

УДК 614.842.86

З.В. Андрусак

ОБҐРУНТУВАННЯ МЕТОДУ ОЦІНКИ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ ГАЗОХІМЗАХИСНОГО КОСТЮМУ

В роботі обґрунтовано метод оцінки впливу на захисні показники якості (хемостійкість) газохімічного костюма пожежників-рятувальників. Ідея роботи полягає в обґрунтуванні розробки метода оцінювання показників якості пакета спеціальних матеріалів які визначають час захисної дії костюму в умовах дії агресивного середовища. На основі проведеного аналізу, встановлено, що в Україні немає стандарту який би регламентував визначення захисних показників якості (хемостійкість) пакета спеціальних матеріалів газохімічного костюма. Таким чином теоретичне значення роботи полягає у розкритті закономірностей з визначення часу захисної дії газохімічного одягу пожежника при дії агресивного середовища.

Ключові слова: амоніак, надзвичайна ситуація, газохімічний костюм, показники якості.

Z. Andrusyak

RATIONALE EVALUATION METHOD OF QUALITY FOR SUIT WHICH PROTECT AGAINST EXPOSURE TO CHEMICALS

In this paper, a method grounded assessment of the safety performance quality (chemical resistance) of firemen suit. The idea of work is to justify the development of a method of evaluation of quality indicators package of special materials that determine the time of protective action suit in aggressive environment conditions. From the above analysis, it was found that in Ukraine there are no standards to regulate the definition of protective quality indicators (chemical resistance) package of special materials suit which protect against exposure to chemicals. Thus the theoretical value of the work lies in uncovering patterns to determine the time of protective action which protect against exposure to chemicals firefighter clothing when exposed to aggressive environments.

Keywords: ammonia, emergency, which protect against exposure to chemicals, quality.

Хімічна небезпека в Україні пов'язана із наявністю об'єктів, що використовують небезпечні хімічні речовини, із забрудненням довкілля та утворенням відходів. У 2011 році у промисловому комплексі України функцінувало 1093 об'єкти, на яких зберігається або використовується у виробничій діяльності понад 275,24 тис. т небезпечних хімічних речовин, у тому числі: 5,2 тис. т хлору, 129,1 тис. т аміаку та 140,8 тис. т інших небезпечних хімічних речовин.

При проведенні работ з виготовлення амоніаку, перевірок справності обладнання аміакопроводу чи експлуатації аміачних холодильних установок (АХУ) необхідно особливо точно дотримуватись правил безпеки праці та мати спеціалізований захисний одяг. Через незахищеність персоналу можливі катастрофічні наслідки, прикладом стала надзвичайна ситуація яка виникла 6 серпня 2013 року на Горлівському хімічному заводі «Стірол». Відбулась розгерметизація аміакопроводу діаметром 150 мм, робочий тиск 12 атм, отвір розгерметизації склав 100 см². Офіційною причиною аварії є застарілість технологічного обладнання, а саме товщина стінок аміакопроводу з нормативних 5 мм набула 0.8 мм. В наслідок аварії загинуло 5 осіб і 18 госпіталізовані у важкому стані.

За ступенями хімічної небезпеки ці об'єкти розподілені на:

- I ступеня хімічної небезпеки - 80 об'єктів
- II ступеня хімічної небезпеки - 159 об'єкти
- III ступеня хімічної небезпеки - 212 об'єктів

- IV ступеня хімічної небезпеки - 642 об'єктів

Абсолютна більшість підприємств усіх галузей промисловості працює на технічно застарілому обладнанні яке не може забезпечити надійної експлуатації установ, тому персонал має бути оснащений спеціалізованими засобами індивідуального захисту, які будуть відповідати нормативним вимогам експлуатації захисного одягу (ЗО). Найбільш поширеними небезпечними хімічними речовинами на підприємствах хімічної промисловості є аміак, хлор двоокис азоту, акрилонітрил, сірковий ангідрид, концентрована азотна та сірчана кислоти, метанол, бензол, карбамідо-аміачні суміші, їдкий натрій, формалін тощо.

