

**Державна служба України з надзвичайних ситуацій
Черкаський інститут пожежної безпеки
імені Героїв Чорнобиля Національного університету
цивільного захисту України**

С. В. Жартовський, О. М. Мирошник, Є. О. Тищенко

Вогнегасні порошки та умови їх застосування

навчальний посібник

Черкаси-2020

УДК 662
Ж 36

*Рекомендовано до друку методичною радою
Черкаського інституту пожежної безпеки
імені Героїв Чорнобиля НУЦЗ України,
протокол № 2 від «08» жовтня 2020 року*

Рецензент:

Ващенко В. А., д. т. н., професор, завідувач кафедри фізики
Черкаського державного технологічного університету

Ж 36 Жартовський С. В.

Вогнегасні порошки та умови їх застосування : навч. посібн. /
Жартовський С. В., Мирошник О. М., Тищенко Є. О. –
Черкаси: видавець Третяков О.М., 2020. – 250 с.

ISBN 978-617-7827-09-1

Даний посібник призначений для курсантів та студентів вищих навчальних закладів, що навчаються за фахом у галузі знань «Цивільна безпека» за напрямами підготовки «Пожежна безпека», «Охорона праці», «Цивільний захист».

У посібнику детально розглянуто горіння як різновид хімічної реакції, моделювання глибинних процесів гальмування та припинення горіння. Висвітлено сучасне трактування механізму припинення горіння порошками, тенденція розробки рецептур вогнегасних порошків, та методи визначення їх вогнегасної ефективності. На основі результатів новітніх досліджень обґрунтовано найбільш ефективне застосування порошків для гасіння пожеж в реальних умовах збільшення або зменшення концентрації кисню в зоні горіння.

УДК 662

ISBN 978-617-7827-09-1

© Жартовський С. В.,
Мирошник О. М.,
Тищенко Є. О., 2020

ЗМІСТ

Розділ 1. Загальні відомості про процеси горіння	7
1.1 Горіння як різновид хімічної реакції	7
1.1.1 Типи горіння.....	13
1.1.2 Структура полум'я; горючість речовин	17
1.2 Матеріальний баланс процесу горіння	22
1.2.2 Розрахунок об'єму повітря, необхідного для спалювання речовини.....	25
1.2.3 Продукти згоряння. Дим	31
Контрольні питання до розділу 1	39
Розділ 2. Системний підхід у визначенні пожежної безпеки об'єктів ..	41
2.1 Загальні відомості про системний підхід	41
2.2 Система забезпечення пожежної безпеки об'єкта як складна система.....	45
2.3 Моделювання складних систем.....	48
2.4 Моделювання глибинних процесів припинення горіння квантовохімічними розрахунками іон-молекулярних і іон-радикальних комплексів	51
2.4.1 Напівемпіричний метод, що ґрунтується на схемі розрахунку ефективних зарядів.....	57
2.4.2 Розрахування іон-молекулярних і іон-радикальних комплексів для дослідження процесів інгібування горіння порошками галогенідів лужних металів.....	67
2.5 Моделювання процесу гальмування горіння полум'я фосфор- і азотовмісними речовинами	76
Контрольні питання до розділу 2	81
Розділ 3. Порошкові вогнегасні речовини	82
3.1 Сучасні тенденції в області розробки рецептур вогнегасних порошоків.....	82
3.2 Сучасне трактування механізму припинення горіння порошками	89
3.3 Механізм припинення горіння порошковими вогнегасними речовинами.....	93
3.4 Неадитивності вогнегасної дії сумішей порошкових вогнегасних речовин.....	102
Контрольні питання до розділу 3	108
Розділ 4. Процеси припинення горіння газоповітряного полум'я з перемінним вмістом кисню порошковими вогнегасними речовинами	109

4.1 Критерії оцінки вогнегасної ефективності порошків і аналіз лабораторних методів її визначення.....	109
4.2 Метод визначення вогнегасної ефективності порошкових речовин при гасінні газоповітряного полум'я з перемінним вмістом кисню	114
4.3 Обґрунтування і розробка методики проведення досліджень гасіння полум'я газоповітряного середовища зі змінним вмістом кисню бінарними порошковими сумішами.....	123
4.4 Визначення ефективності порошкових вогнегасних речовин при гасінні газоповітряного полум'я з пониженим вмістом кисню	131
4.5 Визначення ефективності порошкових вогнегасних речовин при гасінні газоповітряного полум'я з підвищеним вмістом кисню	138
4.6 Визначення ефективності бінарних порошкових вогнегасних речовин при гасінні газоповітряного полум'я з перемінним вмістом кисню	147
Контрольні питання до розділу 4.....	165
Розділ 5 Протипожежний захист об'єктів зі змінною концентрацією кисню	167
5.1 Пожежа та її розвиток.....	167
5.1.1 Класифікація пожеж	167
5.1.2 Пожежна навантага і її розподіл.....	170
5.1.3 Пожежна навантага і пожежонебезпека об'єкта.....	172
5.1.3.1 Розрахункова пожежна навантага	173
5.1.3.2 Оцінювання пожежонебезпеки об'єкта	177
5.1.4 Основні параметри, які характеризують розвиток пожежі, динаміка пожеж	182
5.1.5 Зони пожежі.....	185
5.2 Пожежі на закритому об'єкті (внутрішні пожежі)	188
5.2.1 Механізм припинення горіння на закритому об'єкті.....	201
5.2.2 Умови флегматизування азотом пароповітряних сумішей легкозаймистої рідини	208
5.3 Припинення горіння вогнегасними порошками	221
5.4 Застосування порошкових вогнегасних речовин та їх бінарних сумішей для гасіння пожеж в умовах зменшення концентрації кисню в закритих об'єктах	236
5.5 Застосування порошкових вогнегасних речовин та їх бінарних сумішей для гасіння пожеж в умовах підвищеного вмісту кисню в газоповітряному середовищі об'єктів.....	242
Контрольні питання до розділу 5.....	247
Література.....	248

ПЕРЕДМОВА

Навчальний посібник «Вогнегасні порошки та умови їх застосування» призначений для курсантів, студентів та слухачів заочної та дистанційної форм навчання у галузі знань 1702 «Цивільна безпека» за напрямами підготовки 6.170203 «Пожежна безпека», 6.170201 «Цивільний захист».

Навчальний посібник складається із п'яти розділів з контрольними питаннями до висвітлених тем та переліку літератури. Зміст навчального посібника охоплює теми програм дисциплін «Теорія розвитку та припинення горіння», «Пожежна тактика» та «Пожежна профілактика технологічних процесів». У перших двох розділах приведено загальні відомості про процеси горіння та викладено основи системного підходу у визначенні пожежної безпеки об'єктів. У третьому розділі висвітлено сучасні тенденції з розробки вогнегасних порошоків та механізму припинення горіння порошоківими сумішами. У четвертому розділі розглянуто методи та критерії оцінки вогнегасної ефективності порошоків, обґрунтовано результати лабораторних методів визначення вогнегасної ефективності порошоків в умовах зменшення та збільшення концентрації кисню в зоні горіння. У п'ятому розділі розглянуто особливості виникнення та розвитку пожеж, порядок визначення їх основних параметрів та запропоновано сучасні методи застосування вогнегасних порошоків для гасіння об'єктів в реальних умовах зменшення або збільшення концентрації кисню в закритих об'єктах.

Вирішення проблем протипожежного захисту та боротьби з пожежами в сучасних умовах набуває все більшої актуальності у зв'язку з технічним переозброєнням, модернізацією підприємств та виробництв, впровадженням технологій з використанням нових вибухо- та пожежонебезпечних речовин і матеріалів, що потребує більш ефективного і селективного застосування вогнегасних речовин для пожежогасіння. Висока спроможність швидко припиняти горіння та універсальний механізм вогнегасної дії порошоків дозволяє використовувати їх як один із найбільш прийнятних і екологічно безпечних вогнегасних засобів, але більш ефективному і економічному їх застосуванню перешкоджає недостатнє вивчення особливостей їх вогнегасної дії в конкретних умовах пожеж, коли змінюється концентрація кисню в зоні горіння.

З позицій сучасного трактування механізму гасіння полум'я порошками, а також теорії процесів горіння та ланцюгових реакцій найбільш перспективним способом підвищення їх вогнегасної спроможності є посилення їх інгібуючих властивостей. Досягнути цього шляхом пошуку нових, більш ефективних інгібіторів проблематично у зв'язку з вичерпністю можливих сировинних компонентів та комплексом вимог до показників, яким повинні відповідати вогнегасні порошки, що нормуються ДСТУ 3105-95 «Порошки вогнегасні. Загальні технічні вимоги і методи випробувань.» Тому новим і більш перспективним вбачається напрямок з одночасного використання двох і більше порошкових інгібіторів, не адитивність спільної дії яких повинна мати синергічний ефект у реальних умовах гасіння пожеж, коли змінюється концентрація кисню в газоповітряному середовищі зони горіння.

На особливу увагу заслуговує результат спільної участі різних за природою інгібіторів в умовах змінної концентрації кисню в реакційній суміші, якою є полум'я вуглеводнів. У таких умовах вогнегасна ефективність порошкової суміші може не змінюватися (це свідчить про наявність адитивного характеру спільної дії інгібіторів), а також посилюватись або знижуватись, що є проявом неадитивності їх спільної дії.

Аналіз вогнегасної здатності високодисперсних хімічних сполук лужних металів показує, що їх ефективність змінюється в такій послідовності:

гідроксили > оксиди > карбонати > бікарбонати > хлориди,

а ряди вогнегасної ефективності металів для однотипних сполук мають вигляд:

гідроксили: калій > натрій > літій > рубідій > цезій ≥ магній;

оксиди: калій > натрій > літій > цезій > рубідій ≥ магній;

карбонати: калій > натрій > рубідій > цезій > літій;

хлориди: калій ≥ натрій > рубідій > цезій > літій ≥ магній.

Таким чином, високодисперсні хімічні сполуки калію є найбільш ефективними із сполук лужних металів для використання в ролі інгібуючих компонентів вогнегасних порошків.

Встановлені закономірності підвищення вогнегасної здатності порошків в умовах зниження концентрації кисню дозволяють розширити можливості ефективного застосування комбінованого пожежогасіння розбавленням газоповітряного середовищі інертними газами з одночасним інгібуванням осередків горіння порошками.

Застосування систем пожежогасіння інертними газами обмежуються розмірами приміщень, що захищаються, та необхідністю забезпечення безпеки людей в умовах зниження концентрації кисню. При застосуванні комбінованого пожежогасіння достатньо розбавити газоповітряне середовище азотом до мінімальних безпечних для життя людей концентрацій кисню (до 14-16 % (об.) і більш ефективно використовувати порошки для інгібування осередків горіння. Значну перспективу для застосування в таких комбінованих системах протипожежного захисту об'єктів має технологія та обладнання для регулювання газового складу повітря в приміщеннях на основі полімерних мембран (розробка Українського науково-дослідного інституту волокон, м. Київ).

Враховуючи, що при використанні генераторів вогнегасного аерозолі знижується концентрація кисню в приміщенні, а також наявність синергізму спільної дії порошкових компонентів на основі бікарбонату натрію та калійхлоридній основі, пропонується комбіноване застосування аерозольних систем для локалізації пожеж класів А, В і С з одночасним гасінням осередків горіння порошками ПСБ-3 або ПХ. Така тактика пожежогасіння може бути ефективною при гасінні великих та складних пожеж мало чисельними гарнізонами пожежної охорони.

Гасіння пожеж та запобігання вибухам у середовищі з підвищеним вмістом кисню носить проблемний характер, тому що процес горіння в таких умовах характеризується великими швидкостями та високими температурами, супроводжується детонацією, негорючі речовини в умовах підвищеного вмісту кисню здатні інтенсивно горіти, що, в свою чергу, потребує надійних, швидкодіючих та вискоефективних засобів пожежогасіння. Аналіз результатів експериментальних досліджень показує, що порошки на основі бікарбонату натрію (ПСБ; ПСБ-3; ПСБ-3М), а також на основі амофосу (П-1А; П-2АП; П-4АП; П-2АПМ) можна ефективно використовувати для гасіння пожеж в умовах відношення азоту до кисню в межах 2,35-2,45, тобто при концентрації кисню не більше 28-30% (об.). Найбільш ефективно в середовищах із підвищеним вмістом кисню можуть використовуватися порошки на калійхлоридній основі.

Бінарні порошкові суміші на основі бікарбонату натрію та хлориду калію в співвідношенні 1:1 (50% на 50%) мають значно кращу ефективність для пожежогасіння в середовищах із підвищеним вмістом кисню, ніж окреме їх використання в аналогічних умовах.

Для розбавлення концентрації кисню в газоповітряному середовищі ефективно можна використовувати аерозольні вогнегасні суміші, які залежно від виду горючих речовин здатні швидко знизити концентрацію кисню:

- від 30% (об.) до 23-25,5% (об.);
- від 40% (об.) до 25-31% (об.);
- від 60% (об.) до 35-38% (об.).

Враховуючи наявність синергізму вогнегасної спільної дії порошків на основі бікарбонату натрію і хлориду калію та вогнегасної основи аерозольних сполук, пропонується для пожежогасіння в середовищах із концентрацією кисню від 30% (об.) до 60% (об.) використовувати комбіноване пожежогасіння за рахунок максимально досяжної флегматизації середовища аерозольними сполуками з одночасним інгібуванням процесу горіння вищевказаними порошками.

Розділ 1. Загальні відомості про процеси горіння

1.1. Горіння як різновид хімічної реакції

Із курсу хімії відомо, з яких елементів побудовано всі речовини. Тепер давайте розберемося, як вони побудовані. Відомо, що гідроген – одновалентний, кисень – двовалентний, карбон має валентність II або IV і т. д. А чим це пояснюється? Чому гідроген має валентність саме 1, а не, скажімо, IV? З курсу загальної хімії відомо, що електрони обертаються навколо ядра не по будь-яких, а по визначених орбітах, із «квантованим» запасом енергії. При цьому на першому енергетичному рівні кожного атома може розміститися два електрони, на другому – 8, на третьому – 18 і т. д. Ці числа – 2, 8, 18 та ще нуль – вказують на стійкість заповненого електронного шару, на енергетичну вигідність. Саме такі електронні шари мають атоми інертних газів: гелій – 2 електрони на зовнішньому (єдиному для цього елемента) енергетичному рівні, неон – 8 електронів на зовнішньому енергетичному рівні і т. д. Решта – 1, 5, 7, 16 і т. д. кількість електронів на зовнішній орбіті, у зовнішньому електронному шарі – не вигідні, і кожен атом намагається створити з іншим атомом таку сполуку, щоб зовнішній енергетичний рівень був стійким, щоб на ньому було або 0, або 2, або 8, або 18 електронів. Атом літію має на цьому рівні 1 електрон, атом флюору – 7.

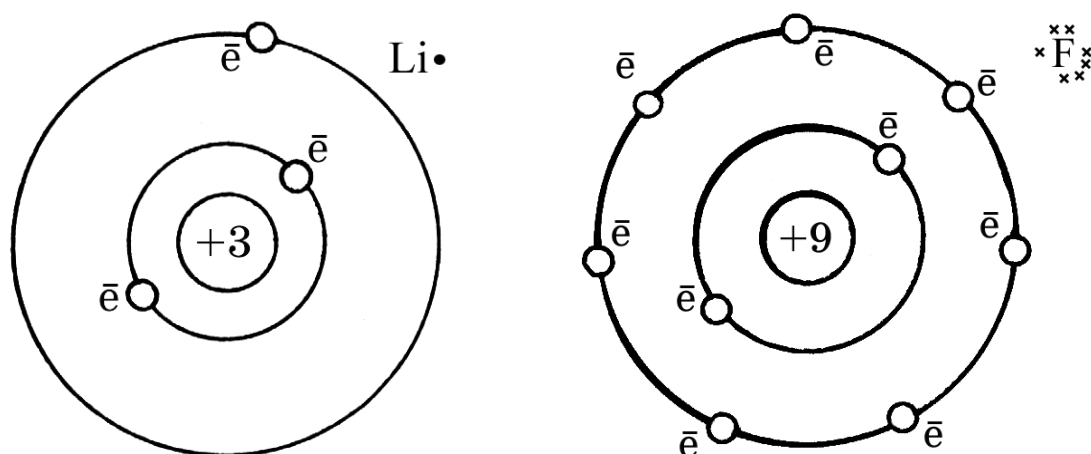
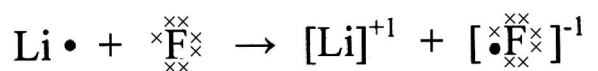


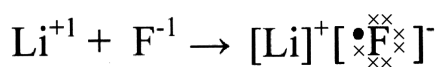
Рисунок 1.1.1 – Будова зовнішніх електронних шарів атома літію і атома флюору.

При зіткненні цих атомів проходить перерозподіл електронів. Для того, щоб зовнішні орбіти обох були стійкими,

енергетично найбільш вигідним є такий перерозподіл, при якому атом літію віддає свій електрон атому флюору:

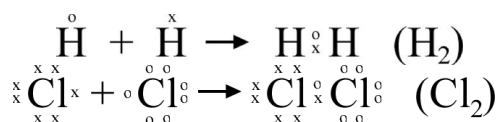


Обидва атоми тепер мають стійкі орбіти. Але є ще один наслідок такої передачі. В атомі літію заряд ядра був скомпенсований електроном, що обертався навколо нього. Атом у цілому був електронейтральним. А тепер кількість позитивних зарядів перевищує кількість негативних. Лишився позитивний іон – катіон літію. З другого боку, атом флюору теж був електронейтральним, а тепер електронів на орбітах міститься на один більше, ніж протонів у ядрі, електронегативних зарядів на один більше, ніж електропозитивних. Це означає, що частинка перетворилася в негативно-заряджену. Маємо негативно-заряджений іон – аніон. Оскільки позитивний і негативно заряди притягуються один до одного, процес завершується утворенням між аніоном та катіоном електричного зв'язку.

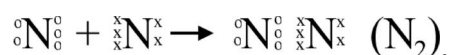


Утворений зв'язок називається йонним.

Але це відбувається, коли зіштовхуються атоми, що суттєво відрізняються властивостями, коли один дуже схильний віддати, а другий дуже схильний забрати електрони. Інший випадок виникає, коли зіштовхуються два зовсім однакових атоми або таких, що мало відрізняються. Тут загальний запас енергії у системі зменшується, коли частина електронів стає спільною. Наприклад:



Тепер кожен атом має на зовнішній орбіті стійку комбінацію електронів: наприклад, 2 – як у молекулі водню, або 8 – як у молекулі хлору. Успільнювати атоми можуть не по одній, а по дві і навіть по три електронних пари:



Зв'язок, що утворюється шляхом усупільнення електронів, називається ковалентним.

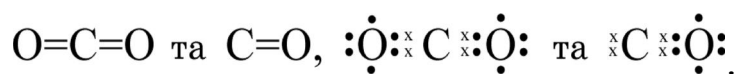
У тому випадку, коли атоми є абсолютно однаковими, найбільша густина ймовірності перебування електронної хмари припадає точно на середину відстані між ядрами цих атомів. Таким чином, центри позитивного і негативного зарядів співпадають, дипольний момент молекули в цілому дорівнює нулю і зв'язок – неполярний. Його можна розглядати, як крайній випадок зв'язку, створеного парою електронів, які належали різним атомам.

