализатора типу „Цеосор 5А” 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.



**Рисунок 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)

При нагріванні цеолітового туфіту і вапняно-пуцоланового каменю на його основі спостерігається ендотермічний ефект в температурному інтервалі до  $200^{\circ}\text{C}$ , який супроводжується максимумом при температурі  $174^{\circ}\text{C}$  і зумовлений вилученням фізично зв'язаної води з гідрослюдистих мінералів. В такому ж інтервалі температур починається виділення цеолітної води клиноптилоліту. Сумарні втрати маси в процесах дегідратації гідрослюдистих мінералів і клиноптилоліту становлять 13 %.

Подальше нагрівання інтенсифікує деструктивні процеси породи. Ендотермічний ефект з максимумом при температурі  $530^{\circ}\text{C}$  зумовлений вилученням конституційної води з гідрослюдистих мінералів. В цій же температурній області завершується вилучення цеолітної води з клиноптилоліту. Процеси дегідратації клиноптилоліту та гідрослюдистих мінералів супроводжуються втратою маси, яка становить 7 %. Вилучення води із структури мінералів в умовах високих температур є плавним і не призводить до розтріскування (руйнування) виробів на його основі, а спричиняє лише їх усадку.

Згідно з результатами рентгенофазового аналізу, нагрівання проби до  $400^{\circ}\text{C}$  не приводить до зміни структури основних породоутворюючих мінералів. На дифрактограмі наявні основні максимуми раніше ідентифікованих мінералів. При цьому можна зауважити зменшення інтенсивності дифракційних максимумів клиноптилоліту та гідрослюди, що свідчить про вилучення води із структури вказаних мінералів. На дифрактограмі цеолітового туфіту, прокаленого при температурі  $800^{\circ}\text{C}$ , відсутні дифракційні максимуми клиноптилоліту, тобто термообробка призводить до руйнування його кристалічної структури. На дифрактограмі цеолітового туфіту ідентифікується кварц. Відомо [4], що при температурах  $573^{\circ}\text{C}$  і  $870^{\circ}\text{C}$  відбуваються поліморфні перетворення кварцу за схемою:  $\beta\text{-кварц} \xrightarrow{573^{\circ}\text{C}} \alpha\text{-кварц} \xrightarrow{870^{\circ}\text{C}} \alpha\text{-тридиміт}$ . Такі перетворення супроводжуються зміною об'єму. Однак, у вказаній температурній області відсутні будь-які ендотермічні ефекти, які б свідчили про поліморфні перетворення кварцу. Таким чином, можна стверджувати, що у зв'язку з невеликим вмістом кварцу у цеолітовому туфіті, деструктивні процеси, зумовлені поліморфними перетвореннями кварцу, відсутні.

Матеріали для теплового захисту вибухових мембран та гранично допустима температура їх експлуатації приведені в таблиці 1.

**Таблиця 1**

*Матеріали для теплового захисту вибухових мембран*

Матеріал	Стан матеріалу	Гранично допустима температура, $^{\circ}\text{C}$
Відходи цеолітних каталізаторів типу „Цеосор 5А”	Крихта	750
В'язуче на основі відходів цеолітних каталізаторів типу „Цеосор 5А”	Моноліт	450
Цеолітовий туфіт	Крихта	750
В'язуче на основі цеолітового туфіту	Моноліт	450

Шар теплоізоляційного матеріалу розташовується на зовнішній стороні вибухової мембрани. Гранично допустима висота насипного шару теплоізоляційного матеріалу залежить від робочого діаметра мембрани. При робочому діаметрі мембрани  $d_p = 50$  мм висота насипного шару становить  $h = 60$  мм; при  $d_p = 100 - 200$  мм висота шару –  $h = 120$  мм; при  $d_p = 400 - 500$  мм висота шару –  $h = 220$  мм.

#### Висновок

В роботі доведена ефективність використання для теплового захисту вибухових мембран відходів цеолітних каталізаторів типу „Цеосор 5А”, цеолітового туфіту та в'язучих на їх основі. При використанні цеолітового туфіту для теплового захисту вибухових мембран, які експлуатуються в умовах високих температур, є незначними деструктивні процеси, які зумовлені поліморфними перетвореннями кварцу, оскільки вміст його у цеолітовому туфіті є низький, а процеси дегідратації основних мінералів (клинотиллоліту та гідрослюди) є плавними. Дослідження поведінки вапняно-пуцоланового каменю на основі цеолітового туфіту в умовах високих температур показали, що суттєві деструктивні процеси відбуваються при температурах більше  $750^{\circ}\text{C}$ .

#### Список літератури

1. ДНАОП 0.00-1.07-94. Правила будови та безпечної експлуатації посудин, що працюють під тиском. – К.: 1994.
2. Водяник В. И. Взрывозащита технологического оборудования / Водяник В. И. – М: Химия. 1991. – 254с.
3. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вязучих веществ / Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. – М.: Высш.школа, 1981. – 335 с.
4. Ференц Н.О. Вплив термообробки на властивості цеолітової породи та зв'язних речовин на їх основі /Ференц Н.О., Якимечко Я.Б., Семеген Р.І., Солоха І.В. // Хімія, технологія речовин та їх застосування. Вісник Державного університету „Львівська політехніка” – Львів, – 1994. – №276. – С.145-147.

#### References:

1. DNAOP 0.00-1.07-94. Pravila budovu ta bezpechnoyi ekspluatatsiyi posudun, shcho pratsuuat pid tuskom. – K.: 1994.
2. Vodyanik V. I. Vzrivozashchita technologicheskogo oborudovaniya / Vodyanik V. I. – M: Himiya. 1991. – 254 s.
3. Gorshkov V.S. Metodu fiziko-himicheskogo analiza vyazhushchih veshchestv / Gorshkov V.S., Timashov V.V., Savelev V.G. – M.: Vusshaya shkola, 1981. – 335 p.
4. Ferents N.A. Vpluv termoobrobku na vlastuvosti tseolitovoi porodi ta zvyaznuch rechovun na iich osnovi/ Ferents N.A., Yakimechko Ya.B., Semegen R.I., Solocha I.V. // Himiya, technologiiya rechovun ta iich zastosuvannya. Visnik Derzhavnogo universitetu „Lvivska politechnika” – Lviv, – 1994. – №276. – S.145-147.