Метою роботи є обґрунтування методу оцінки впливу на захисні показники якості (хемостійкість) засобів індивідуального захисту.

Газохімізахисний одяг пожежника – спеціальний одяг, призначений для захисту тіла пожежника від впливу шкідливих речовин. Він забезпечує захист персоналу під час виконання щоденних, регламентних, ремонтно-профілактичних робіт, а також у разі аварійних та відновлювальних робіт. За типами конструктивного виконання захисний одяг (ЗО) поділяють на герметичний, ізолювальний, фільтрувальний і негерметичний технологічний.

Застосування нових матеріалів, сучасних технологій проектування і виготовлення дає змогу створити ЗО, який може забезпечити високий рівень захисту, надійності та комфортності під час експлуатації. ЗО повинен забезпечити відповідний мікроклімат для працівника, захист працівника від впливу несприятливих чинників зовнішнього середовища та не створювати негативних умов для нормальної життєдіяльності. Під час розроблення сучасних систем індивідуального захисту необхідно враховувати мікрокліматичні характеристики промислового середовища, основні робочі рухи і положення тіла працівника, функціональні рівні його діяльності [1,2]. Це зумовлює необхідність аналізу багатофакторної моделі “Промислове середовище – захисний комплект – процес і результат діяльності – самопочуття та здоров’я працівника”.

Захисний одяг (комплект) створює навколо тіла людини мікроклімат, який залежить від кількох факторів: теплового стану людини, який обумовлено рівнем енерговитрат та індивідуальними властивостями; параметрів мікроклімату – температури, вологості, тиску, швидкості зміни повітря; властивостей одягу – конструкції, фізико-механічних і гігієнічних характеристик матеріалу; умов застосування – пакета матеріалів і одягу. У процесі виникнення надзвичайної ситуації (НС) слід враховувати можливі зміни небезпечних факторів. Залежно від потенційних умов забезпечення необхідного рівня захисту приймають рішення про використання того або іншого виду ЗО. Термін перебування в ізолювальному або герметичному ЗО, який виготовляють з полімерних матеріалів, в основному обмежений, зважаючи на можливе перегрівання або переохолодження людини. Загальною вадою, недоліком полімерних матеріалів є їхня незначна тепло- і повітропроникність. Водяна пара (волога) скупчується на внутрішньому боці матеріалу, а потім конденсується. Утворений конденсат зволожує внутрішній шар одягу, що різко знижує його теплозахисні властивості та створює у працівника відчуття дискомфорту.

Параметри зовнішнього середовища в приміщеннях з аміаком наступні: діапазон температур від -34°C до 20°C , вологість – від 35 до 99%, швидкість повітря, що обдуває людину в костюмі, може становити $0,05\div 0,3$ м/с. Ступінь важкості робіт, який враховує рівень енергетичних витрат, а також виділення тепла, коливається від легких (менших 150 Вт) до граничних ($350\div 700$ Вт), які можуть існувати під час аварійних ситуацій (НС). Проведення натурних випробувань одягу для широкого діапазону зміни факторів впливу вимагає значних фінансових затрат і часу. Для отримання характеристик теплообмінних процесів для окремого виду ЗО кількість таких натурних випробувань може бути близьким до кількох сотень, тому для оцінювання функціональних можливостей одягу при НС доцільно використовувати результати обчислювального експерименту.

У момент контакту агресивного середовища і зразків спеціальних матеріалів з полімерним покриттям у залежності від їх природи одночасно відбувається цілий перелік

контрольованих і не контрольованих фізико-хімічних процесів, серед яких найбільш важливими є такі:

- адсорбція компонентів агресивного реагенту поверхнею полімерного покриття
- дифузія в об'єм (товщину) полімеру агресивного середовища;
- дифузія продуктів деструкції до поверхні полімерного зразка матеріалу;
- десорбція продуктів деструкції полімеру з його поверхні.