Йонний зв'язок можна розглядати як протилежний крайній випадок, коли густина ймовірності перебування електронної хмари максимально зсунута до одного з атомів – учасників зв'язку настільки, що аніон – атом, який захопив “чужий” електрон, має змогу віддалитися від катіона – від атома, який віддав свій електрон, і утворити зв'язок з іншим катіоном. Отже, центр негативних зарядів відносно центра зарядів позитивних максимально зсунутий до атома, який захопив «чужий» електрон.

Якщо ж атоми, між якими утворюється зв'язок, відрізняються один від одного, але не настільки, щоб утворився йонний зв'язок, виникає проміжний варіант – полярний ковалентний зв'язок. Густина ймовірності перебування електронної хмари зсунута ближче до одного з атомів, того, що сильніше притягує електрони; але, в той же час, валентна пара електронів забезпечує і стабільність електронного шару того атома, який притягує цю пару з меншою силою. Атоми зв'язані між собою достатньо міцно, але центри негативного і позитивного зарядів не співпадають, молекула має певний дипольний момент.

Окремим типом зв'язку є зв'язок донорно-акцепторний. Цей зв'язок виникає, коли один з учасників зіткнення (його називають акцептор) має вільну орбіталь, а інший (його називають донор) має пару електронів, яка може використати таку орбіталь. Наприклад, атом нітрогену має на зовнішньому енергетичному рівні п'ять електронів; у молекулі амоніаку три з них задіяні на зв'язок з атомами гідрогену, а два – ні. При зустрічі з катіоном гідрогену, який має вільну орбіталь, утворюється нова частинка – катіон амонію. Ця частинка має чотири пари електронів, які

При пожежах вуглець утворює сполуки карбону з киснем. При повному згорянні вуглець дає вуглекислий газ CO_2 , при неповному – чадний газ CO :



При хімічних реакціях проходить перерозподіл електронів, які або повністю переходять від одних атомів до інших, або попадають у нове спільне володіння, зі зміною відстані від того чи іншого атома.

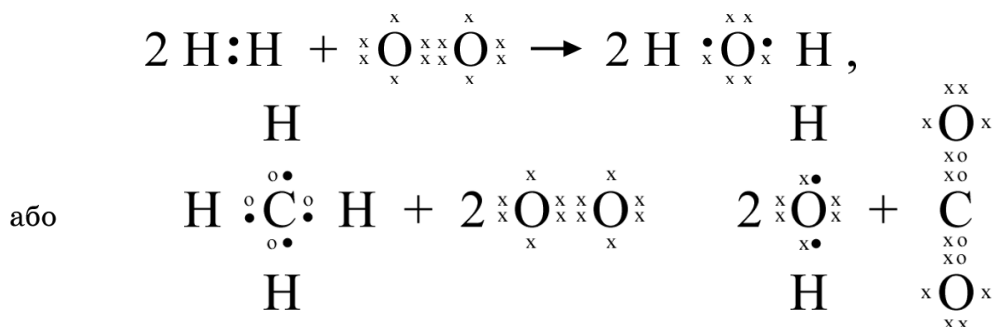
Рушійною силою кожної хімічної реакції є намагання хімічних елементів створити енергетично вигідну зовнішню електронну оболонку.

Процес горіння – це реалізація однієї з хімічних реакцій, реакції окиснення – відновлення.

Атоми або речовини, які приєднують електрони, віднімають електрони, називаються окисниками, або акцепторами. При цьому не має значення: забирають вони електрони зовсім, з утворенням іонного зв'язку, як, наприклад, у випадку з LiF , чи забирають їх для спільного користування, притягуючи ближче до себе, так, як у випадку утворення того ж чадного газу (CO).

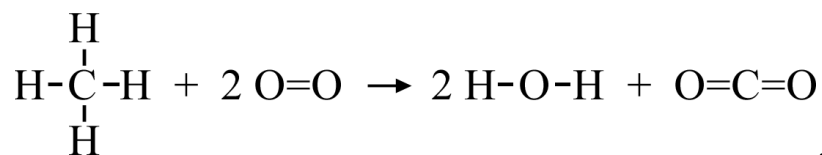
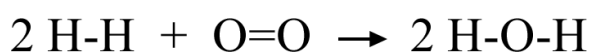
Атоми або речовини, які віддають електрони, називаються відновниками, або донорами. При цьому вони можуть повністю віддати один або декілька електронів або тільки надати їх у спільне користування, але так, що ближче ті електрони будуть до іншого атома.

За винятком деяких випадків, горіння на пожежі – це окиснення відновників киснем повітря. Відновниками виступають здебільшого органічні речовини або суміші органічних речовин (деревина, бензин, спирт), але можуть горіти і метали (натрій, магній, алюміній, та, власне, будь-який метал) і деякі інші прості речовини (сірка, фосфор і под.). Наприклад:



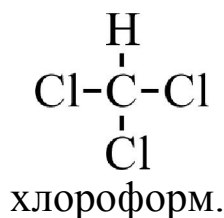
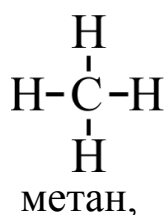
Схеми з умовним позначенням електронів наводилися тільки для того, щоб було більш зрозуміло, як іде перебудова електронних шарів, зокрема при реакціях горіння.

Для тих, хто зрозумів, як електрони переходять від одного атома до іншого або як вони усупільнюються, існує простіший спосіб написання рівнянь реакцій, із застосуванням так званих структурних формул. У таких формулах кожна пара електронів зображується довгою рисою, яка з'єднує атоми в молекули; кожен неспарений електрон зображується короткою рисою. Отже, реакції, рівняння яких щойно наводилися, можна написати таким чином:



Риски можна направляти у будь-який бік. Важливо, щоб їх кількість відповідала валентності атома у даній сполуці.

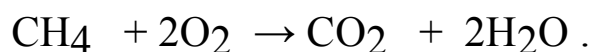
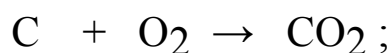
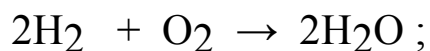
Біля атома гідрогену не може бути більше однієї риски; гідроген, так би мовити, однорукий. Від атома оксигену може відходити тільки дві риски. Не може бути одна, не може бути три чи чотири, тільки дві, у будь-який бік, але тільки дві: $-\text{O}-$, $=\text{O}$, $\text{O}=\text{O}-$ і т. д. Від карбону – дві (наприклад, чадний газ $\text{C}=\text{O}$) або чотири: вуглекислий газ ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), ацетилен ($\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$),



Можна написати H-O-H , можна $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{O}}}$, можна $\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{O}}}$, але ні в якому разі не H-H-O і не O-H-H .

Нарешті, засвоївши, як перерозподіляються електрони і як пишуться структурні формули, можна записувати хімічні реакції ще простіше, тільки з так званими валовими формулами, в яких вже

немає ніяких рисок, а є тільки цифри, що вказують кількість атомів даного елемента у даній молекулі і кількість молекул такого виду, які беруть участь у даній реакції:



Цифру знизу справа, що вказує на кількість атомів даного елемента у молекулі, називають індексом. Цифру перед молекулою (або атомом), яка вказує, скільки молекул такого типу бере участь у даній хімічній реакції, називають стехіометричним коефіцієнтом. Якщо індекс, або стехіометричний коефіцієнт дорівнюють «1», їх не вказують.

Хімічні зв'язки між атомами забезпечуються електронами зовнішніх енергетичних рівнів атомів. Хімічна реакція відображає процеси обміну електронами. Горіння є різновидом хімічної реакції окиснення – відновлення. В реальній пожежі окисником виступає кисень повітря, відновником – здебільшого органічна речовина.

1.1.1. Типи горіння

Розібравшись із природою реакції горіння, перейдемо до реальних систем. Системи, що горять, можуть бути однорідними і неоднорідними.

Однорідними є системи, в яких горючий матеріал і повітря рівномірно перемішані. Це суміші з повітрям газів, або парів, або дуже дрібних частинок рідини чи твердого матеріалу. Горіння таких сумішей називають гомогенним. Від латинського слова «гомо» – однаковий. Гомогенним є горіння газоповітряної суміші у кухонній плиті, гомогенним можна вважати горіння повітряно-бензинової суміші у циліндрах карбюраторних двигунів.

Системи, в яких горючий матеріал і повітря не перемішані і мають поверхні розділу фаз, відносяться до неоднорідних. Прикладом горіння в таких системах є горіння антрациту, коксу, деревного вугілля.

За модель при дослідженні гомогенного горіння звичайно приймають горіння парів, що піднімаються з поверхні легколетючої рідини.

Кисень із навколишнього середовища дифундує до парів рідини й утворює з цими парами однорідну суміш. Виникає питання – а чому кисень дифундує? Що його до цього змушує? Причин тут дві. По-перше, в навколишньому середовищі з 101,3 кПа тиску приблизно 21 кПа забезпечуються киснем повітря. У зоні горіння кисень витрачається, зникає. Значить, у зоні горіння тиск кисню дорівнюватиме нулю. Таким чином, тиск кисню в оточуючому середовищі – 21 кПа, а в зоні горіння – нуль. Ясно, що дифузю буде спрямовано ззовні крізь шар продуктів горіння у зону горіння.

Є й ще одна причина, на яку вказує І. М. Абдурагімов. У зоні горіння температура підвищена. При підвищеній температурі питома густина речовин зменшується. Тому продукти згоряння піднімаються догори. Місце звільняється, а в природі порожнечі не буває. На пусте місце дифундують пари рідини і повітря. Цей погляд підтверджено експериментом у

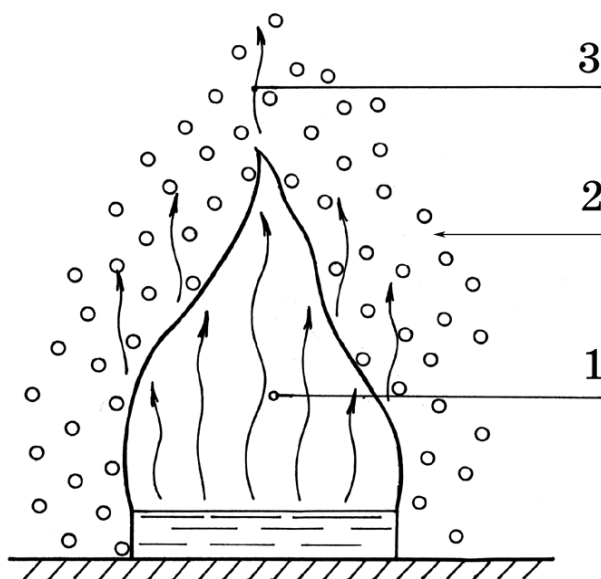


Рисунок 1.1.2 – Горіння парів над поверхнею легко летючої рідини (гомогенне горіння):
1 – пари рідини;
2 – повітря;
3 – продукти горіння.

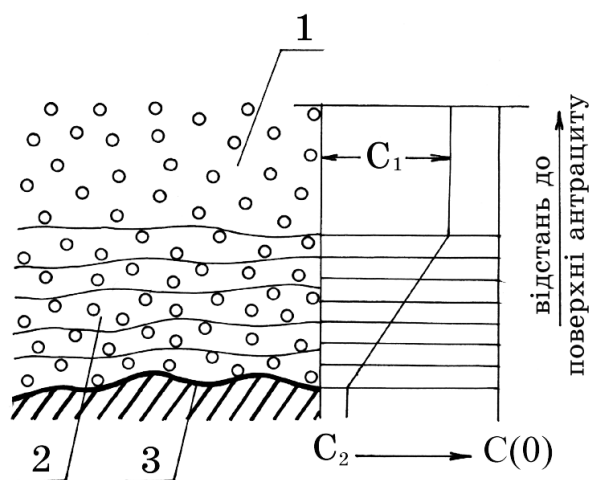


Рис. 1.1.3. Горіння на поверхні антрациту (гетерогенне горіння):
1 – повітря;
2 – продукти горіння;
3 – поверхня антрациту.

космічному кораблі: у невагомості горіння легколетючих рідин значно погіршується, бо дифузії кисню заважають продукти реакції горіння і концентрація його поблизу зони горіння менша за концентрацію у навколишньому середовищі.

За модель гетерогенного горіння краще всього приймати горіння антрациту. На відміну від горіння гомогенного, у цьому випадку для перемішування з киснем горючий матеріал може використовувати не об'єм, а лише поверхню, кисень дифундує до поверхні крізь продукти згоряння. При наближенні до зони горіння повітря все більше розводиться продуктами горіння. Концентрація кисню тим менша, чим ближча зона горіння.

Й у випадку гомогенного, й у випадку гетерогенного горіння ми маємо справу з двома процесами, двома стадіями:

1. Фізична стадія – стадія дифузії кисню до горючої речовини.
2. Хімічна стадія – стадія, яка обумовлена перерозподілом електронів.

Загальний час згоряння горючого матеріалу складається з часу, необхідного для першої стадії, для виникнення контакту горючого матеріалу з киснем, і часу, необхідного для проходження власне хімічної реакції:

$$\tau_{\Gamma} = \tau_{\phi} + \tau_{\chi}.$$

У випадку гомогенного горіння величина τ_{ϕ} називається часом сумішоутворення.

У випадку гетерогенного горіння величина τ_{ϕ} називається часом транспортування кисню з повітря до твердої поверхні горіння.

Співвідношення τ_{ϕ} і τ_{χ} обумовлює тип горіння.

Якщо час фізичної стадії – стадії дифузії – дуже малий, наприклад, суміш було гомогенізовано до горіння, то $\tau_{\phi} \ll \tau_{\chi}$ і практично $\tau_{\Gamma} = \tau_{\chi}$, тобто стадією, що лімітує весь процес, є стадія хімічна. Таке горіння називається кінетичним. Або кажуть: «горіння проходить у кінетичній області».

Якщо ж час, необхідний для дифузії кисню у зону горіння, набагато більший за час хімічної реакції, то $\tau_{\phi} \gg \tau_{\chi}$ і, практично, $\tau_{\Gamma} = \tau_{\phi}$.

Таке горіння називається дифузійним. Або кажуть: «горіння проходить у дифузійній області».

Кінетичне горіння проходить із дуже великими швидкостями і поширюється на десятки метрів за секунду. У замкнутих об'ємах таке горіння виглядає як вибух. На практиці кінетичне горіння спостерігається тільки у початковій фазі пожежі. Так, пожежа легкозаймистих рідин у резервуарах у перший момент, коли пари рідини перемішані з повітрям, проходить у кінетичній області і зовні виглядає як вибух. Вибух скидає кришку резервуара, і в подальшому горіння парів рідини йде у дифузійній області. І взагалі, при пожежі здебільшого реалізується горіння, яке проходить у дифузійній області.

Простір, у якому згоряють пари і гази, називається полум'ям, або факелом. Рідини та гази в умовах пожежі горять обов'язково з полум'ям, причому з дифузійним полум'ям.

Що стосується твердих речовин, то тут можливі варіанти. Більшість твердих речовин при нагріванні випаровують летючі складові, або піролізуються, знову таки з виділенням летючих сполук. В результаті цей випадок зводиться до попереднього. Як і при горінні рідин та газів, тут виникає дифузійне полум'я.

Деякі ж із твердих речовин горять за чисто гетерогенним механізмом, без попереднього перемішування будь-яких складових із повітрям. У такому випадку спостерігається безполум'яне горіння або тління. Тління може переходити в полум'яне горіння, коли воно прогріває тверду речовину до такого ступеня, що починається піроліз цієї речовини або виділення з неї горючих летючих компонентів. І навпаки, коли в твердій речовині, що горіла з полум'ям, більше немає чому розкладатися або випаровуватися, полум'яне горіння переходить у гетерогенне тління. В реальних пожежах тління, як і вибух, значного місця не посідають.

Головне, з чим доводиться боротися в реальних пожежах, це полум'я, дифузійне полум'я. Згідно з державним стандартом України, полум'я – це зона горіння в газовій фазі з видимим випромінюванням.

Отже, горючі системи можуть бути гомогенними і гетерогенними. У будь-якому випадку в реальній пожежі окисником є кисень повітря, який дифундує в зону горіння з зовнішнього середовища. Швидкість загального процесу горіння може лімітуватися швидкістю хімічної реакції (кінетичне горіння)

або фізичною стадією підводу реагентів, зокрема дифузією кисню (дифузійне горіння).

1.1.2. Структура полум'я; горючість речовин

Структура дифузійного полум'я суттєво залежить від перетину потоку горючих парів і газів та швидкості цього потоку. Якщо компоненти горючої суміші надходять у зону горіння порівняно спокійно, то процес горіння буде ламінарним (від латинського *lamina* – шар). Перехід від зони сумішоутворення до зони горіння і далі до зони формування продуктів горіння буде поступовим.

Якщо ж перетин і швидкість потоку великі, його шари перемішуються і горіння буде менш організованим, турбулентним (від латинського *turbulence* – вихор). Межею турбулізації потоку вважається критичне значення спеціального критерію – критерію Рейнольдса (Re). Це критерій, який враховує швидкість течії рідини, її в'язкість, а також розміри потоку. Критичним вважається значення $Re=2300$.

Коли Re менший за 2300, течія ламінарна і горіння ламінарне. Від 2300 до 10000 течія і горіння слаботурбулентні – шари потоку перед зоною горіння будуть перемішуватися, але не повністю: чим більший Re , тим краще перемішування. У зоні горіння турбулізація більш помітна, ніж у зоні сумішоутворення, а в зоні догорання – у верхній частині полум'я – ще інтенсивніша. Такий режим горіння характерний для слабких потоків горючого газу, при горінні важких рідин у малих резервуарах, при малорозвиненій поверхні твердого горючого матеріалу, а також для більшості внутрішніх пожеж. Останнє пояснюється тим, що швидкість потоку стримується конструктивними елементами будівель.

Інтенсивна подача горючого матеріалу або окисника з критерієм Re , набагато більшим 2300, а тим паче більшим за 10000, викликає інтенсивно турбулентний режим. Цей режим

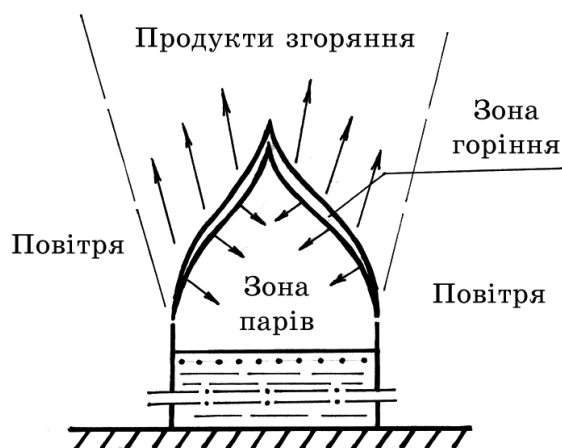


Рисунок 1.1.4 – Будова ламінарного дифузійного полум'я

відзначається інтенсивним перемішуванням продуктів горіння з вихідною сумішшю, відривом зон горіння від основного факела полум'я, видимими клубами зон горіння. За таким газодинамічним режимом розвивається пожежа на газовому або нафтовому родовищі, у великому резервуарі з легкою рідиною, на великому штабелі просушеної деревини.