Серед вказаних процесів найбільшу увагу при проведенні досліджень науковці приділяють адсорбції (особливо хемосорбції) та дифузії агресивних речовин (пара, газ, рідина), а також реакціям їх взаємодії, про що стверджується в роботах. Це зрозуміло, тому що в умовах експлуатації під впливом агресивних середовищ матеріал спеціального одягу (не тільки з полімерним покриттям) змінює свої загальні фізико-хімічні показники, що призводить до зменшення їх розривальних характеристик щодо вихідних показників. Таким чином, хемосорбція як один із результатів контакту полімерного покриття з агресивним середовищем призводить до його хімічної деструкції, яка являє собою складний фізико-хімічний процес, що одночасно вмщує дифузію у об'ємі проходження хімічних реакцій в полімері з послідовним перетворенням хімічно нестійких зв'язків. Тому, знання про механізм хімічної деструкції як незворотній процес дозволяє прогнозувати захисні та експлуатаційні характеристики спеціальних матеріалів для одягу пожежників.

Відомо, що всі агресивні реагенти, до яких, безперечно, належать мінеральні кислоти і луги, за характером дії на об'єкти поділяються на фізично та хімічно активні. Фізично активні реагенти можуть сорбуватися полімером, змінюючи при цьому значення поверхневої енергії на межі розподілу "полімер–середовище", що приводить до послаблення міжмолекулярної взаємодії, зміни механічних, реологічних, діелектричних, адгезійних та інших показників, а також кольору, ступеня набухання тощо [3]. Але основна характеристика фізично активних реагентів – це зворотність показників матеріалів після проведення дослідження. Винятком у даному випадку може бути незворотній процес, що відбувається між органічним реагентом ароматичного ряду та натуральним каучуком від набухання зразка і до його абсолютного розчинення.

На відміну від фізичних, хімічно активні реактиви, що діють на зразки матеріалів, викликають незворотні явища, які є основною причиною змін їх структурно-морфологічних показників (жорсткість, розривальне навантаження, зсідання тощо).

Так, у роботі обґрунтовано, що в залежності від дифузійних процесів і хімічних реакцій між агресивною рідиною і полімером його деструкція може відбуватися в трьох зонах.

Перша зона – внутрішня дифузійно-кінетична, яка характеризується власне деструкцією, що збільшується як у часі, так і в об'ємі зразка.

Друга зона – внутрішня кінетична, в якій процес деструкції проходить з однаковою швидкістю по всьому доступному для реагенту об'єму.

Третя – це зовнішня дифузійно-кінетична зона. Деструкція в третій зоні проходить у тонкому поверхневому шарі постійного розміру, який може становити моношар власне полімера. Якщо процес хімічної деструкції проходить у внутрішній дифузійно-кінетичній та внутрішній кінетичній зонах, то при визначенні кінетичних параметрів, необхідно враховувати доступність і реакційну здатність функціональних груп зразків полімерів, що досліджуються. При цьому слід пам'ятати, що в разі аморфно-кристалічних полімерів (наприклад, целюлози) концентрація агресивного реагенту в аморфних ділянках буде значно більшою, ніж у кристалічних, тому що в кристалах вказані реактиви майже не розчиняються. Це явище пов'язано з тим, що високоорганізована кристалічна структура полімеру ускладнює дифузійний процес в його об'ємі і тим самим суттєво знижує вплив агресивного середовища. Таким чином, ступінь кристалічності полімеру переважно є більш важливим фактором, ніж наявність або відсутність просторових зв'язків.

Відомо також, що реакційна здатність полімеру і доступність його функціональних груп до впливу реагенту залежить від температури, тобто при підвищенні температури розчину, швидкість руйнування зразків значно збільшується.

Отже, якщо проаналізувати літературні джерела і припустити можливість використання текстильних матеріалів з полімерним покриттям для виготовлення базової конструкції одягу пожежників, то стає очевидно, що до основних факторів, які впливатимуть на хімічну стійкість зразка, можна віднести будову і хімічний склад полімеру, природу і хімічний склад агресивного реагенту, а також температуру проведення експериментів.