Турбулентне полум'я вивчене менше, ніж ламінарне. В основному всі теоретичні положення вивчають на ламінарному потоці і потім, з певними застереженнями, поширюють знайдені закономірності на турбулентні аналоги.

На схемі показано будову ламінарного дифузійного полум'я рідини, що горить у ємності невеликого діаметра.

Полум'я складається із зони горіння і зони парів.

Остання займає майже весь об'єм полум'я. Зона горіння у ламінарному дифузійному полум'ї являє собою дуже тонкий шар, у якому власне і проходить реакція горіння. Саме у цьому шарі і проходить хімічне перетворення горючих матеріалів та кисню повітря у продукти горіння. Ці продукти далі дифундують в оточуюче повітря і всередину, у зону парів. З останніми вони знову попадають у зону горіння. Таким чином, зона парів і зовнішнє середовище чітко розділені смугою горіння.

Кисень, який дифундує із зовнішнього середовища, доходить тільки до цієї смуги, до зони горіння. У зоні парів концентрація кисню дорівнює нулю. Як доказ того, що у зоні парів кисню і горіння немає, використовують дослід "із вікном у зоні горіння". Якщо у невелику ємність, із діаметром 5–6 см налити горючу рідину і підпалити її, виникає полум'я, факел визначеної структури.

Якщо тепер до краю ємності піднести запалену тріску, то продукти згорання цієї тріски підніматимуться догори. Вони

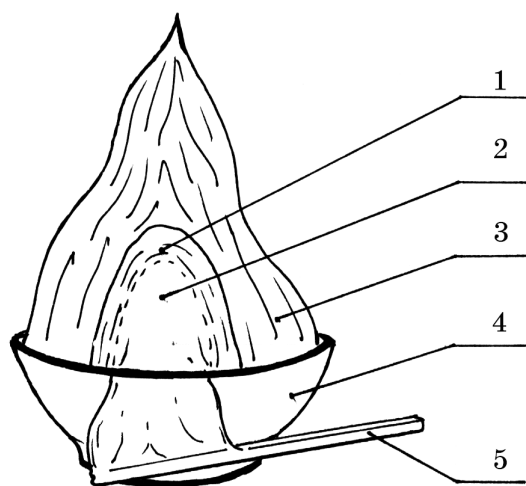


Рисунок 1.1.5 – «Вікно у зоні горіння».

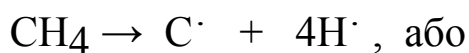
- 1 – зона горіння;
- 2 – зона парів;
- 3 - полум'я;
- 4 – ємність;
- 5 – тріска.

огинають край ємності і перекривають доступ повітря до парів рідини. У зоні контакту продуктів згорання тріски з полум'ям кисню немає, і горіння, значить, теж немає. Зона горіння до того, як піднесли запалену тріску, являла собою поверхню, близьку до сферичної. Тепер же у цій поверхні, у цьому куполі, з'являється отвір, вікно. Крізь нього добре видно, що у зоні парів горіння не відбувається. Крім того, крізь таке вікно можна побачити поверхню горіння зсередини, не затьмарену продуктами горіння.

Зсередини ця зона або поверхня виглядає як газовий шар, який світиться. Світіння може бути ледь помітним. Може бути червоним, досить яскравим. А буває таке, що воно не тільки червоне, а ще й коптить чорним. Від чого залежить колір полум'я? Від двох речей. Від природи речовини, що горять, і від умов спалювання, у першу чергу від кількості кисню, що подається.

Найчастіше горять органічні речовини. У переважній більшості випадків до їх складу входить карбон. При згоранні органічної речовини атоми карбону деякий час перебувають у вільному стані. У такому стані ці атоми мають по чотири неспарених електрони, мають надлишок енергії. Частина цієї енергії випромінюється, тому атоми світяться, причому атоми карбону світять червоним. Якщо замість карбону або разом із ним у полум'я вводити частинки, що містять інші атоми, вони теж будуть збуджуватись і забарвлювати полум'я в якийсь інший колір. Атоми купруму дають зелене забарвлення, атоми натрію – жовте і т.ін. Цей ефект використовується при виготовленні феєрверків і сигнальних ракет.

Якщо при горінні бракує кисню, частинки карбону відносно довгий час лишаються у вигляді атомів (або просто у газоподібному стані, або у вигляді агломератів, що утворюються з атомів та молекул). Тому, якщо кисню мало, полум'я буде яскраво-червоним. Якщо зовсім мало, то, крім цього, карбон буде виділятися у вигляді сажі. Речовини, що дуже багаті на карбон, горять яскравим червоним полум'ям із великою кількістю кіптяви. Справа у тому, що першою стадією горіння при недостатній кількості кисню є термічний розклад, наприклад:



Гідроген, як більш активний відновник, згоряє першим, а карбон не встигає. Бензол C_6H_6 має стільки карбону, що при горінні в звичайних умовах він коптить, навіть якщо доступ повітря не перекривати.

Існує емпірична залежність між кількістю вуглецю і кисню в молекулі речовини, з одного боку, і характером світіння полум'я – з іншого.

Таблиця 1.1.1 – Залежність характеру світіння полум'я від складу речовини, яка горить

Вміст карбону у горючій речовині, %	Вміст кисню у горючій речовині, %	Характер полум'я
Менше 50	Більше 30	Безбарвне (синє)
Не більше 75	Відсутній або менше 30	Яскраве, але без кіптяви
Більше 75	Відсутній або менше 30	Яскраве, з кіптявою

Для того, щоб прогнозувати, яким полум'ям буде горіти у повітрі дана речовина, досить вирахувати відсотковий вміст у ній карбону й кисню.

Яка речовина більш небезпечна, більш горюча? Та, що горить синім або майже безбарвним полум'ям, чи та, що горить яскраво, та ще з великою кількістю кіптяви? Якщо полум'я яскраве, та ще й з кіптявою, це означає, що речовина має великий запас горючих компонентів, що в ній багато насамперед карбону. Отже, при достатній кількості повітря така речовина буде виділяти тепла більше, ніж та, що має менше карбону або гідрогену, але більше кисню. Тобто вона більш горюча. Для визначення горючості речовин введений безрозмірний коефіцієнт горючості (коефіцієнт Елея). Він розраховується за формулою:

$$K = 4n_C + 4n_S + n_H + n_N - 2n_O - 2n_{Cl} - 3n_F - 5n_{Br} .$$

У цій формулі знайшли відображення найбільш органігенні елементи, елементи, що найчастіше зустрічаються в органічних сполуках. У формулі:

K – коефіцієнт горючості;

$n_C, n_S, n_H, n_N, n_O, n_{Cl}, n_F, n_{Br}$ – кількість атомів карбону, сульфуру, гідрогену, нітрогену, кисню, хлору, флюору та броду у молекулі даної речовини.

Вважається, що речовина негорюча, якщо K менший за одиницю, а чим K більший, тим горючіша речовина.

Приклад. Чи є горючим дихлоретан ?



$$n_C = 2; \quad n_H = 4; \quad n_{Cl} = 2$$

$$K = 4 \times 2 + 4 - 2 \times 2 = 8.$$

Дихлоретан горючий.

Інший приклад.

Карбон тетрахлорид (чотирихлористий вуглець) CCl_4 :

$$n_C = 1; \quad n_H = 0; \quad n_{Cl} = 4$$

$$K = 4 \times 1 + 0 - 4 \times 2 = - 4.$$

Карбон тетрахлорид у повітрі горіти не здатний.

Температура у різних частинах зони горіння не однакова.

Як впливає з закону діючих мас, чим більша концентрація реагентів, тим більша швидкість реакції. Горіння – реакція екзотермічна. Отже, чим більша концентрація, тим більше виділяється в одиницю часу тепла. І тим до більшої температури розігріються продукти згорання.

Найбільшою концентрація і горючої речовини, і кисню є у нижній частині полум'я. До середньої частини більше половини горючого матеріалу і кисню вже витрачені і концентрація їх впала. До того ж вони вже розведені продуктами горіння, внаслідок чого концентрація ще падає. У верхній частині полум'я йде вже догорання, реагуючих компонентів тут вже зовсім мало, а продуктів згорання, навпаки, вже багато. Відтак, тут швидкість реакції найменша.

Отже, найбільшою температура повинна бути внизу. Але не все так просто. В нижній частині багато тепла витрачається на підготовку горючого матеріалу і повітря. Їм треба передати стільки фізичного тепла, щоб підігріти ці компоненти до температури спалахування. Крім того, якщо це рідина, її треба перевести в пар. А якщо тверда речовина – то розплавити і випарити або піролізувати.

В середній же частині всі компоненти вже готові. Тому температура найвища у середній частині.

Вгорі, хоч компоненти теж підготовлені, та концентрація їх незначна і тепла виділяється дуже мало, до того ж досить часто спостерігаються і недопали. Температура тут знов знижується.

Залежно від перетину потоку горючих парів та газів і швидкості цього потоку полум'я може бути ламінарним або турбулентним. Ламінарне полум'я складається із зони горіння і зони парів. Світіння полум'я залежить від природи речовини, що горить, і від кількості повітря, що подається. Горючість речовин теж залежить від їх природи (від їх складу): чим більше в речовині горючих елементів (карбону, гідрогену, сульфуру) і чим менше окисників (оксигену, хлору, флюору, броду), тим вона горючіша. Найбільша температура полум'я спостерігається в його середній частині.

Таким чином, горіння є хімічною реакцією взаємодії окисника з відновником. Залежно від умов, горіння може бути гомогенним або гетерогенним, кінетичним або дифузійним і проходити за ламінарним або турбулентним режимом. Горючість речовини і забарвлення полум'я залежать від природи речовини (її складу).

1.2. Матеріальний баланс процесу горіння

1.2.1. Складання хімічних рівнянь процесу горіння

Хімічні рівняння, що пишуться в курсах ОТРiПГ та спеціальної хімії, дещо відрізняються від рівнянь, що пишуться в курсах загальної чи органічної хімії.

По-перше, всі розрахунки ведуться відносно 1 кг-моля горючої речовини. Тому перед формулою молекули горючої речовини не може бути ніякого коефіцієнта. Натомість перед формулою молекули окисника коефіцієнт може бути будь-який, навіть якщо це не ціле число, а, наприклад, 2,5 або 3,75 і т. ін.

По-друге, окисником на пожежах у переважній більшості випадків є кисень повітря. Але до складу повітря, крім кисню, входять і інші гази. А значить, враховуючи кількість повітря, яка необхідна для згорання, або кількість газів, що виходять із зони згорання, ми повинні враховувати весь склад повітря. З чого складається повітря? З кисню, азоту та деяких домішок: аргону, гелію, вуглекислого газу, вологи. Але, крім азоту і кисню, решта міститься в дуже невеликих кількостях – у сумі не більше 1,1%. Тому в наших курсах, враховуючи, що горіння ці гази не підтримують, їх відносять до складу азоту. Таким чином,

вважається, що повітря складається з азоту і кисню. Скільки чого? Конкретна цифра залежить від того, масові чи об'ємні відсотки ми маємо на увазі.

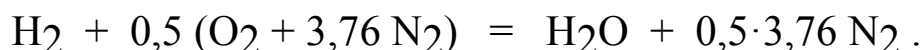
Кисню – 23% за масою, або 21 за об'ємом;

Азоту – 77% за масою, або 79 за об'ємом.

При розрахунках частіше використовують об'ємні відсотки. Тоді на 21 м³ кисню в повітрі припадає 79 м³ азоту. Або на 1 м³ кисню – 3,76 м³ азоту. Згідно з законом Авогадро, однакова кількість молекул будь-якого газу займає однаковий об'єм. Звідси, на кожен молекулу кисню у повітрі припадає 3,76 молекул азоту.

Це – вихідні дані для написання рівнянь реакцій горіння. Розберемо алгоритм написання цих рівнянь. Почнемо з найпростіших.

Спочатку пишуть хімічну формулу молекули горючої речовини:

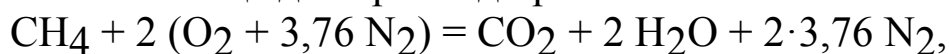


Потім записують знак “+” і умовну хімічну формулу молекули повітря, тобто молекулу кисню і з нею 3,76 молекул азоту. Далі – знак рівняння і продукти реакції, враховуючи азот. Безумовно, при написанні формул продуктів реакції треба знати валентність елементів. Про валентність ми вже говорили. В реальних реакціях горіння бере участь не так уже й багато елементів, тому їх валентність можна і завчити. В переважній більшості випадків горять вуглець і водень, з'єднуючись із киснем. Мінімум, який треба запам'ятати: валентність гідрогену – 1, кисню – 2 і карбону – 4.

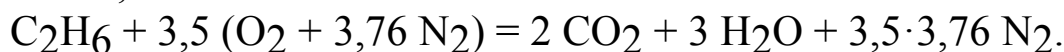
Після написання продуктів реакції потрібно порахувати, скільки атомів гідрогену, карбону й атомів інших горючих елементів у лівій частині рівняння і скільки тих самих атомів у правій частині рівняння. Потрібні коефіцієнти розставляються тільки у правій частині. Підбивши баланс по горючих елементах, переходять до кисню. Тут вже починають із правої частини рівняння. Скільки справа атомів кисню? У даному випадку – один. Скільки це молекул кисню O₂? Половина. Значить, треба зробити так, щоб і у лівій частині рівняння було 0,5 молекули кисню, тобто перед дужкою треба поставити 0,5. В останню чергу

рахують і пишуть коефіцієнт перед молекулою азоту. У лівій частині у даному випадку 1,88 молекули азоту, отже, і у правій частині повинно бути 1,88 молекули азоту.

Напишемо ще два приклади рівнянь:



метан;



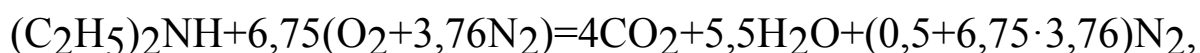
етан.

Якщо до складу речовини, що горить, входить хлор, він здебільшого виділяється у вигляді HCl:



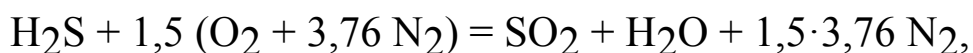
дихлоретан.

Нітроген, що входить до складу горючої речовини, при горінні виділяється у вигляді чистого N₂:

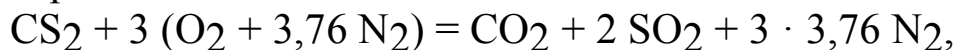


діетиламін.

Сірка згоряє в основному до SO₂:



сірководень.



сірковуглець.

Коефіцієнт перед дужками (перед формулою “молекули” повітря) називається стехіометричним і позначається β. Цей коефіцієнт показує, що для спалювання 1 кг-моля даної горючої речовини необхідно β кг-молів кисню і 3,76β кг-молів азоту.

За такими рівняннями обчислюють кількість повітря, яка необхідна для повного згоряння речовини, і кількість продуктів згоряння. Такі рівняння є основою теплових розрахунків.

Рівняння реакцій горіння речовин у повітрі складаються за загальними правилами написання рівнянь хімічних реакцій з двома особливостями.

1. Реакцію пишуть для 1 кг-моля горючої речовини.

2. Вважається, що окисником у цій реакції є суміш 1 моль кисню і 3,76 моля азоту.

1.2.2. Розрахунок об'єму повітря, необхідного для спалювання речовини

Мінімальна кількість повітря, яка потрібна для повного згоряння одиниці маси або одиниці об'єму горючої речовини, називається теоретично необхідною і позначається $V_{\text{П}}^0$. На практиці треба враховувати, що горіння часто йде з надлишком повітря. Надлишок записують через коефіцієнт надлишку α , який вказує, в скільки разів повітря в наявності більше, ніж теоретично необхідно. Безпосередньо з рівняння ми можемо визначити теоретично необхідну кількість повітря при нормальних умовах, знаючи, що кожен кг-моль газу займає об'єм $22,4 \text{ м}^3$. Але це об'єм, який газ займає за нормальних умов. Як відомо, розрізняють умови нормальні (температура 273 К і тиск $101,325 \text{ кПа}$), стандартні (температура 293 К і тиск $101,325 \text{ кПа}$), а також дійсні (ті, що склалися, або ті, що задані). Якщо умови відрізняються від нормальних, результат треба перераховувати, виходячи з рівняння універсального газового закону:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1}, \quad \text{звідки} \quad V_1 = \frac{V_0 P_0 T_1}{T_0 P_1} .$$

Це стосується і повітря.

Розберемо приклад.

Визначити кількість повітря, яка необхідна для спалювання $1 \text{ кг} \cdot \text{моля}$ ацетилену C_2H_2 при нормальному тиску і температурі $28 \text{ }^\circ\text{C}$.

Записуємо умову задачі.

C_2H_2

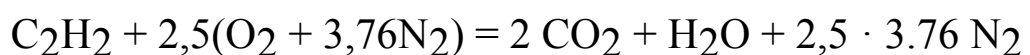
$1 \text{ кг} \cdot \text{моль}$

$P_1 = 101,325$

$T_1 = 301 \text{ К}$

$V_{\text{ПОВ}}^1 = ?$

Пишемо рівняння реакції і визначаємо β :



$$\beta = 2,5.$$

Таким чином, на 1 кг-моль ацетилену треба 2,5х4,76 кг-моля повітря. За нормальних умов це буде:

$$V^0_{\text{пов}} = 22,4 \times 2,5 \times 4,76 = 266,56 \text{ м}^3.$$

За умов досліду

$$V^1_n \text{ (повітря)} = \frac{266,56 \cdot 101,325 \cdot 301}{273 \cdot 101,325} = 293,88 \text{ м}^3.$$

Можна йти трохи іншим шляхом. Обчислити об'єм 1 умовного кг-моля будь-якого газу за умов досліду:

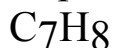
$$V^1_n = \frac{22,4 \cdot 101,325 \cdot 301}{273 \cdot 101,325} \text{ м}^3_{\text{кг-моль}},$$

а потім помножити цей об'єм на сумарну кількість кг-молів кисню і азоту:

$$V^1_{\text{пов}} = V^1_{\text{пов1}} \cdot \beta \cdot 4,76.$$

Якщо в задачі дана кількість речовини не в кг-молях, а в масових одиницях, треба перераховувати кілограми в кілограм-молі. Розглянемо дещо складніше завдання.

Обчислити кількість повітря, що необхідна для спалювання 5 кг толуолу C_7H_8 при температурі ($-10^\circ C$) і тиску 740 мм рт. ст., якщо горіння проходило з коефіцієнтом надлишку повітря $\alpha = 1,3$.



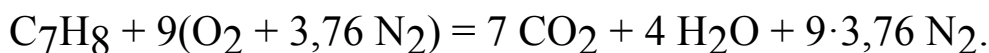
$$T_1 = -10^\circ C$$

$$P_1 = 740 \text{ мм рт. ст.}$$

$$\alpha = 1,3$$

$$m = 5 \text{ кг}$$

$$V_{\text{п}}^1 = ?$$



Обчислюємо молекулярну масу толуолу.

$$M = 7 \cdot 12 + 8 \cdot 1 = 92.$$

Складаємо пропорцію:

На 92 кг толуолу потрібно $9 \times 4,76$ кг·молів повітря;

На 5 кг толуолу – x кг·молів повітря:

$$x = \frac{5 \cdot 9 \cdot 4,76}{92} \text{ кг·молів повітря.}$$

Це в кг·молях і при нормальних умовах.

А в кубічних метрах, за умов спалювання та при потрібному коефіцієнті буде:

$$V_n^1 = \frac{5 \cdot 9 \cdot 4,76 \cdot 22,4 \cdot 760 \cdot 263 \cdot 1,3}{92 \cdot 740 \cdot 273} \text{ м}^3.$$

З останнього прикладу видно, що такі задачі можна розв'язувати в одну дію, за однією формулою:

$$V_n^1 = \frac{m \cdot \beta \cdot 4,76 \cdot 22,4 \cdot P_0 \cdot T_1 \cdot \alpha}{M \cdot P_1 \cdot T_0} \text{ м}^3,$$

де: V_n^1 – кількість повітря, потрібна за даних умов;

m – маса спалюваної речовини, кг;

M – маса 1 кг-моля спалюваної речовини, кг;

β – стехіометричний коефіцієнт;

α – коефіцієнт надлишку повітря;

P_0 – тиск за нормальних умов;

P_1 – тиск за даних умов;

T_0 – температура за нормальних умов;

T_1 – температура за даних умов.

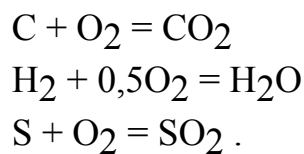
Це ми визначали об'єм повітря, який потрібен для згоряння індивідуальних хімічних речовин. А як розраховувати кількість повітря, яка потрібна для повного згоряння речовин невизначеної будови або суміші речовин? У таких випадках звичайно відомий, хоча б приблизно, кількісний поелементний склад речовини (скільки там

відсотків карбону, гідрогену, кисню та інших елементів). Для таких випадків виведено спеціальну формулу для спалювання 1 кг речовини:

$$V_t^0 = 0,269 \left(\frac{[C]}{3} + [H] + \frac{[S] - [O]}{8} \right) \text{ м}^3.$$

В квадратних дужках тут – відсоткова кількість у речовині відповідно карбону, гідрогену, сульфуру, кисню. Хід міркувань при виводі цієї формули був таким.

При згорянні одного моля гідрогену або одного моля вуглецю (або одного моля іншого елемента) потрібна певна кількість молів кисню, наприклад:



Для згорання 1 кг-моля карбону або 12 кг вуглецю потрібно 32 кг кисню, для згорання 1 кг-моля гідрогену або 2 кг водню – 16 кг кисню, для 32 кг сірки – 32 кг кисню і т. д.

Для спалювання 1 кг вуглецю, отже, потрібно $\frac{32}{12}$ кг кисню, 1 кг водню – 8 кг кисню, 1 кг сірки – 1 кг кисню і т. д.

Припустимо, ми маємо 100 кг речовини, в якій [C]% карбону, [H]% гідрогену, [S]% сульфуру, [O]% кисню. У такому разі в 100 кг речовини буде [C] кг вуглецю, [H] кг водню, [S] кг сірки і [O] кг кисню. Але ми щойно вивели кількість кг кисню, яка потрібна для спалювання 1 кг кожної з цих речовин.

Якщо на 1 кг вуглецю потрібно $\frac{32}{12}$ кг кисню, то на [C] кг – $\frac{32[C]}{12}$, або $\frac{8}{3}[C]$ кг кисню. Аналогічно, на [H] кг водню піде 8[H] кг кисню, а на [S] кг сірки – [S] кг кисню.

Якщо до складу речовини входить якась кількість кисню, то на таку кількість його потрібно буде менше брати з повітря. Таким чином, кисню з повітря треба

$$\frac{8}{3}[C] + 8[H] + [S] - [O] \text{ кг.}$$

Повітря ж потрібно у 4,76 рази більше, ніж кисню.

Всього, таким чином, для спалювання 100 кг речовини необхідно повітря

$$L_n^{100} = 4,76 \left(\frac{8}{3}[C] + 8[H] + [S] - [O] \right),$$

або

$$L_n^{100} = 4,76 \cdot 8 \left(\frac{[C]}{3} + [H] + \frac{[S]}{8} - \frac{[O]}{8} \right) \text{ кг.}$$

Для спалювання 1 кг – в 100 разів менше:

$$L_n^1 = \frac{4,76 \cdot 8}{100} \left(\frac{[C]}{3} + [H] + \frac{[S] - [O]}{8} \right) \text{ кг,}$$

або

$$L_n^1 = 0,3478 \left(\frac{[C]}{3} + [H] + \frac{[S] - [O]}{8} \right) \text{ кг.}$$

За нормальних умов 1 м³ повітря має масу 1,293 кг, тобто

$$\text{питома густина повітря } \rho = 1,293 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}.$$

Зрештою, маємо формулу для визначення кількості повітря, необхідної для спалювання 1 кг речовини :

$$V_n^0 = \frac{0,3478}{1,293} \left(\frac{[C]}{3} + [H] + \frac{[S] - [O]}{8} \right) \text{ м}^3;$$

$$V_n^0 = 0,269 \left(\frac{[C]}{3} + [H] + \frac{[S] - [O]}{8} \right) \text{ м}^3.$$

Це за нормальних умов і без урахування коефіцієнта надлишку повітря.

Якщо до складу речовини входять елементи і компоненти, що не горять і горіння не підтримують (нітроген, волога, мінеральні

солі), їх при розрахунках просто відкидають, перераховуючи склад того, що горить.

Наприклад, дано:

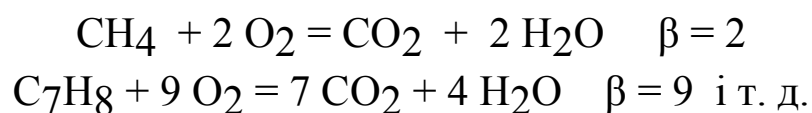
[C] = 20%; [H] = 10%; [O] = 10%; [S] = 10%;
[N] = 20%; [H₂O] = 20%; [зола] = 10%.

Повітря тут потрібно: $V_n^0 = 0,269\left(\frac{20}{3} + 10 + \frac{10-10}{8}\right)$.

Розрахунки за такою

формулою навіть простіші, не має необхідності самому писати рівняння реакції. До речі, в індивідуальних речовинах досить легко визначити відсотковий склад (за хімічною формулою), а потім скористатися формулою, наведеною вище.

Ще одну формулу виведемо для випадку, коли дається склад суміші газів. Звичайно його дають в об'ємних відсотках. Тут рівняння реакції писати необхідно, для визначення стехіометричного коефіцієнта β . Хоча можна писати за спрощеним варіантом, без азоту.



Знаючи відсоток кожного газу і його β , далі їх підставляють безпосередньо в спеціальну формулу. Виводити ми її не будемо, хоча вивід і нескладний. Враховується, що на спалювання 1 молекули газу треба β молекул кисню, тобто, за законом Авогадро, на 1 м³ газу треба β м³ кисню. Кінцева ж формула відноситься не до кисню, а до повітря, тому в знаменнику з'являється 21:

$$V_n^0 = \frac{\sum \beta_i \cdot A_i - [O]}{21} \cdot V_{г.г.} \cdot \alpha \text{ м}^3,$$

де: V_n^0 – необхідна кількість повітря;

$V_{г.г.}$ – кількість суміші горючих газів, м³ ;

$\sum \beta_i A_i$ – сума добутків відсоткового вмісту кожного газу на стехіометричний коефіцієнт кисню при спалюванні цього газу;

[O] – відсотковий вміст кисню в горючій суміші;

α – коефіцієнт надлишку повітря.

Формулу виведемо для нормальних умов, тому для приведення результату до дійсних умов V_{Π} треба перерахувати згідно з формулою універсального газового закону:

$$V_n^1 = \frac{V_0^0 \cdot P_0 \cdot T_1}{T_0 \cdot P_1} .$$

Розглянемо приклад.

Горить 5 м³ суміші: [CH₄] – 50%, [H₂] – 30%, [O₂] – 20%.

Скільки теоретично потрібно повітря?

$$V_{\text{сум}} = 5 \text{ м}^3$$

$$[\text{CH}_4] = 50\%$$

$$[\text{H}_2] = 30\%$$

$$[\text{O}_2] = 20\%$$

$$V_{\Pi}^0 = ?$$



$$V_{\Pi}^0 = \frac{50 \cdot 2 + 30 \cdot 0,5 - 20}{21} \cdot 5 \cdot 1 = \frac{95 \cdot 5}{21} = 22,5 \text{ м}^3$$

Розрахунок кількості повітря, необхідної для спалювання суміші речовин або речовини, для якої відомий лише відсотковий склад, проводиться за виведеними теоретично формулами, які враховують кількість повітря, необхідну для спалювання 1 кг-атома кожного елемента. Розрахунок кількості повітря, необхідної для спалювання індивідуальної речовини, можна проводити, базуючись на рівнянні хімічної реакції горіння; а можна за тими самими формулами, що і в попередньому випадку, визначивши відсотковий вміст у молекулі речовини кожного горючого елемента.

1.2.3. Продукти згоряння. Дим

В умовах пожежі горючі речовини перетворюються в газоподібні: в CO₂, H₂O, SO₂ і таке інше. Але це за умови повного згоряння. Та й то не завжди. Деякі прості речовини, згораючи, дають тверді оксиди. Так горять фосфор, усі метали: натрій, магній,

алюміній, залізо та інші. Крім того, є речовини, які не горять, а розкладаються, утворюючи дрібні частинки солей та оксидів.

За умови неповного згоряння палітра продуктів, що утворюються, ще різноманітніша. Тут з'являються і чадний газ CO, і частинки елементного вуглецю (сажа).

В суміші, що розлітається від пожежі, є й азот повітря. Кисень витратився, а азот лишився. Хоча буває так, що і кисень лишається (якщо його був надлишок або умови спалювання були несприятливими).

І все це входить до продуктів згоряння.

Отже, продуктами горіння називають газоподібні, рідкі та тверді речовини, що утворюються внаслідок з'єднання горючої речовини з повітрям у процесі горіння.

Про газоподібні речовини все ясно. Про тверді теж щойно йшлося. Рідкі – це в основному продукти піролізу, які не встигли згоріти, або дуже висококиплячі рідини, які встигли вже й сконденсуватися. Наприклад, деякі легкі метали або їх оксиди. Тверді і рідкі продукти згоряння утворюються в дрібнодисперсному стані і піднімаються вгору у вигляді диму. Що ж таке дим?

Згідно з ДСТУ, дим – це видима суспензія твердих та (або) рідких часток у газах, що утворюються в результаті горіння або піролізу матеріалів.

Дим являє собою дисперсну систему, що складається з дуже дрібних частинок, які розподілені в суміші продуктів горіння з повітрям. Діаметр частинок диму коливається в межах від 1 до 0,01 мм.

Основну частину продуктів згоряння складають усе ж таки газоподібні речовини, у тому числі водяна пара. Якщо до складу речовини входить гідроген, то в умовах горіння він дає воду. Крім того, вода часто міститься в горючій речовині – просто як домішок, що визначає вологість матеріалу, або як кристалізатор, що входить до складу кристалогідрату. Вся ця вода випаровується і переходить до складу продуктів горіння.

При розрахунках умовно продукти горіння ділять на сухі та вологі.

Вологими називають продукти горіння, кількість яких розраховують разом із водяною парою.

Якщо ж вміст води в розрахункові формули не входить, продукти горіння називають сухими.

Для розрахунку кількості і складу продуктів горіння виведено формули для всіх випадків: і коли горить суміш із певним елементним складом, і для сухих продуктів, і для вологих. Почнемо з горіння індивідуальних речовин. Розв'яжемо завдання.

Маємо речовину А. Згоряє m кг цієї речовини при температурі t_{Γ} і тиску P_{Γ} . Треба обчислити об'єм продуктів згоряння за цих умов і відсотковий склад цих продуктів.

Записуємо умову задачі.

А

m кг

P_{Γ}

T_{Γ}

$V_{\text{п.г.}} = ?$

% = ?

Визначаємо масу кілограм-молекули даної речовини M .

Пишемо рівняння реакції горіння:



Загальне число кілограм-моль продуктів горіння:

$$\Sigma n_i = n_{CO_2} + n_{H_2O} + n_{N_2} + \dots$$

У нашому випадку для одного кг-моля горючої речовини:

$$\Sigma n_i = a + b + \beta \cdot 3,76 + \dots$$

Далі треба визначити об'єм одного кг-моля газу за даних умов за формулою:

$$V_i = \frac{22,4 \cdot P_0 \cdot T_2}{P_2 \cdot T_0}, \text{ м}^3.$$

Потім помножити цей об'єм на одержану суму кг-молів, одночасно складаючи пропорцію.

При згорянні M кг горючої речовини виділяється $V_t \cdot \sum n_i$ продуктів горіння.

При згорянні m кг горючої речовини виділиться $V_{п.г.}$ продуктів горіння.

$$V_{n.z.} = \frac{V_t \cdot m \sum n_i}{M}, \text{ м}^3.$$

За нормальних умов $V_t = V_0 = 22,4 \text{ м}^3$.

Отже, за нормальних умов:

$$V_{n.z.} = \frac{22,4 \cdot m \sum n_i}{M} \text{ м}^3.$$

Якщо треба розрахувати об'єм сухих продуктів горіння, розрахунок ведеться так само, але із загальної суми кг-молів відкидаються кг-молі води. Якщо горіння йде з надлишком повітря, то ясно, що в продуктах горіння будуть надлишковий кисень і надлишковий азот. Азот, крім того, що лишився від повітря після спалювання кисню, ще й той, який є в надлишковому повітрі. Надлишкового кисню буде:

$$n_{O_2} = \beta (\alpha - 1) \text{ кг-моль},$$

а надлишкового азоту:

$$n_{N_2} = 3,76 \beta (\alpha - 1) \text{ кг-моль},$$

всього ж азоту з повітря:

$$n_{N_2} = 3,76 \beta \cdot \alpha \text{ кг-моль}.$$

Може бути азот (нітроген) ще й у спалюваній речовині, і його теж треба враховувати.

Якщо кількість горючої речовини дається в об'ємних одиницях, то завдання значно спрощується. Не треба рахувати

молекулярні маси. За законом Авогадро, кількість кг-молів пропорційна кількості об'ємів. Тобто, якщо Вам задано $V_{Г.Г.}$ м³ горючого газу, то Ви рахуєте тільки кількість кг-молів продуктів згоряння (Σn_i), яку дасть 1 кг-моль горючого газу, а далі:

$$V_{П.Г.}^0 = V_{Г.Г.} \cdot \Sigma n_i .$$

Природно, одержаний результат треба звести до умов даного горіння за формулою універсального газового закону.

Відсотковий склад отриманої суміші продуктів горіння рахують у мольних або, що в даному випадку те саме, в об'ємних відсотках:

$$\begin{aligned} \%CO_2 &= \frac{n_{CO_2} \cdot 100}{\Sigma n_i} ; & \%H_2O &= \frac{n_{H_2O} \cdot 100}{\Sigma n_i} ; \\ \%N_2 &= \frac{n_{N_2(\text{загальн.})} \cdot 100}{\Sigma n_i} ; & \%O_2 &= \frac{n_{O_2} \cdot 100}{\Sigma n_i} . \end{aligned}$$

Розглянемо приклад.

Треба визначити об'єм продуктів згоряння та їх відсотковий склад при спалюванні 5 кг метил ацетилену.

Коефіцієнт надлишку повітря $\alpha = 1,5$. Тиск – 760,0 мм рт. ст.
Температура горіння – 2200 °С.

Як завжди, записуємо умову задачі.



$$m = 5 \text{ кг}$$

$$\alpha = 1,5$$

$$P = 760 \text{ мм рт. ст.}$$

$$T_{Г.Г.}^1 = 2473 \text{ К}$$

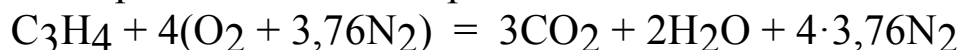
$$V_{П.Г.} = ?$$

% склад?

Підраховуємо молекулярну масу метилацетилену:

$$M = 3 \cdot 12 + 4 \cdot 1 = 40.$$

Складаємо рівняння хімічної реакції:



$$\beta = 4.$$

З 1 кг-моля метилацетилену утворилося 3 кг-молі CO_2 та 2 кг-молі H_2O . Витратилося 4 кг-молі кисню, отже, в продукти згорання пішло: $4 \cdot 3,76 = 15,04$ кг-моля азоту. Але це не все. Повітря було у 1,5 рази більше, ніж треба. З кожним 1 кг-молем кисню, який витратився на горіння, в продукти згорання перейшло $\alpha - 1 = 1,5 - 1 = 0,5$ кг-моля кисню, а з цим киснем – $3,76(\alpha - 1) = 3,76(1,5 - 1) = 1,88$ кг-моля азоту. Оскільки в нас на згорання 1 кг-моля метилацетилену пішло не 1, а 4 кг-молі кисню, то в продукти згорання при цьому з надлишку повітря перейшло $4 \cdot 0,5 = 2$ кг-молі кисню і $4 \cdot 1,88 = 7,52$ кг-моля азоту. Усього ж у продуктах згорання азоту буде:

$$4 \cdot 3,76 + (1,5 - 1) \cdot 4 \cdot 3,76 = 15,04 + 7,52 = 22,56 \text{ кг-моля.}$$

Тепер підраховуємо загальну суму молів продуктів горіння.

$$\Sigma n_i = \Sigma n_{\text{CO}_2} + \Sigma n_{\text{H}_2\text{O}} + \Sigma n_{\text{N}_2} + \Sigma n_{\text{O}_2} = 3 + 2 + 22,56 + 2 = 29,56$$

Далі потрібно визначити об'єм одного кг-моля будь-якого газу за умов горіння:

$$V_t = \frac{22,4 \cdot 760 \cdot 2473}{760 \cdot 273} = 202,9 \text{ м}^3,$$

а тепер

$$V_{n.z.} = \frac{202,9 \cdot 29,56 \cdot 5}{40} = 749,8 \text{ м}^3.$$

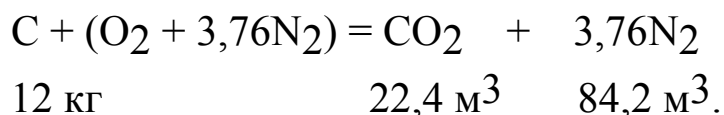
Лишається визначити відсотковий склад продуктів горіння:

$$\% \text{CO}_2 = \frac{3 \cdot 100}{29,56} = 10,1\%; \quad \% \text{H}_2\text{O} = \frac{2 \cdot 100}{29,56} = 6,8\%;$$

$$\% \text{O}_2 = \frac{2 \cdot 100}{29,56} = 6,8\%; \quad \% \text{N}_2 = \frac{22,56 \cdot 100}{29,56} = 76,3\%.$$

Перевіряємо: $10,1 + 6,8 + 6,8 + 76,3 = 100 \%$.

Це був розрахунок продуктів горіння індивідуальної речовини. Коли ж горючий матеріал – складна суміш речовин, то роблять приблизно те саме, що й при розрахунку потрібної кількості повітря. Горючі речовини складаються в основному з карбону та гідрогену. Іноді до їх складу входять сульфур, нітроген, фосфор, галогени. Для кожного елемента можна зробити розрахунок продуктів горіння.