Обґрунтування розробки методу для вивчення спеціальних матеріалів на проникнення агресивними рідинами.

Існуючі закордонні методи [1], які використовуються і в теперешній час є суб'єктивними, оскільки обмежені вибором агресивних реагентів для проведення експериментів, їх концентрацій, температур тощо, а спостереження за закінченням, контрольного часу, значення якого неоднакове, проводиться візуально.

Згідно класифікації, розробленої професором Мичко А., методи оцінки проникнення текстильних матеріалів для спеціального одягу агресивними рідинами відносяться тільки до класу кількісних. Експерименти, завдяки створеним приладам і устаткуванням, можна проводити в статичних та динамічних умовах, а також при постійному напруженні проби, або при постійній її деформації. Вказані пристрої автоматизовані, а методи контролю моменту проникнення агресивної рідини (електричні, хімічні, оптичні тощо) дають змогу встановити час проходження дифузійних процесів.

Відомо, що міграція таких низькомолекулярних речовин як, наприклад, мінеральні кислоти і луги через товщу зразків відбувається з області де їх хімічний потенціал завищений, в напрямку його зменшення. В зв'язку з тим, швидкість проникнення (або масоперенос) може бути виражена такою залежністю:

$$M = \kappa \cdot P, \quad (1)$$

де κ – коефіцієнт проникнення;

P – сила (енергія), яка відповідає за масоперенос.

Такою силою в нашому випадку можуть бути структурні особливості проби (товщина, пористість, волокнистий склад тощо), наявність різниці в тиску, температурі, концентрації та інше. А взагалі проникнення – це властивість пористого матеріалу пропускати рідину по товщині структури під дією градієнта (різниці) тиску по одну і другу сторони проби. Вказана властивість описується лінійним законом Дарей з якого теоретично можна розрахувати головну складову – час проникнення, за формулою:

$$t = \frac{S \cdot \Delta P \cdot b}{\rho \cdot d} [c], \quad (2)$$

де S – площа зразка;

ΔP – перепад тиску;

ρ – питома вага рідини, що залежить від концентрації;

b – товщина проби;

d – пористість проби.

Теоретичний розрахунок часу проникнення можна віднести до матеріалів, які є абсолютно хімічно стійкими. В протилежному разі, окрім процесу дифузії, йде процес деструкції (руйнування) проби що досліджується. Але оскільки динаміка руйнування полімерів залежить від їх природи, то враховувати це аналітично в роботі даного рівня є складно. Тому, для вивчення проникнення агресивних рідин по відношенню до зразків з

полімерним покриттям, і з врахуванням того, що реагенти, які досліджуються є електропровідними, був вибраний метод, який пов'язаний з вказаними властивостями.

Практично, процес хімічної деструкції, наприклад, у зовнішній дифузійно-кінетичній зоні характеризується швидкістю дифузії агресивного середовища, яка може бути меншою швидкістю хімічної реакції. У такому випадку макрокінетичний процес деструкції, що проходить у тонкому реакційному шарі, можна записати наступним виразом [4]:

$$\frac{du}{dt} = K \cdot C_n \cdot C_{роз}^{-1} \cdot S, \quad (3)$$

де K – константа швидкості розпаду хімічно нестійких зв'язків;
 C_n – концентрація хімічних зв'язків, що розпалися;
 $C_{роз}^{-1}$ – концентрація розчинника в полімері;
 $C_{роз}$ – концентрація розчинника в реакційній зоні зразка полімеру;
 S – площа поверхні полімерного зразка.