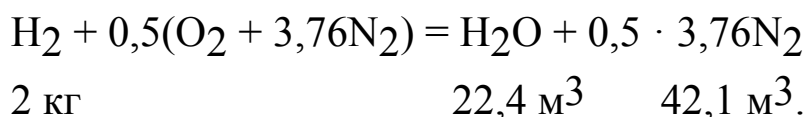
При спалюванні 1 кг-моля вуглецю (або 12 кг його) утворюється 1 кг-моль (або 22,4 м³) вуглекислого газу і лишається від повітря 3,76 кг-моля (або 84,2 м³) азоту.

При спалюванні 1 кг вуглецю:

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{22,4}{12} = 1,86 \cdot \text{м}^3; \quad V_{\text{N}_2} = \frac{84,2}{12} = 7,0 \cdot \text{м}^3,$$

тобто при спалюванні 1 кг вуглецю утворюється 1,86 м³ вуглекислого газу і лишається від повітря 7,0 м³ азоту.

Аналогічно:



При спалюванні 1 кг водню утворюється 11,2 м³ води і лишається від повітря 21 м³ азоту.

При спалюванні 1 кг суміші вуглецю і водню кількість CO₂ буде дорівнювати масовій частці вуглецю, помноженій на 1,86 м³; кількість води – масовій частці водню, помноженій на 11,2 м³; а кількість азоту – сумі масової частки вуглецю, помноженої на 7,0 м³, і масової частки водню, помноженої на 21 м³.

Наприклад, при спалюванні 1 кг суміші з 80% чистого вуглецю і 20% водню за нормальних умов об'єм продуктів горіння дорівнюватиме:

$$V_{CO_2} = 0,8 \cdot 1,86 = 1,49 \text{ м}^3; \quad V_{H_2O} = 0,2 \cdot 11,2 = 2,24 \text{ м}^3;$$

$$V_{N_2} = 0,8 \cdot 7,0 + 0,2 \cdot 21,0 = 5,6 + 4,2 = 9,8 \text{ м}^3 .$$

Це був найпростіший випадок, коли кисень для горіння брався тільки з повітря. Коли ж кисень (кисень) входить до складу горючої речовини, то з повітря його буде забиратися менше. Відповідно, менше буде азоту у продуктах горіння. Наскільки менше, неважко розрахувати.

У повітрі на 1 кг-моль кисню, або на 32 кг його, припадає 3,76 кг-моля азоту, що становить $22,4 \cdot 3,76 = 84,2 \text{ м}^3$. На кожен 1 кг кисню, отже, припадає $= 2,63 \text{ м}^3$ азоту. Значить, якщо у спалюваній речовині буде, наприклад, 10% кисню (кисню), то у продуктах згоряння цієї речовини буде на $0,1 \cdot 2,63 = 0,263 \text{ м}^3$ азоту менше, ніж було б, якби кисень брався тільки з повітря (якби у складі горючої речовини його не було).

Що робити, коли до складу горючої речовини входять азот (нітроген) або волога? Вони при горінні перетворюються у відповідні газоподібні речовини, які треба додавати до загальної кількості азоту або водяної пари. За нормальних умов кожен кг

азоту (нітрогену) дає $\frac{22,4}{28} = 0,8 \text{ м}^3$ азоту, а кожен кг вологи –

$$\frac{22,4}{18} = 1,24 \text{ м}^3 \text{ водяної пари.}$$

Розбираємо приклад.

Спалюється 2 кг речовини, що містить [C] - 50%, [H] - 20%, [N] - 10%, [O] - 10%, вологи - 10%. Треба визначити, скільки і яких продуктів горіння утвориться за нормальних умов при $\alpha = 1$.

$$\underline{[C]=50\%, [H]=20\%, [N]=10\%, [O]=10\%, [H_2O]=10\%}$$

$$V_{\text{п.г.}} = ?$$

Краще всього такі завдання розв'язувати у формі таблиці

Речовина	CO ₂ , м ³	H ₂ O, м ³	N ₂ , м ³
Карбон	2·0,5·1,86	–	2·0,5·7,0
Гідроген	–	2·0,2·11,2	2·0,2·21,0
Нітроген у паливі	–	–	2·0,1·0,8
Вода у паливі	–	2·0,1·1,24	–

Нітроген за рахунок оксисену	–	–	-2·0,1·2,63
V	1,86	4,73	15,56-0,53

Усього: $V_{п.г.} = 21,62 \text{ м}^3$.

Продукти горіння будь-якої горючої речовини в загальному випадку являють собою суміш газоподібних оксидів і азоту з розподіленими в них дрібними рідкими та твердими частинками. Розрахунок об'єму продуктів згорання чистих речовин проводять за рівняннями хімічних реакцій горіння, базуючись на законі Авогадро. Розрахунок об'єму продуктів згорання суміші речовин проводять, базуючись на відсотковому складі цих речовин, за формулами, виведеними теоретично. В усіх випадках враховують відміну заданих умов горіння від нормальних.

Основою майже всіх розрахунків у курсі «Основи теорії розвитку і припинення горіння» є рівняння хімічної реакції горіння, які пишуться з урахуванням присутності в повітрі азоту. Об'єм повітря, необхідного для спалювання горючої речовини, та об'єм продуктів згорання вираховують, виходячи з закону Авогадро.

Контрольні питання до розділу 1:

1. До якого типу зв'язків відносяться зв'язки у молекулі кальцій йодиду CaI_2 ,
2. Якими є зв'язки між атомами кисню у молекулі озону? Як відобразити структурну формулу такої молекули?
3. Яка речовина виступає донором і яка акцептором при горінні магнію в атмосфері флюору?
4. Яку валентність має атом фосфору у сполуках P_2O_5 , P_2O_3 , H_3PO_4 ?
5. До гомогенного чи гетерогенного, кінетичного чи дифузійного горіння відноситься вибух попередньо перемішаних і підпалених метану і хлору?
6. Ламінарним чи турбулентним буде полум'я, коли його факел має діаметр 1 м, а швидкість підводу горючого газу і повітря перевищує 10 м/с?
7. Яку концентрацію має у зоні горіння водень, якщо суміш його з киснем, що подається на спалювання, містить водню вдвічі більше, ніж потрібно стехіометрично?

8. Який колір буде мати полум'я ксилолу, вуглеводню, що складається на 90,6% з карбону і на 9,4% з гідрогену?

9. Яка різниця між такими цифрами рівнянь хімічних реакцій, як індекс і стехіометричний коефіцієнт?

10. Для якої кількості горючої речовини пишуться рівняння хімічних реакцій у курсі ОТРiПГ?

11. Яким чином хімічні рівняння в курсі ОТРiПГ враховують наявність в окиснику (повітрі) аргону та гелію?

12. Молярна маса ацетилену 26 атомних одиниць маси. Який об'єм займають 26 кг ацетилену при температурі 0 °С і тиску 380 мм рт. ст.?

13. Який об'єм займає та ж кількість ацетилену при тиску 101,325 кПа і температурі +273 °С?

14. Для спалювання одного моля водню теоретично необхідно 0,5 моля кисню. Скільки кубічних метрів повітря необхідно для спалювання за нормальних умов 2 кг водню?

Розділ 2. Системний підхід у визначенні пожежної безпеки об'єктів

2.1. Загальні відомості про системний підхід

На теперішній час в науці створився специфічний підхід до дослідження об'єктів, явищ і процесів великої складності, який реалізує на практиці філософські принципи цілісного розгляду явищ і процесів у всій їх складності, взаємозв'язку і взаємообумовленості їх розвитку, що отримав назву «системний підхід».

Системний підхід частіше всього розглядається як методологія дослідження і вирішення складних проблем, що побудовані на загальній теорії систем, за якою системний підхід розглядається як сукупність загальних методологічних принципів отримання знань щодо системних об'єктів.

Існує також дещо інша точка зору, за якою термін «системний підхід» відноситься до наукової орієнтації, що реалізується в конкретних дослідженнях як спосіб науково-технічного мислення, а не як спеціальний алгоритм або набір алгоритмів, що надані досліднику в якості формального математичного або логічного апарату (методики, моделі і т.п.).

В основі всіх цих уявлень лежить поняття системи. При всій важливості цього поняття для науки в теперішній час не існує єдиного загально прийнятого визначення терміну «система». В літературних джерелах можна зустріти десятки тлумачень цього терміна: від вельми абстрактних, що застосовуються в загальній теорії систем, до відносно популярних, коли розглядається його змістовий акцент. Інколи робляться намагання дати класифікацію існуючих визначень поняття «система» з тих або інших міркувань. Ці розбіжності трактовок і відтінків в тлумаченні понять «система», «системний підхід», «системний аналіз» є зрозумілими і природними, так як відображують безпосередню зацікавленість представників різних наукових дисциплін.

Під системою будемо розуміти цілісну сукупність об'єктів (елементів), що пов'язані між собою визначеними відношеннями і взаємодіють таким чином, щоб забезпечити виконання системою деяких достатньо складних функцій (досягнення визначеної мети).

Цілісність означає, що відносно навколишнього середовища система виступає і відповідно сприймається як щось єдине.

Обов'язковими компонентами будь-якої системи є елементи, що її створюють, і зв'язок між ними. Процес поділення системи на елементи (підсистеми) і саме поняття елемента умовне і відносне, так як любий елемент, у свою чергу, завжди можна розглядати як сукупність різних елементів. В результаті першого акту розбиття системи (її декомпозиції) утворюються підсистеми (блоки) першого рівня. В процесі другого акту підсистеми першого рівня розбиваються на підсистеми другого рівня і т.д. В підсумку систему можна представити у вигляді дерева підсистем різних рівнів. Оскільки всі підсистеми і елементи, з яких створена система, визначеним чином взаєморозташовані і взаємопов'язані, утворюючи дану систему, можна говорити про структуру системи. «Структура системи – це те, що залишається незмінним в системі при зміні її стану, при реалізації різних форм поведінки, при здійсненні системою операцій і т.п.».

Будь-яка система має, як правило, ієрархічну структуру, тобто може бути представлена у вигляді сукупності підсистем різного рівня, послідовно розташованих. При аналізі тих або інших конкретних систем достатнім виявляється виділення деякого визначеного числа ступенів ієрархії. При цьому системи нижнього рівня є підсистемами більш високого рівня, аж до так званої суперсистеми, що знаходиться на вищому ступені ієрархічної структури.

Коли мова йде про конкретну систему, завжди мають на увазі деяку відносно відокремлену частину суперсистеми, що реалізує визначені функції і складена із кінцевої множини елементів - носіїв визначених властивостей. Все, що лежить поза цією відокремленістю, розглядається як зовнішнє середовище, що взаємодіє з даною конкретною системою.

Зовнішнє середовище системи - це чисельність об'єктів (з їх суттєвими властивостями), що не входять в систему, зміна властивостей яких може змінювати стан системи. В складі об'єктів середовища можуть бути такі, що впливають на поведінку системи і на які впливає сама система. Іншими словами, з частиною середовища система в тому або в іншому розумінні може взаємодіяти. Зовнішні об'єкти, що не впливають на суттєві властивості системи і на які система також не впливає, не відносяться до середовища.

Таким чином задача щодо того, які з об'єктів віднести до системи, а які до зовнішнього середовища, цілком залежить від мети дослідження. Наприклад, середовищем для системи, що досліджується, можуть бути взаємодіючі з нею інші системи, в тому числі системи вищого ступеня.

В теорії систем розглядають різні типи і класи систем. Залежно від ступеня і практичної значущості впливу зовнішнього середовища на систему, її поведінку та процес функціонування, системи поділяються на відкриті та закриті (замкнуті). Процеси, що протікають у відкритих системах, у своїй більшості визначаються впливом зовнішнього середовища і самі здійснюють на неї суттєву дію (на відміну від закритих систем, які в процесі функціонування використовують тільки ту інформацію, яка виробляється всередині самої системи).

Системи функціонують в просторі і часі. Процес функціонування системи представляють собою змінення стану системи, перехід її від одного стану в інший. У відповідності з цим системи поділяються на статичні і динамічні.

Статична система – це система з одним можливим станом. Динамічна система – система з великою кількістю станів, в якій з часом відбувається перехід від одного стану в інший. Всі реальні (фізичні) системи є динамічними. У зв'язку з останнім зауваженням необхідно відзначити, що всі системи можна поділити на матеріальні (реальні) і нематеріальні (символічні). Перші включають в себе щонайменше два фізичних об'єкти. Тут встановлення самого факту наявності фізичних об'єктів, їх властивостей і природи, потребує змістовного дослідження в області природничих і суспільних наук. Символічні системи використовуються для побудови моделей реальних систем.

В теорії систем розрізняють так звані прості, великі і складні системи (хоча чіткої межі між цими типами систем провести не можливо). Під простою системою розуміють таку систему, функціонування якої (в рамках конкретної задачі) можна досліджувати як щось ціле, без розбиття (поділу) її на більш мілкі підсистеми. Великою називають систему, яку важко досліджувати без поділу на більш прості підсистеми. Після такого поділу функціонування підсистеми можна досліджувати практично незалежно одна від одної. Однак є такі системи, функціонування компонентів яких настільки взаємообумовлене і взаємопов'язане,

що ізольований розгляд процесів їх функціонування або просто неможливий, або може привести до помилкових висновків. Такі системи зветься складними. Вважають також, що великі системи переходять в складні в результаті посилення взаємовпливу компонентів, що їх складають.

Наголосимо ще раз, що велика кількість авторів не вбачають суттєвої різниці між термінами «велика» і «складна» система і вважають їх синонімами. Але є й багато прихильників іншої точки зору. Наприклад, вважають, що термін «велика система відображує лише кількість її елементів і зв'язків між ними, а складність характеризує неоднорідність цих елементів і зв'язків. Отже, складну систему неможливо досліджувати інакше, як за підсистемами, не тільки тому, що її «не охопиш поглядом», але тому, що неоднорідність кожної із них потребує для свого опису іншої мови».

Одною з ознак складності системи вважають можливість різного її поділення на підсистеми (за різними ознаками – структурними, функціональними і т.п.). Другою ознакою складності вважають властивість цілісності системи. Це значить, що зміні, які виникають в якомусь із її елементів, відбиваються на інших елементах, на функціонуванні всієї системи. Звідси витікає необхідність системного підходу до вивчення складних систем, що в даному випадку означає дослідження кожної частини системи з урахуванням цілей і функціонування системи в цілому. Вивчення таких систем особливо ускладнюється тим, що в них діють багато різних факторів, що приводять до різних за природою, але тісно пов'язаних процесів.

Важливими властивостями складних систем є: ієрархічність організації, цілеспрямованість функціонування, велика чисельність елементів, наявність інформаційного зв'язку між ними. Інколи до числа властивостей складних систем додають здатність до самоорганізації (самоуправління), при цьому розуміють здатність системи на основі інформації про зовнішнє середовище поступово змінювати структуру або значення своїх параметрів таким чином, щоб в більшій мірі відповідати своєму цільовому призначенню. Систему, яка має такі властивості, називають також кібернетичною.

З урахуванням розглянутих тут в досить короткій формі основних понять теорії систем можна стверджувати, що системний підхід орієнтований на дослідження визначеної системи як єдиного цілого, коли вивчаються принципи організації елементів в цілісну

систему, а функціонування кожної підсистеми і окремих елементів розглядається з точки зору головної цілі, що стоїть перед системою.

Наряду з поняттям системного підходу існує і широко застосовуються в науковій літературі поняття «системний аналіз», причому не рідко допускається мішанина у використанні цих понять. Системний підхід представляє собою сучасну загальнонаукову методологію дослідження складних об'єктів (систем). Загальна теорія систем – це міждисциплінарна теорія, що узагальнено описує системи різних типів і класів, а також розробляє специфічні методи їх аналізу. Отже, системний аналіз можна розглядати як конкретну реалізацію системного підходу на основі ідей і методів теорії систем, тобто як сукупність визначених методів і принципів, які використовують для дослідження процесу функціонування різних складних систем з метою його удосконалення.

Необхідно також відзначити, що «системний аналіз – це дисципліна не математична. Він адаптує, вбирає методи, що ґрунтуються на аналізі формалізованих моделей. Але цим далеко не вичерпується. Як всяка синтетична дисципліна, він широко спирається на неформальні процедури і використовує вербальні, якісні обґрунтування».

2.2. Система забезпечення пожежної безпеки об'єкта як складна система

Основною метою створення і функціонування системи забезпечення пожежної безпеки об'єкта (СЗПБО) є охорона життя і здоров'я людей від небезпечних факторів пожеж і захист матеріальних цінностей від знищення при пожежах, тобто запобігання виникнення пожеж і їх ліквідація у випадку виникнення.

Користування і регулювання СЗПБО здійснюється міждержавним стандартом ГОСТ 12.1.044 ССПБ «Пожежна безпека. Загальні вимоги». Цей стандарт встановлює загальні вимоги пожежної безпеки до об'єктів захисту різного призначення на всіх стадіях їх життєвого циклу: дослідження, розробка нормативних документів, проектування, конструювання, будівництво, виконання послуг, випробування, закупівля імпортової продукції, продаж продукції, зберігання, транспортування, встановлення, монтаж, наладка, технічне обслуговування, ремонт (реконструкція), експлуатація (застосування) і утилізація. Для

об'єктів, що не відповідають діючим нормам, стандарт встановлює вимоги до розроблення проектів, що компенсують засоби і системи забезпечення пожежної безпеки на стадіях будівництва, реконструкції і експлуатації об'єкта.

Пожежна безпека об'єкта повинна забезпечуватись системами попередження пожеж і протипожежного захисту, в тому числі організаційно-технічними заходами. Системи пожежної безпеки повинні характеризуватися рівнем забезпечення пожежної безпеки людей і матеріальних цінностей, а також економічними критеріями ефективності цих систем для матеріальних цінностей, з урахуванням всіх стадій життєвого циклу об'єкта і виконувати одну з наступних задач:

- виключення можливості виникнення пожежі;
- забезпечення пожежної безпеки людей;
- забезпечення пожежної безпеки матеріальних цінностей;
- забезпечення пожежної безпеки людей і матеріальних цінностей одночасно.

Об'єкти повинні мати системи пожежної безпеки, що направлені на запобігання дії на людей небезпечних факторів пожежі, в тому числі їх вторинному прояву на необхідному рівні. Необхідний рівень забезпечення пожежної безпеки людей за допомогою зазначених систем повинен бути не менше за вірогідність 0,999999 запобігання дії небезпечних факторів на рік в розрахунку на кожну людину. Припустимий рівень пожежної небезпеки для людини повинен бути не більше вірогідності в $1 \cdot 10^{-6}$ впливу небезпечних факторів пожежі (що не перевищує границю допустимого значення) в рік в розрахунку на одну людину. Метод визначення рівня забезпечення пожежної безпеки людей наведено в додатку 2.

Отже, СЗПБО являє собою складну систему, яка будується з трьох складових (підсистем): системи попередження пожеж, системи протипожежного захисту і системи організаційно-технічних заходів. Вони тісно взаємообумовлені та взаємопов'язані і тому їх необхідно розглядати з одного боку як цілісну структуру, а з другого боку їх доцільно розглядати як окремі системи, оскільки в них діють багато різнопланових факторів, що приводять до різних за природою процесів.

Більш детально розглянемо систему протипожежного захисту об'єкта. Протипожежний захист за повинен досягатися застосуванням одного із наступних способів або їх комбінації:

1. Застосування засобів пожежогасіння і відповідних видів пожежної техніки.

2. Застосування автоматичних установок пожежної сигналізації.

3. Застосування основних будівельних конструкцій і матеріалів, в тому числі таких, що використовуються для облицювання конструкцій, з нормованими показниками пожежної безпеки.

4. Застосування просочення дерев'яних конструкцій об'єкта антипіренами і нанесення на їх поверхню вогнезахисних фарб (покриттів).

5. Застосування пристроїв, що забезпечують обмеження розповсюдження пожежі.

6. Застосування організаційних заходів щодо використання технічних засобів, в тому числі автоматичних, для сповіщення про пожежу і евакуацію людей.

7. Застосування засобів колективного та індивідуального захисту людей від небезпечних факторів пожежі.

8. Застосування засобів протидимного захисту.

Способи 1, 2, 5, 8 можна віднести до *активного протипожежного захисту*, який визначається застосуванням речовин, техніки, засобів, що придатні в любий час бути мобілізованими для гасіння пожежі. Способи 3, 4 можна віднести до *пасивного протипожежного захисту*, який визначається застосуванням заходів вогнезахисту, що виконані заздалегідь і не потребують додаткової мобілізації під час гасіння пожежі.

Для пожежної техніки повинні бути визначені:

- швидкодія і інтенсивність подавання вогнегасних речовин;
- допустимість вогнегасних речовин (в тому числі з позицій вимог екології та сумісності з горючими речовинами і матеріалами);
- джерела і засоби подавання вогнегасних речовин для пожежогасіння;
- нормативний (розрахунковий) запас спеціальних вогнегасних речовин (порошкових, газових, пінних, комбінованих);
- необхідна швидкість нарощування подачі вогнегасних речовин за допомогою транспортних засобів оперативних пожежних служб;
- вимоги до стійкості від дії небезпечних факторів пожежі і їх вторинних проявів;
- вимоги техніки безпеки.

Успішне функціонування активного і пасивного протипожежного захисту об'єктів як способів СЗПБО у великій мірі визначається ефективністю і багатофункціональністю вогнегасних та вогнезахисних речовин, відповідно. Серед вогнегасних речовин значну перспективу мають водні вогнегасні речовини (ВВР) як для гасіння пожеж класу А, так і пожеж класу В, а серед вогнезахисних речовин - водні вогнезахисні речовини комплексної дії для просочення деревини і виробів з неї.

2.3. Моделювання складних систем

Практична реалізація системного підходу до вирішення різних проблем тісно пов'язана із застосуванням спеціальних методів і технічних засобів аналізу реальних систем, технології виявлення системних зв'язків і т.д., які інтенсивно розробляються в теперішній час. Основним методом вивчення складних систем, що лежать в основі системного підходу, є метод моделювання. Сутність методу полягає в тому, що створюється модель досліджуваної системи, за допомогою якої і вивчається процес функціонування реальної системи.

Треба відзначити, що термін «модель» останнім часом широко використовується не тільки в наукових працях, але й в побуті, при чому в різних ситуаціях в нього можуть вкладати різний зміст. Неоднозначну трактовку має поняття моделі в науковій практиці, внаслідок чого загальне визначення цього поняття, як і у випадку визначення терміна «система», дати по суті неможливо. В даному випадку моделювання цікавить тільки як метод отримання наукового знання, а модель, відповідно, як знаряддя наукового пізнання.

В процесі пізнавальної діяльності людина поступово виробляє систему уявлень про ті або інші властивості досліджуваного об'єкта і їх взаємозв'язок. Ця система уявлень закріплюється, фіксується у вигляді рисунка, схеми, графіка, формули, у вигляді макетів механізмів, технічних пристроїв. Все це узагальнюється в єдиному понятті модель, а дослідження об'єктів пізнання на їх моделях називають моделюванням.

Таким чином, модель - це спеціально створений об'єкт, на якому відтворюються цілком визначені характеристики реального досліджуваного об'єкта з метою його вивчення. Моделювання є важливим інструментом наукової абстракції, що дозволяє виділити,

обґрунтувати і аналізувати суттєві для даного дослідження характеристики об'єкта: властивості, взаємозв'язки, структурні і функціональні параметри.

Метод моделювання як метод наукового пізнання має історію, що вимірюється тисячоліттями. «Є одна обставина, яка лежить в основі любого процесу пізнання: ми можемо оперувати тільки з моделями, вивчати тільки моделі, незалежно від того, яку мову ми використовуємо – російську, французьку або мову математики. Наші знання завжди відносні, завжди є відображенням тих або інших рис реальної дійсності, завжди є її моделлю».

Отже, моделювання не можна вважати недавно відкритим методом наукового дослідження, однак тільки в середині ХХ століття воно стало предметом як філософських, так і спеціальних досліджень. Пояснюється це зокрема тим, що метод моделювання переживає зараз революцію, що пов'язана з розвитком кібернетики і електронної обчислювальної техніки.

Існують різні класифікації моделей на основі тих чи інших характеристик: по характеру об'єктів, що моделюються, по глибині моделювання, по сферам застосування і т.п. Доволі повна класифікація моделей наведена в роботі.

В залежності від засобів, за допомогою яких реалізовані моделі, розрізняють перш за все матеріальне (предметне) і ідеальне (абстрактне) моделювання.

Матеріальним називається моделювання, в якому дослідження ведеться на основі моделі, що відтворює основні геометричні, фізичні, динамічні і функціональні характеристики об'єкта, який вивчається. Окремим видом матеріального моделювання є фізичне моделювання, при якому об'єкт, що моделюється, і модель мають одну й ту ж фізичну природу.

Ідеальні моделі пов'язані з використанням яких-небудь символічних схем (графічних, логічних, математичних та інш.). Важливим є математичні моделі, які відображають досліджувані об'єкти за допомогою логіко-математичних символів і співвідношень. Математичні моделі мають свою класифікацію. По-перше, математичні моделі звичайно поділяються на аналітичні та імітаційні. У випадку аналітичних моделей систему (об'єкт), що вивчається, і її властивості вдається описати співвідношеннями-функціями в явній або неявній формі (диференціальними або інтегральними рівняннями, операторами

тощо) таким чином, що стає можливим безпосередньо за допомогою відповідного математичного апарата зробити необхідні висновки щодо самої системи і її властивостей (а при синтезі ці властивості в якому-небудь смислі оптимізувати).

Імітаційні моделі представляють собою сукупність програм для ЕОМ, за допомогою яких відтворюється алгоритм і процедури, що описують процес функціонування досліджуваної системи. В цьому випадку діяльність системи з притаманними їй особливостями імітується на ЕОМ. Багатократні машинні експерименти, результати яких обробляються за допомогою методів математичної статистики, дозволяють вивчити та проаналізувати властивості даної системи. Такі моделі звичайно використовують у тих випадках, коли не вдається побудувати для систем, що вивчаються, простих і зручних для роботи аналітичних моделей (нерідко використовують сполучення простих аналітичних і більш складних імітаційних моделей).

По-друге, розрізняють моделі детерміновані і стохастичні (імовірні). Перші з них описують однозначно визначені процеси, точніше такі, що можливо повністю передбачити коли відомі початкові умови і закономірності протікання цих процесів; другі використовують для описання випадкових процесів, протікання яких описується законами розподілення імовірності відповідних випадкових величин і однозначно не можуть бути передбачиними.

Аналізуючи шляхи виникнення математичних моделей, академік М.М.Моїсеєв впровадив поняття феноменологічних і асимптотичних моделей, а також моделей ансамблів. Моделі, які отримані в результаті прямого спостереження явищ або процесів в результаті його безпосереднього вивчення і осмислення, називають феноменологічними. Моделі, які отримані випадково із деякої більш загальної моделі (в результаті дедуктивного процесу), називаються асимптотичними. Моделі, що виникають в процесі узагальнення "елементарних" моделей (як результату процесу індукції), називаються моделями ансамблів.

Результати математичного моделювання мають практичний зміст тільки в тому випадку, коли модель адекватна реальному процесу, тобто достатньо добре відображує дійсність. Як відомо, щоб побудувати математичну модель процесу функціонування будь-якої системи, необхідно спочатку дати змістовний опис цього процесу, потім формалізувати всі поняття і відношення, що пов'язані з

системою, параметри, що характеризують досліджуваний процес, та після цього знайти його математичний опис.

Всі зазначені види моделювання можуть бути використані при рішенні проблем забезпечення пожежної безпеки (складні системи) міст, населених пунктів, окремих об'єктів. Загальне уявлення щодо наукових досліджень в цьому напрямку можна знайти в роботах.

2.4. Моделювання глибинних процесів припинення горіння квантовохімічними розрахунками іон-молекулярних і іон-радикальних комплексів

Полум'я можна розглядати як складну фізико-хімічну систему, стан якої визначається фізичними, фізико-хімічними та хімічними параметрами. Зовнішніми факторами можна впливати на всі зазначені параметри, наприклад, розглядаючи об'єкт як трикутник горіння: флегматизуванням, ізолюванням, охолодженням. Ці фактори впливу можливо досліджувати фізичними і фізико-хімічними параметрами безпосередньо, а хімічними параметрами – опосередковано. Остання не завжди коректно, особливо при дослідженні впливу хімічних речовин на полум'я при пошуках ефективних вогнегасних речовин. Доречно вважати, що із полум'я, як об'єкта дослідження, доцільно виділити його елементарний об'єм, в якому відбувається процес окисно-відновних реакцій за участю електронів, в окрему систему. Тоді стан цієї системи, в свою чергу, буде визначатися своїми фізико-хімічними параметрами. Поява в елементарному об'ємі молекул, атомів, іонів вогнегасних речовин буде змінювати (впливати на) фізико-хімічні параметри системи. Можливими стануть реакції утворення іон-молекулярних комплексів та іон-радикальних комплексів, тобто фізико-хімічні параметри зазначеної системи почнуть змінюватись.

Таким чином, створюємо об'єкт (мікрооб'єм полум'я) як модель, в якій будуть відтворюватись визначені параметри реально досліджуваного об'єкта (полум'я) з метою визначення ефективності гасіння полум'я різними речовинами. Знаходження параметрів ІМК та ІРК шляхом квантовохімічних розрахунків стане моделюванням стану цього спеціально утвореного об'єкта. До фізико-хімічних параметрів ІМК та ІРК відносяться: енергія кулонівської взаємодії складових комплексу (енергія активації, $E_{акт}$), енергія утворення

комплексу - $\Delta H_{утв}^0$, енергія дисоціації молекул, комплексів - D , значення ефективних зарядів на атомах, радикалах, молекулах та інш.

На сучасному рівні розвитку хімії загальний банк даних про фізико-хімічні параметри атомів, радикалів, іонів, молекул поповнюється в основному за рахунок проведення експериментів. Однак існує немало систем, для яких ті або інші дані практично доки неможливо отримати відомими експериментальними методами. До таких систем відносяться ІМК та ІРК прояву термічного розпаду молекул антипіренів, вогнегасних речовин в полум'ї.

Процедурою моделювання буде розрахування різних фізико-хімічних параметрів за допомогою полуемпіричних методів. Відомі на теперішній час методи теоретичного розрахунку ряду фізико-хімічних параметрів молекул, радикалів та іонів можна поділити на три групи: неемпіричні, полуемпіричні квантовохімічні та емпіричні. Неемпіричні методи начебто найбільш привабливі, оскільки, в принципі, мали б дозволити розрахувати фізико-хімічні параметри шляхом строгого рішення рівняння Шредінгера без залучення емпіричних констант. Однак, точне рішення можливе тільки для H_2^+ . Для більшості молекул, радикалів, іонів і комплексів фактично може йти мова лише про ступінь точності наближення результатів рішення рівняння Шредінгера. При чому громіздкість рішення швидко зростає із збільшенням числа електронів в системі, що розглядається. Для розрахунку навіть такої простої молекули як етан (C_2H_6) необхідно вирахувати близько 7 млн. інтегралів.

Незважаючи на інтенсивний розвиток комп'ютерної техніки, реально в рамках неемпіричного методу можуть бути розглянуті лише достатньо прості системи. Отже в ієрархії методів розрахунку неемпіричний підхід в осяжному майбутньому найбільш раціонально використовувати для перевірки якості параметрів і допущень, що використовуються у полуемпіричних підходах.

На теперішній час варіанти методу повного нехтування диференціальним перекриванням (ПНДП) мають дещо меншу громіздкість математичного апарату, ніж методи першої групи. Завдяки введенню емпіричних констант розрахунки в рамках методу ПНДП займає помітно менше часу, однак точність розрахунку значно залежить від коректності вхідних даних, що входять в дані емпіричних констант. Крім того, необхідно спеціальним образом враховувати поправки на енергію кореляції,

релятивістські ефекти і т.п. Для розрахунку енергій хімічного зв'язку в рамках методу ПНДП необхідно визначити суму енергій всіх електронів в комплексі і відняти з неї суму енергій всіх електронів у вихідних частинах. По суті, енергія зв'язку дорівнює малій різниці двох великих величин, і із цим пов'язана велика похибка розрахунку, а також той факт, що не завжди передається правильно навіть порядок величин енергій зв'язку. Необхідно відзначити, що не дивлячись на значні досягнення в цьому відношенні, застосування варіантів методу ПНДП для передбачення величин енергій зв'язку та $\Delta H_{\text{утв}}^0$ - іще в майбутньому.

Важливу роль у розвитку теоретичної неорганічної хімії відіграв метод Гельмгольца-Вольфсберга. Цей метод простий у математичному відношенні але із-за ряду серйозних недоліків у розрахунковій схемі практично втратив своє значення. Модифікований варіант цього методу, відомий зараз як розширений метод Хюккеля (РМХ), зберігає на теперішній час певне значення при оцінюванні ряду параметрів для тих систем, коли за причини складності і дотепер реально недоступні для методів двох перших груп.

Емпіричні методи, до яких відносяться в основному схеми вирівнювання електровідємностей (ЕВ), дуже прості в математичному відношенні. Методи цієї групи використовуються для оброблення експериментальних даних і, насамперед, для виявлення тенденцій в зміні тих чи інших параметрів в рядах однотипних речовин з різницею ЕВ атомів. Розрахункові можливості цих методів знаходяться на рівні якісних (іноді полукількісних) оцінок, які в багатьох випадках є дуже корисними. Намагання на протязі декількох десятиліть вийти за рамки узагальнень у вузьких рядах речовин в однакових агрегатних умовах не мали успіхів.

Як відомо, будь-яка система, яка складається із ядра і електронів, характеризується чітко визначеним набором потенціалів іонізації ($П_n$), де n – визначає заряд системи і може приймати значення -1, 0, +1, +2 і т.д. Із цілого ряду відомих на теперішній час експериментальних методів визначення $П$ одним з найбільш точних і надійних є спектроскопічний. В 30-х – 40-х роках минулого століття цим методом була досліджена велика кількість систем, що складалась з нейтральних атомів та іонів в газовій фазі. З високим ступенем точності й надійності були

виміряні енергії переходів двох типів: по-перше, між окремими термами в середині однієї конфігурації, наприклад між 3P , 1D , і 1S для s^2p^2 -, і, по-друге для переходу електрона від системи, що знаходиться в s^2p^2 -стані у всі можливі конфігурації і терми кінцевого стану s^2p^1 . Не зосереджуючись на її деталях, відзначимо тільки те, що кожна із конфігурацій може бути визначена величиною $E_{сер}$:

$$E_{сер} = aq^2 + bq + c, \quad (2.4.1)$$

де a , b та c – параметри;

q – заряд на атомі;

$E_{сер}$ - усереднене значення енергій переходу атома або іона у всі можливі терми кінцевого стану.

При цьому, $E_{сер}$ залежить від енергій окремих термів, а саме:

$$E_{сер}(p^2) = \frac{1}{15} [9E(^3P) + 5E(^1D) + E(^1S)] \quad (2.4.2)$$

Покладаючись на те, що в реальному випадку електрони валентної оболонки атома можна описати суперпозицією виразів $E_{сер}$ для основної та близько розташованої до неї за шкалою енергій збудження конфігурацій, потенціал Π представляється у вигляді:

$$\Pi = \sum \frac{1}{M^*} (E_{сер1} M_1^* + E_{сер2} M_2^* + \dots + E_{серi} M_i^*), \quad (2.4.3)$$

де M^* - максимальна мультиплетність основного терму кожної із конфігурацій. У відповідності до зазначеного вище:

$$\Pi = Aq^2 + Bq + C \quad (2.4.4)$$

Необхідно відзначити, що є й інші рецепти отримання наборів A , B та C з ПІВС, які відрізняються від наведеного вище способу врахування вкладу збуджених конфігурацій в основну. В одному з них, наприклад:

$$\Pi = \frac{1}{n} (E_{сер1} + E_{сер2} + \dots + E_{серn}), \quad (2.4.5)$$

де n – визначає число конфігурацій, що розглядаються.

Аналіз літературних даних показує, що залежності, які отримані на основі ПВС, неодноразово використовувались у полуміричних розрахунках. Зокрема, з їх допомогою задавали значення кулонівських інтегралів при розрахунку деяких властивостей комплексних сполук. В деяких роботах були пропозиції враховувати поправку до кулонівського інтегралу на електростатичний потенціал, створений сторонніми зарядами в точці даного атому. Врахування такої поправки вважається доцільним, особливо у випадку розрахування ІМК, оскільки сторонні заряди, без сумніву, здійснюють вплив на величину Π даного атому. Питання щодо необхідності введення поправки на цей ефект, а також про переважне завдання кулонівських інтегралів у схемі РМХ у залежності:

$$H_{ij} = Aq^2_i + Bq_i + C + M, \quad (2.4.6)$$

де M – поправка на кулонівський інтеграл, що створений в точці даного атому сторонніми зарядами, буде розглянуто нижче.

Формально, перше намагання розрахувати значення q шляхом рішення систем рівнянь, які утворюються при парному прирівнюванні потенціалів, що задаються у вигляді залежності:

$$\Pi_i = a_0 + a_1z + a_2z^2 + M, \quad (2.4.7)$$

де a_0, a_1, a_2 – параметри атома i , z – заряд на атомі.

При побудові залежності (2.4.7) були враховані дані по СЕ (це відноситься і до (2.4.6), крім того враховані положення баріцентра конфігурації $(ni)^q$, а також енергія спарювання електронів та інші ефекти міжелектронного відштовхування та релятивістські ефекти.

Резюмуючи викладене, відзначимо, що для всіх розрахунків, результати яких наведено в даній роботі, окрім ряду спеціально оговорених випадків, Π взяті у формі:

$$\Pi = Aq^2 + Bq + C + M, \quad (2.4.8)$$

де A, B, C – параметри, визначені по співвідношенню (2.4.3).

Існують декілька квантовохімічних методів розрахунків. Наведемо основні положення цього методу Хюккеля. Для молекули DG , кожен атом якої має по одному валентному електрону, одноелектронна хвильова функція (х.ф.) для молекулярної орбіталі (м.о.) записується у вигляді:

$$\Psi_{12} = N(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2), \quad (2.4.9)$$

де c_1 та c_2 - коефіцієнти;

φ_1 та φ_2 – атомні орбіталі, що центровані на атомах D та G ;

N – нормуючий множник.