При розв'язанні цього рівняння передбачається, що зразок виготовлений з орієнтованого полімеру, макромолекули якого розміщені паралельно поверхні розділу, тобто на боковій поверхні до стержня з урахуванням товщини. У процесі хімічної деструкції товщина і маса вказаного зразка постійно змінюватимуться в часі, що можна виразити наступними рівняннями:

$$l = l_0 - K \cdot \frac{M}{A} \cdot C_n^0 \cdot \frac{1}{z\rho} C_{роз}^{-1} \cdot C_{роз} \cdot t \quad [M], \quad (4)$$

$$m = m_0 - K \cdot \frac{M}{A} \cdot C_n^0 \cdot \frac{1}{z} C_{роз}^{-1} \cdot C_{роз} \cdot S, \quad (5)$$

Тоді час повного руйнування (наприклад, пластини) буде дорівнювати:

$$t = \frac{m_0 \cdot \rho}{K \cdot \frac{M}{A} \cdot C_n^0 \cdot \frac{1}{z} C_{роз}^{-1} \cdot C_{роз} \cdot S} \quad [c], \quad (6)$$

де l_0 – вихідна товщина полімерного зразка;
 M – молекулярна маса мономерного ланцюга;
 A – тип реакції при деструкції (наприклад, кислотний каталіз);
 C_n^0 – величина концентрації активних центрів;
 m_0 – вихідне значення маси зразка;
 ρ – питома вага полімеру.

Очевидно, що наведені кінетичні рівняння дають змогу уявити хімічну деструкцію тільки теоретично, тому що сам процес руйнування являє собою складну математичну залежність, оскільки, наприклад, реакційна здатність одночасно може характеризуватися швидкістю дифузії агресивного розчину, швидкістю хімічної реакції і деструкції, що проходять спочатку в певній реакційній зоні, а з часом, збільшуючись, досягають розміру зразка, що досліджується. Тому ступінь впливу агресивних рідин, особливо на хімічну стійкість, коректно вивчати за допомогою контролювання змін таких механічних властивостей зразка як, розривальні характеристики, видовження по основі або внутрішнього покриття, жорсткість в певних напрямках, стійкість до стирання по площині тощо. При

цьому необхідно зазначити, що поняття „захист”, пов'язане тільки із захисними властивостями матеріалів для ЗІЗ, все – таки повинно бути комплексним, тобто теоретично і практично його необхідно вивчати з таких двох науково-дослідних позицій як хімічна стійкість (хімостійкість) спеціальних матеріалів до впливу агресивних рідин певної або конкретної концентрації та їх проникність через товщину зразків (дифузія).

Висновок. Таким чином, хімічна стійкість буде залежати від природних характеристик спеціального волокнистого матеріалу (волокно, полімерне покриття, технологія виготовлення, наявність вулканізації тощо) і природи полімеру, а також від таких характеристик хімічного реагенту, як його рН, температура, концентрація тощо. Це пов'язано з тим, що костюм пожежника загального призначення повинен захищати від впливу таких мінеральних кислот – 20 %-ї сірчаної, соляної, азотної і 20%-го лугу (гідроксид натрію) – та поверхнево-активних речовин. Окрім цього, необхідно зазначити, що дія на зразок матеріалу (наприклад, з поліаміду) буде відрізнятися в залежності від природи, концентрації, часу впливу та температури хімічного реагенту.

На даний момент в Україні немає стандартів де було б вказано норми за якими треба виготовляти захисні костюми з урахуванням часу захисної дії, який вони повинні забезпечувати, та не розроблено методики їх випробовування. Тому методики оцінки впливу на руйнівні характеристики (хімостійкість) зразків теж повинні бути науково обґрунтованими та диференційованими.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. EN 469:2005 / Protective clothing for firefighters. Performance requirements for protective clothing for firefighting. – 52 pp. – ISBN 0-580-47908-0.
2. ДСТУ 4366:2004 (ISO 11613:1999. NEQ; EN 469:1995. NEQ) / Одяг пожежника захисний. Загальні технічні вимоги та методи випробовування// Чинний 01.07.05. – К.: Вид-во держспоживстандарт, 2004. – 34 с.
3. Перепечко І.І. Акустичні методи дослідження полімерів / Перепечко І.І. // – М.: Хімія, 1973. – 253 с.
4. Кассандрова О.Н. , Лебедев В.В. Обработка результатов спостережень / Кассандрова О.Н. , Лебедев В.В. – М.: Наука, 1970. – 103 с.