Для пошуку коефіцієнтів c_1 та c_2 варіаційним методом використовується система рівнянь:

$$\begin{aligned} c_1 H_{11} + c_2 H_{12} &= c_1 E + c_2 S E \\ c_1 H_{21} + c_2 H_{22} &= c_1 S E + c_2 E, \end{aligned} \quad (2.4.10)$$

тут E – власне значення енергії.

Ця система має нетривіальне значення відносно E , якщо її детермінант дорівнює 0:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES \\ H_{21} - ES & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (2.4.11)$$

де $H_{12} = H_{21} = \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_2^* d\tau$; $S = \int \varphi_1 \varphi_2 d\tau$; $H_{11} = \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_1^* d\tau$;

$H_{22} = \int \varphi_2 \hat{H} \varphi_2^* d\tau$; H_{11} та H_{22} - кулонівські інтеграли атомів D та G , відповідно;

H_{12} – резонансний інтеграл; а S – інтеграл перекриття.

Рішенням вікового рівняння (2.4-11) є два значення E_1 та E_2 , що відповідають двом молекулярним орбіталям (м.о.) Ці дві м.о. характеризуються тим, що для однієї з них c_1 та c_2 мають однаковий знак, а для іншої – різноіменний. В першому випадку м.о. названа такою, що зв'язує, а в другому – такою, що розпушує.

Малликен [28] встановив зв'язок між зарядами на атомах q_1 та q_2 і параметри схеми РМХ c_1 , c_2 та S :

$$\begin{aligned} q_1 &= 1 - 2 \frac{c_1^2 + c_1 c_2 S}{c_1^2 + 2c_1 c_2 S + c_2^2} \\ q_2 &= 1 - 2 \frac{c_2^2 + c_1 c_2 S}{c_1^2 + 2c_1 c_2 S + c_2^2}. \end{aligned} \quad (2.4.12)$$

В полумпіричних методах ці вирази використовуються для визначення H_{11} , H_{22} , S , H_{12} , через q_1 та q_2 , що визначні будь-яким

способом. Отримані таким чином H_{11} , H_{22} , S , та H_{12} дозволяють вирішити вікове рівняння (2.4-11).

В літературі відомо декілька формул, що зв'язують H_{12} з H_{11} , H_{22} та S . В результаті численних розрахунків було встановлено, що переважаючою є наступна форма залежності:

$$H_{12} = F (H_{11} + H_{22}) S \frac{1}{2}, \quad (2.4.13)$$

де F - поправочний множник, що підбирається емпірично для кожного конкретного ряду однотипних зв'язків.

Передбачалося брати не полусуму кулонівських інтегралів, а середньо геометричне або навіть середньо гармонійне значення. Однак, як було показано в [29], форма (2.4-13) є для схеми РМХ оптимальною. Найбільш часто в теперішній час використовують формулу, що запропонував Кусахс [30]:

$$H_{12} = \frac{1}{2} (2 - |s|) (H_{11} + H_{22}) S, \quad (2.4.14)$$

Однак навіть ця формула далеко не завжди дає задовільні результати і нерідко не має вагомих переваг перед формулами інших авторів.

Невизначеність у питанні щодо форми залежності H_{12} від інших параметрів якраз і є самим головним недоліком, із-за яких були зведені нанівець ряд без сумніву вагомих переваг схеми РМХ.

Не дивлячись на велику кількість різних методів, досі залишається актуальним питання розроблення методу розрахунку параметрів, який, будучи нескладним у математичному відношенні й універсальним за обсягом об'єктів, надавав би можливість отримувати надійні результати, що наближені за точністю до даних експерименту. Це дані енергій утворення ІРК та ІМК в полум'ї під час дослідження інгібування, енергій сольватації водних вогнегасних речовин (на етапі їх розроблення та удосконалення), а також механізмів виникнення, розвитку та припинення горіння.

2.4.1. Напівемпіричний метод, що ґрунтується на схемі розрахунку ефективних зарядів

Враховуючи наявність великої кількості фізико-хімічних параметрів, що відомі на теперішній час, а також те, що всю їх

сутність неможливо охопити в одній роботі, основну увагу зосередимо на розрахунках енергій зв'язку в системах: іон – молекула, іон – радикал, іон – іон, тобто в можливій системі полуменевого горіння в присутності вогнегасних (вогнезахисних) речовин.

При розрахунках комплексів в рамках запропонованого методу на першому етапі визначаються значення ефективних зарядів (q) на атомах в молекулах, радикалах, іонах. Сутність поняття „ефективний заряд” в даній роботі полягає в тому, що при рішенні системи рівнянь визначається збільшення або зменшення електронної густини атома порівняно з його ізольованим станом. Оскільки при цьому у явному вигляді не враховується просторове розташування електронних орбіталей, то визначене таким чином значення q в першому наближенні є точичним. Система рівнянь для N -атомної молекули (радикалу, іону), що має m атомів, які нерівноцінні у відношенні симетрії, має вид:

$$\begin{aligned} P_1 + P_2 &= 0 \\ \dots\dots\dots \\ P_{m-1} + P_m &= 0 \\ \sum_{i=1}^N q_i &= 0, \end{aligned}$$

де $P_1, P_2 \dots P_m$ - потенціали, що описують кожен з атомів.

Потенціали P_i задаються у вигляді залежності:

$$P_i = Aq_i^2 + Bq_i + C + M,$$

де A, B та C - параметри, що мають строго визначене значення для кожного із атомів;

M – поправка на кулонівський потенціал, що утворюється у точці даного атома іншими зарядами системи.

Для іона у правій частині останнього рівняння системи вказується його заряд.

При побудові потенціалів $P(q_i)$ в цій роботі використані потенціали іонізації атомів в їх валентних станах (ПІВС). Дуже важливе те, що для переважної більшості атомів набір параметрів A, B та C є постійним і залежить від того, до складу якої сполуки (і в якому агрегатному стані) він входить (див. табл. 2.4.1).

Таблиця 2.4.1 – Значення параметрів A , B та C для атомів

АТОМ	A	B	C	а.о.	АТОМ	A	B	C	а.о.
H	109,8	219,2	109,7	1s[27]	H^*	89,3	178,1	89,1	1s,2s2p
Li	27,62	76,00	43,4	2s[27]	Be	27,64	100,3	75,1	2s
B	27,84	103,0	79,2	2s2p	C	28,00	119,2	105,7	2s2p
N	29,55	141,3	123,7	2p	O	27,85	147,5	126,9	2p
F	28,00	163,5	151,6	2p	Na	13,18	68,0	41,0	3s[27]
Mg	13,14	78,6	70,7	3s	Al	12,22	80,3	55,8	3s3p
Si	12,14	95,8	77,2	3s3p	P	14,56	87,0	103,8	3p
P	14,49	92,0	115,7	3s3p	S	13,54	97,9	104,2	3p
S	13,21	104,5	119,8	3s3p	Cl	13,40	109,7	136,7	3p
K	8,09	53,5	34,7	4s[27]	Sc	16,50	65,0	44,0	4s3d
Ti	16,37	69,5	47,8	4s3d	V	13,21	81,1	56,5	4s3d
Cr	11,43	82,3	54,1	4s3d	Mn	7,88	92,7	62,0	4s3d
Fe	12,72	93,4	71,1	4s3d	Co	12,75	98,4	77,1	4s3d
Ni	13,07	103,2	86,7	4s3d	Cu	7,55	97,1	90,0	4s3d
Zn^*	7,40	80,2	90,2	4s4p	Ga^*	7,70	80,0	75,0	4s4p
Ge^*	7,70	74,6	90,0	4s4p	As^*	7,70	65,5	74,1	4p
As^*	7,70	77,0	106,8	4s4p	Se^*	7,80	78,4	110,1	4s4p
Br^*	7,60	79,0	123,4	4p	Kr^*	7,60	87,7	149,5	4p
Y	7,25	61,0	44,0	5s4d	Zr	6,64	61,5	48,9	5s4d
Nb	6,40	66,7	58,9	5s4d	Mo	5,50	71,4	59,0	5s4d
Tc	5,16	77,3	68,5	5s4d	Ru	4,82	81,0	77,6	5s4d
Rh	4,60	85,65	86,6	5s4d	Pd	3,00	94,5	94,1	5s4d
Ag^*	1,10	74,1	79,3		Cd^*	5,84	77,0	85,1	
In^*	4,40	65,0	74,5		Sn^*	4,40	66,6	90,0	
Sb^*	4,40	68,0	95,0		Te^*	4,40	69,5	102,0	
I^*	4,40	67,0	108,5	5p	Xe^*	4,40	71,8	130,7	5p
La^*	4,00	72,2	52,5		Ce^*	4,40	74,2	51,5	
Pr^*	4,00	77,6	51,0		Nd^*	4,40	79,5	51,7	
Pm^*	4,00	80,8	51,5		Sm^*	4,40	84,0	52,0	
Eu^*	4,00	88,2	53,3		Gd^*	4,40	77,1	57,8	
Tb^*	4,00	79,9	59,2		Dy^*	4,40	84,0	55,8	
Ho^*	4,00	84,5	56,7		Er^*	4,40	84,6	57,4	
Tm^*	4,00	87,4	58,6		Yb^*	4,40	92,8	58,9	
Lu^*	4,00	85,6	51,1		Hf^*	4,40	87,6	44,0	5s4d
Ta^*	4,20	87,8	57,0		W^*	3,70	95,0	63,5	
Re^*	3,50	96,0	73,0		Os^*	3,40	97,0	85,0	
Ir^*	3,30	96,5	90,0		Pt^*	2,60	92,0	99,8	
Au^*	3,10	70,0	90,5	6s	Hg^*	3,05	74,5	97,1	6s6p
Tl^*	3,05	77,0	78,0		Pb^*	3,05	79,0	81,0	
Bi^*	3,05	85,25	87,6		Po^*	3,05	65,0	90,0	
At^*	3,05	65,6	95,5		Rn^*	3,05	66,0	118,0	
Ac^*	3,60	68,5	53,0		Th^*	3,60	68,0	54,0	
Pa^*	3,60	69,0	51,0		U^*	3,60	69,0	52,0	
Np^*	3,60	69,5	54,0		Pu^*	3,60	70,0	56,0	
Am^*	3,60	70,5	51,5						

* Наближена оцінка параметрів:

1. Більш високі потенціали іонізації для дейтерія та трітія не впливають на величину q .
2. Різниця в параметрах A , B та C для H у випадках CH_4 та C_2H_2 пов'язано з присутністю електронів на π -орбіталях в C_2H_2 .

На другому етапі за допомогою q розраховуються енергії розриву зв'язків. При цьому енергії розриву іон-молекулярних (іон-радикальних) зв'язків прирівнювались до енергії кулонівського тяжіння іона (або сукупності q складового іона) до q на атомах в координуваних з ним молекул (радикалів) з урахуванням енергії кулонівського відштовхування q атомів в молекулах (радикалах) один від одного.

Фізична сутність запропонованої схеми розрахунку ефективних зарядів зрозуміла з наступних міркувань. Будемо представляти, що атоми K та L , які мають різну виражену тенденцію тяжіння електронів, утворюють молекулу KL . Також представимо, що зв'язок здійснює пара електронів. Багато років тому Полінг [31] запропонував характеризувати кожен із атомів визначеною тенденцією до тяжіння електронів, яку назвали електровід'ємністю (EB). При цьому в молекулі електронна пара зміщується до атома з більшою EB . В результаті відбувається вирівнювання EB обох атомів (Сандерсон [32]). Нескладно впевнитися в тому, що фізична суть вирівнювання EB погоджується з основними положеннями метода молекулярних орбіталей (MO). Насправді, обидва електрони, що пов'язуються парою незалежно від їх початкової приналежності (до K або L) однаково притягуються до остова і розрізняються тільки спіном. В результаті при іонізації вірогідність відриву кожного з електронів однакова. За цієї причини, зокрема, некоректні допущення щодо неповного вирівнювання, оскільки в такому випадку для LiH , наприклад, буде можливим розрізнити електрони, які спочатку відносились до Li , а потім до H . Це невірно і в тому плані, якщо будь-який фізико-хімічний параметр є суперпозицією ряду факторів, то при повному вирівнюванні це призведе до невимушеної зміни співвідношення кожного з факторів, одним з яких є кулонівська складова енергії зв'язку.

В більшості таких систем EB , як «термохімічна» (Полінг), «спектроскопічна» (Горді) та інш., задані числом. Це можливо, однак, тільки для характеристики ізольованого атома, бо з точністю до коефіцієнту пропорційності EB відповідає його першому потенціалу іонізації. При контакті ж атомів K та L відбувається зміщення зарядів з K до L (за умови, що $EB_K < EB_L$). При цьому, якщо умовно розділити величину q на невеликі рівні частини, то

вочевидь перші частини, Δq , зміщуються в сторону L легше, ніж наступні, оскільки атом K по характеру тяжіння електронів поступово наближається до K^+ , а ступінь зміщення заряду змінюється при варіюванні атома L . Пов'язані з конкретними умовами визначення, EB по Полінгу, Горді та інш. описують деяку усереднену поведінку атома, характерну для даного формального ступеня його окиснення, визначеного агрегатного стану. Окрім тенденції тяжіння до ядра в ізолюваному атомі, в EB непрямо включена поправка (нерідко значна), що пов'язана з характером оточення атома і насамперед з агрегатним станом. Зрозуміло, що результати розрахунку, до яких приводять такі EB , тим ближче до експериментальних даних, чим ближче сукупність умов в системі, що розглядається, до тих, для яких визначена EB . З урахуванням цього зрозуміло, чому корелятивні залежності ΔEB від будь-якого з фізико-хімічних параметрів, отриманих для одного ряду речовин, що знаходяться в одних умовах, як правило не «спрацьовують» при зміні умов або для іншого ряду речовин.

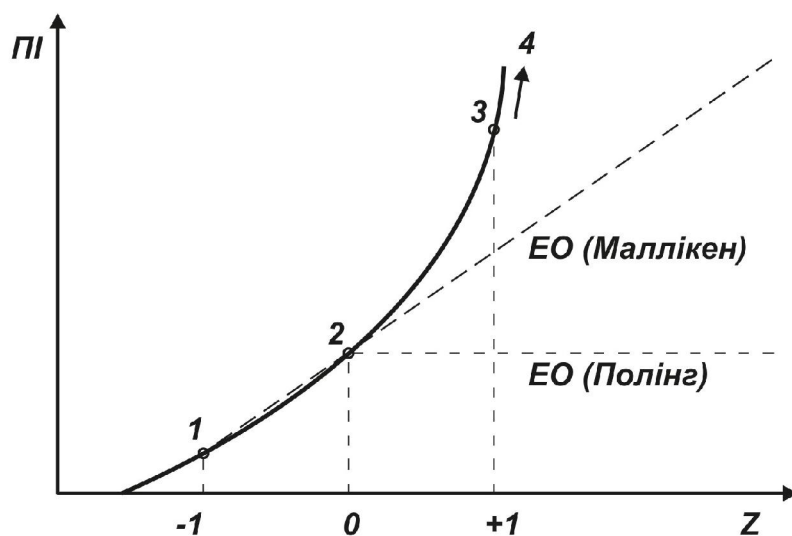


Рисунок 2.4.1

Рисунок 2.4.1 засвідчує про те, що якщо задавати EB числом, то тим самим хід залежності передається за допомогою прямої, що проходить через точку 2 і паралельну осі абсцис. Некоректність подібної апроксимації очевидна, оскільки з неї виходить, що тенденція атома до притягування електрона не змінюється при появі на ньому як надлишкового від'ємного заряду (рух в сторону точки 1), так і позитивного заряду, особливо при русі в сторону

точки 4 і далі. Вище зазначене ілюструє приклад: для атома кисню $PI^0 = 13,61$, $PI^{+1} = 35,15$, $PI^{-1} = 1,4$ еВ. З урахуванням цього можна зробити однозначний висновок: будь-яким чином підібране число не може передати реальний хід кривої. Цим обумовлена обмеженість у вказаному сенсі всіх без винятку систем EB , в яких EB задані числом. За допомогою таких EB можна знайти відповідь на запитання в сторону якого з атомів зміщується заряд, але неможливо однозначно визначити ступінь зміщення.

Частково цей недолік виправив Маллікен, який запропонував формулу:

$$EB = CE + \frac{PI}{2}, \quad (2.4.15)$$

де PI – потенціальна іонізація;

CE – спорідненість атома до електрону.

В цьому випадку хід вказаної залежності передається прямою, що проходить через точку 1 та 2. Достатньо очевидно, що таке покращення не є кардинальним. Тим більше, що лише в останні 35-40 років з'явилися достатньо надійні значення CE для атомів. Крім того, для систем обох типів не враховується у явному вигляді характер окиснення атома і насамперед кулонівські потенціали, що створюються сторонніми зарядами. Врахування останнього фактору конче необхідно при розрахунку параметрів іон-молекулярної взаємодії, сольватації іонів, твердих речовин, при чому величина цього фактору змінюється в загальному випадку в дуже широкому інтервалі.

З урахуванням зазначеного зрозуміло, чому концепція вирівнювання EB , якщо задати їх числом або по формулі (2.4.15), може бути застосована тільки для якісних або, у кращому випадку, полукількісних оцінках, і тому виявилися безуспішними чисельні спроби поширити її дію для кількісних розрахунків. У підсумку можна зробити однозначний висновок: концепція EB корисна при узагальненні експериментальних даних, фактично використовується більшістю хіміків-експериментаторів, але не надійна для чисельних оцінок та прогнозів із-за некоректності схем, в яких EB задають числом або полусумою $CE + PI/2$.

Залежність $PI - Z$ з високим ступенем достовірності можна записати співвідношенням:

$$EB = Aq^2 + Bq + C, \quad (2.4.16)$$

де A , B , C – параметри, що мають строго визначені значення для кожного з атомів. Звідси і випливає необхідність у визначенні тенденції тяжіння електрона до атома в формулі (2.4.16).

З урахуванням цього стає зрозуміло тенденція в розвитку методів групи РМХ, в яких в процесі їх еволюції для кулонівського інтегралу дійшли до виразу подібного типу. Можна з впевненістю стверджувати, що і для ПНДП і його варіантів кулонівські інтеграли необхідно задавати у формі, що еквівалентна (2.4.16). В іншому випадку результати розрахунків будуть або некоректні, або їх не можна буде переносити на об'єкти, що відрізняються по природі хімічного зв'язку.

В загальному випадку для молекули (радикала, іона), що побудовані із n атомів і що утримує m атомів, які нерівноцінні у відношенні симетрії, необхідно вирішити систему $m - 1$ рівнянь виду $P_i - P_j$ плюс рівняння збереження заряду. При вирішенні такої системи рівнянь знайдемо значення q для всіх N атомів.

Перевага запису P у формі, визначеною виразом (2.4.7) в тому, що є можливість врахування потенціалу оточуючих зарядів в M (заряди створюють сферу кулонівського потенціалу, а це однозначно необхідно врахувати у виразі для P для любого стану атома) і детальних особливостей геометрії молекул, що важливо, зокрема, для конформаційного аналізу. Треба зазначити і те, що в методі атом-атомних потенціалів врахування вкладу дії q у величину бар'єру обертання проводилося дотепер фактично у неявній формі. З урахуванням q такого роду розрахунки можна робити прямо.

Самі ж функції P , що побудовані з використанням параметрів A , B , C , досить точно відтворюють основні риси більш складних атомних хвильових функцій. Це не випадково, оскільки вихідні дані для побудови таблиць ґрунтуються на результатах експериментальних досліджень.

Необхідність врахування вкладу збуджених конфігурацій впливає з того, що при утворенні валентного зв'язку між атомами деяка частина електронної густини локалізована в області перекриття атомних орбіталей на тих відстанях від центру атомів, які відповідають їх збудженню в ізольованому стані.

Відзначимо також, що значення A , B , C для кожної із конфігурацій визначені для рівня, що відповідає вкладу кожної із вихідних атомних конфігурацій, пропорційному максимальній мультиплетності їх основних термів. Фактично, спосіб, що використовується в даній роботі, отримання залежностей Π є логічним продовженням схеми Баша, Вісте та Грея.

З урахуванням вкладу з боку збуджених конфігурацій запропонований метод дозволяє оцінювати q у високотемпературних умовах, тобто в полум'ї, що для цієї роботи надзвичайно важливо. Інтерес представляють фізико-хімічні параметри іон-молекулярних, іон-радикальних, атом-атомних комплексів, зокрема руйнування активних радикалів полум'я (H, O, OH і т.п.) інгібіторами, наприклад атомами лужних металів, утворенням молекул.

Схему розрахунку q з використанням РМХ прослідкуємо на прикладі молекули NaH , $R = 1,887 A^0$ [34]. В утворенні зв'язку приймуть участь $3s$ -орбіталь натрію, $1s$ -орбіталь водню. З'ясуємо, які значення q вийдуть, якщо розрахунок для NaH провести в декількох варіантах:

а) Наближення Кусахс. Кулонівські інтеграли задамо по формулі (2.4.5), беручи за основу дані Баше, Вісте та Грея по ПІВС. Якщо виразити параметри в A , B , C кК, а q в долях електрона, то:

$$M = 116,1 \sum_{i \neq j}^{N-1} \frac{q_j}{R_{ij}},$$

де q_j – ефективний заряд любого іншого атома в молекулі;
 N – загальне число атомів в молекулі.

Для орбітальних експонент Клементі та Раймонді із таблиці знайдемо величину інтеграла перекриття: $S(1s3s) = 0,420$. За схемою з самоузгодженням по зарядах, поділивши заселеності перекриття по способу Маллікена, в результаті для атомів Na та H отримаємо значення $q = \pm 0,75$.

б) Наближення Гемгольца-Вольфсберга.

Для $H_{ij} = F (H_{ii} + H_{jj}) \frac{S}{2}$, отримаємо $q = \pm 0,75$.

Порівняльний розрахунок такого роду, що був проведений для цілого ряду інших молекул, показав, полярність зв'язку визначається співвідношенням рівнів кулонівських інтегралів і не

залежить від способу завдання H_{ij} і величини S при умові, що $S \neq 0$, а також не залежить від способу поділення заселеності перекривання. Дійсно, якщо варіювати H_{ij} або S приводить до того, що енергія відповідної молекулярної орбіталі дорівнює, припустимо, 15 або 20 еВ, тоді в кожному з цих випадків обидва електрони відчують абсолютно однакове тяжіння до остову і розрізняються тільки спіном.

Оскільки для кожного варіанту процедура самоузгодження по зарядах закінчується, коли рівні, що відповідають атомам Na та H вирівнюються, то q на атомах можна знайти при вирішенні системи:

$$\begin{cases} H_{NaNa} - H_{HH} = 0 \\ q_{Na} + q_H = 0 \end{cases} .$$

При вирішенні квадратного рівняння отримаємо: $q = \pm 0,748$. Дипольний момент: $\mu = 4,8 q R = 6,96$, а $\mu_{літер} = 6,93D$ [39].

Таким чином, розрахунок розподілу електронної густини за схемою РМХ з само узгодженням по зарядах зводиться до вирівнювання потенціалів: $\Pi = Aq^2 + Bq + C + M$.

У випадку NaH це означає, що пара електронів «омивають» обидва центри остова і електрони не відрізняються за енергією не тільки в області перекриття атомних орбіталей, але й в тих областях, які формально відносяться до Na та H . Очевидь, на вирівнювання Π не можуть вплинути ні S , ні глибина «ями» молекулярної орбіталі. Принцип вирівнювання Π виконується для всіх зв'язків, на яких відбувається спарювання як мінімум двох електронів.

Одною з основних переваг запропонованої схеми є нескладність в математичному відношенні. Важливо те, що її використання не має значення питання щодо загальної кількості електронів в системі. В цьому є перевага і над варіантом методу *ab initio*, в якому із збільшенням числа електронів швидко зростає необхідний для розрахунку машинний час.

Запропонована схема значно простіша за РМХ і варіанти ПНДП. Як відомо, в рамках схеми РМХ необхідно побудувати систему м.о., вирішити секулярне рівняння для кожного з наведених уявлень, поділити заселеність перекривання,

спостерігається в азотовмісних системах. Тоді потрібно переходити в режим 2.

Щоб прискорити отримання q при ітераційних розрахунках на ЕОМ, можна ввести наступні корегування: Aq^2 вносити не повністю, а, скажімо, на одну чверть або на половину від всієї величини, щоб зменшити «розмах», що обумовлений розсамоузгодженням.

2. За допомогою стандартного методу пошуку мінімуму функції багатьох перемінних (метод паралельних дотичних) шукають мінімум функції

$$F = \sum_{i=1}^{m-1} (A_i q_i^2 + B_i q_i + C_i + M_i - A_{i+1} q_{i+1}^2 - B_{i+1} q_{i+1} - C_{i+1} - M_{i+1})^2, \quad (2.4.18)$$

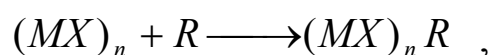
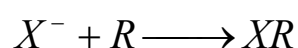
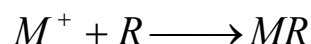
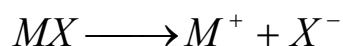
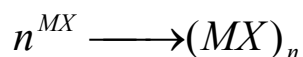
по $(m-1)$ перемінній – зарядам q_i (як і в 2.4.17) q_m не є незалежною перемінною, а визначається з рівняння (2.4.17). Пошук ведеться із стандартної точки, що відповідає рішенням системи лінійних рівнянь, отриманих із (2.4.17), при зануленні квадратичних членів. Треба відзначити, що вибирати стартову точку необхідно, оскільки система $(m-1)$ квадратних рівнянь має 2^{m-1} системних рішень. Більшість рішень, звичайно будуть комплексними, однак хоча б пара рішень може відповідати «розумним» значенням зарядів. Взагалі ж, вказана проблема виникає з $m=2$, коли одне квадратне рівняння приводить до двох дійсних рішень, і доводиться брати те з них, яке ближче до рішення відповідного лінійного рівняння.

2.4.2. Розрахування іон-молекулярних і іон-радикальних комплексів для дослідження процесів інгібування горіння порошками галогенідів лужних металів

Моделювання гальмування процесів горіння може бути проведене в рамках традиційних понять хімічної кінетики. Очевидь, що швидкість реакції пропорційна при їхніх рівних умовах, концентрації частинок, що приймають участь в елементарному хімічному акті.

В тому випадку, коли одна із реагуючих частинок (молекула, атом, іон, з однієї сторони і радикали з іншої сторони) утворюють іон-молекулярний комплекс, загальна концентрація їх в реакційній сфері, природньо «зменшується». Перебуваючи в рамках

традиційного (арреніусовського) описання, тобто, покладаючись, що швидкість реакції підкорюється закону дії мас, введемо у кінетичну модель за загальною схемою стадії утворення іон-молекулярного комплексу:



де M - атом метала; X - атом галогену; R - радикал.

Кінетичні, стеричні і термодинамічні характеристики комплексів в літературі практично відсутні. Це пояснюється тим, що експериментальне дослідження іон-молекулярних комплексів пов'язане з подоланням значних технічних перешкод і тому далеко не завжди є здійсненним. Розрахунки багатоелектронних систем за допомогою неемпіричних квантовохімічних методів пов'язані з подоланням великих математичних труднощів і витратою великої кількості комп'ютерного часу. Відносну міцність комплексів, що утворюють галогеніди лужних металів з атомами, молекулами і радикалами, існування яких в полум'ї вуглеводнів є імовірним, визначали розрахунками міцності іон-молекулярних комплексів запропонованим вище методом. За ним, на відмінну від лінійних моделей Гаммет-Тафта, потенціал кожного з атомів записується у вигляді квадратичної форми ефективних зарядів q_i :

$$P_i = A_i q_i^2 + B_i q_i + C_i + M_i , \quad (2.4.19)$$

де A, B, C - параметри атома i ; M_i - поправка, яка враховує потенціал, що утворюється на атомі іншими зарядами.

Величина M_i визначається за формулою:

$$M_i = \sum_{j(\neq i)}^N (q_j / r_{ij}), \quad (2.4.20)$$

де r_{ij} - відстань між атомами i та j ; N - число атомів.

Для N -атомної молекули, у якій всі атоми є симетрично незалежними, у відповідності до принципу вирівнювання Π_i запишемо низку рівнянь:

$$\Pi_i = \Pi_{i+1} \text{ при } i = 1, 2, \dots, N-1 \quad (2.4.21)$$

Якщо у молекули є симетрично залежні атоми, то виберемо базис із $N - m$ незалежних атомів і запишемо для них систему: $\Pi_i = \Pi_{i+1}$, $i = 1, 2, \dots, N - m - 1$.

Наприклад, для молекули CH_2O , яка утримує два еквівалентні атоми водню, достотно вирішити систему трьох рівнянь. Крім того, використовуємо співвідношення:

$$\sum_{i=1}^N q_i = Q, \quad (2.4.22)$$

в якому $Q = 0$ для нейтральних частинок (атоми, молекули) або $Q = Q_i$ (значення самого заряду) – для заряджених частинок.

Отримані при рішенні системи рівнянь (2.4.19) – (2.4.22) значення q_i , з урахуванням (2.4.20), є чутливим до геометрії молекул, а також до електростатичного потенціалу сторонніх зарядів.

При оброблянні незалежних експериментальних даних було встановлено, що для кожної конфігурації атома (основний або збуджений стан) потенціал відриву електрона квадратично залежить від заряду. Так, для атома фтору, наприклад $2s^2 2p^5$ і $2s^2 2p^6$ буде два набори: A', B', C' і A'', B'', C'' . Щоб отримати набір параметрів, що описують атом фтору у сполуках параметри A', B', C' та A'', B'', C'' змішують із статичними масами, що пропорційні максимальній мультиплетності особливих термів

конфігурацій $2s^2 2p^5$ і $2s^2 2p^6$. Таким чином, були отримані параметри А, В і С (табл. 2.4.2).

Таблиця 2.4.2 – Значення параметрів А,В і С для атомів, $тис \cdot см^{-1}$

Параметр	Н	Н*	С	0
А	109,8	89,26	28,00	27,85
В	219,2	178,1	119,2	147,5
С	109,7	89,13	105,7	126,9

*Для ароматичних сполук і радикалів типу ОН.

При дослідженні іон-молекулярних комплексів основними є два питання: по-перше, про взаємне розташування іона і молекул і, по-друге, про енергії їх взаємодії. Розрахунок на основі передбачення рівності енергії кулоновського притягіння іона до ефективного заряду в молекулах і радикалах ($E_{кул}, ккал \cdot моль^{-1}$) надали результати, що представленні в таблицях 2.3, 2.4, де D - значення енергій зв'язку із літературних джерел, $ккал \cdot моль^{-1}$; q - ефективний заряд, долі електрона.

Таблиця 2.4.3 – Результати розрахунку параметрів для комплексу M^+R

Молекула, радикал	Визначений параметр	Іон				
		Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
O_2	q_0	0.170	0.148	0.155	0.105	0.095
	$E_{кул}$	8.4	6.4	3.5	3.3	2.6
	$D[50]$	7.7	5.7	-	-	-
H_2	q_H	0.144	0.102	0.077	0.069	0.061
	$E_{кул}$	7.4	3.7	2.1	1.7	1.3
$HO\bullet_2$	q_H	0.265	0.222	0.195	0.190	0.182
	q_0	-0.490	-0.388	-0.315	-0.300	-0.278
	$E_{кул}$	27.1	15	8.9	7.6	6.1
CH_2O	q_0	-0.623	-0.510	-0.440	-0.410	-0.400
	q_c	0.230	0.222	0.140	0.120	0.100
	$E_{кул}$	49.0	31.0	21.5	18.8	15.9
	D	43.0	29.6	20.4	-----	-----
OH	$q_{H,O}$	± 0.515	± 0.472	± 0.445	± 0.438	± 0.428
	$E_{кул}$	31.5	20.8	14.8	13.3	11.5

Таблиця 2.4.4 – Результати розрахунку $E_{кул}$ для комплексу $[MX]R$

Молекули	Ефективний заряд $\pm q$	Координація	$E_{кул}$, ккал · моль ⁻¹ , для комплексів з молекулами і радикалами				
			O_2	OH^\bullet	CO	HO_2^\bullet	H_2O
LiCl	0.742	M	4.8	14.4	6.8	12.6	14.1
		X	2.9	10.1	5.1	4.6	4.5
NaCl	0.794	M	2.9	10.6	3.6	5.2	9.4
		X	3.8	11.7	6.6	5.5	5.3
KCl	0.802	M	1.5	7.7	2.2	3.8	6.4
		X	3.2	16.9	11.2	5.9	5.3
CsCl	0.745	M	0.9	4.9	1.1	2.2	4.4
		X	3.8	11.8	6.6	5.5	5.3

Як показують результати моделювання, розрахунки міцності іон-молекулярних комплексів вкладаються в інтервал значень енергії активації багатьох реакцій. Ці значення добре співпадають з результатами експериментів та неемпіричних розрахунків. Порівняння розрахункових значень $E_{кул}$ з літературними даними енергії дисоціації для декількох сотен іон-молекулярних комплексів показало, що для такого роду величин розбіжність не більше 17%, що вказує на адекватність вибраної моделі.

Міцність іон-молекулярних комплексів радикалів вуглеводневих полум'їв і іонів галогенідів лужних металів вища, ніж у молекулах, причому вона зменшується від літія до цезія і від фтору до йоду, а у молекул зменшується в ряду солей, наприклад $LiCl \succ NaCl \succ KCl \succ CsCl$ і $KF \succ KCl \succ KBr \succ Ki$. Утворення комплексів відзначається вибірністю іонів (атомів) молекул солей до різного роду (виду) радикалам.

При гомогенному інгібуванні, необхідно покладатись, чим міцніший комплекс, тим ефективніше будуть молекули або іони солей. Ряд ефективності іонів лужних металів тоді буде виглядати так: $Li \succ Na \succ K \succ Cs$. Крім того, гомогенне інгібування полягає не тільки у прямому зв'язуванні активних радикалів за допомогою утворення міцних іон-молекулярних комплексів. Одним із варіантів може бути рекомбінація активних радикалів у газовій фазі при зустрічі з іонами і молекулами солей. Виконаємо розрахунок для системи $M^+ \dots H^\bullet + H''$, припустимо, що радикал H^\bullet знаходиться у полі дії кулоновського потенціала іона на

фіксованій відстані, наприклад 2 \AA . Нехай до H^\bullet на відстані, що дорівнює сумі радіусів вандер-ваальського контакту ($2,23 \text{ \AA}$) наближається другий радикал H^\bullet . На цій відстані уже можливе перекриття атомних орбіталей і утворення зв'язку $H^\bullet - H^\bullet$. Зробивши розрахунок, отримаємо для цього комплексу $q_{H^\bullet-H^\bullet} = 0.092$ і $E_{кул} = 8.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Це енергія, що утворилася гранично збудженої молекули до іона. При поступовому наближенні H^\bullet лінією, що з'єднує $M^+ \dots H^\bullet \dots H^\bullet$, $E_{кул}$ комплексу поступово зменшується до $5,6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ на відстані 0.741 \AA (в основному положенні молекули H_2).

Як вказує цей розрахунок, присутність іона прискорює процес рекомбінації радикалів і збільшує ефективність перерізу рекомбінації так, як наприклад для відстані $2,34 \text{ \AA}$, на якому у відсутності іона валентний зв'язок досить слабкий, $E_{кул}$ обумовлює вплив іона, суттєво зміцнює цей зв'язок.

Для успішного проходження процесу рекомбінації суттєве значення має міцність іон-молекулярного комплексу з першим радикалом, що рекомбінує. Тут, як і при гетерогенній рекомбінації, лімітуючою стадією є акт відриву прорекомбінованої частинки, а не процес приєднання. Зв'язок повинен бути не дуже міцним з тим, щоб два радикали після рекомбінації могли відірватися від іона. На звільненому іоні знову може відбутися рекомбінація нових радикалів. Тому можна припустити, що чим слабша міцність іон-молекулярного компонента, тим іон буде ефективніше, а ряд іонів лужних металів по ефективності буде виглядати так: $Li \prec Na \prec K \prec Rb \prec Cs$.

Може відбутися така ситуація, коли міцність іон-молекулярного комплексу, наприклад, у літія і натрія досить висока, а у рубідія і цезія досить слабкою для протікання рекомбінації, тобто може бути якесь оптимальне значення міцності зв'язку. І таке значення, скоріше всього, буде знаходитись у середнього в ряду іона, а саме у калія.

У молекул може бути подібна ситуація, але вона ускладнюється впливом іона (галогена). Якщо розглядати з цієї позиції ряд ефективності для іонів (галогенів), то він буде мати такий вигляд: $F \prec Cl \prec Br \prec I$. Однак з урахуванням того, що міцність іон-молекулярних комплексів з галогенами вища, ніж у металів, рекомбінація радикалів з іонами галогенів буде відбуватися з напругою.

Крім розглянутих двох аспектів гомогенного інгібування, необхідно врахувати вплив термодинамічного фактору на швидкість газофазних хімічних реакцій, а саме, зміну теплових ефектів ряду реакцій у полі впливу іонів солей.

Розроблений підхід дозволяє провести такі розрахунки. Із таблиці 2.4.5 видно, що у багатьох випадках іони суттєвим образом впливають на термодинаміку газофазних хімічних реакцій. Як правило, вплив іона зростає із збільшенням заряду, хоча і є виключення. В деяких випадках, у полі впливу іонів, тепловий ефект змінюється (реакції № 2,4,5), тобто ендотермічні реакції можуть стати екзотермічними, і навпаки. Іони здійснюють значний вплив на кінцевий стан продуктів реакції, коли взаємодія двох частинок можлива в ряду реакцій (№ 1-3, 6-8).

Таблиця 2.4.5. – Значення величин теплових ефектів ряду реакцій у полі впливу іонів

№ п/п	Реакція	$Q, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	M^+	M^{2+}	M^{3+}	X^-	X^{2-}	X^{3-}
1.	$H_2 + O_2 \leftrightarrow HO_2 + H$	-57.3	3.7	-5.2	-10.5	-3.5	-31.9	-83.3
2.	$H_2 + O_2 \leftrightarrow OH + OH$	-20.8	32.0	53.4	63.5	32.0	53.4	63.8
3.	$H_2 + O_2 \leftrightarrow H_2O + O$	-1.8	8.4	3.3	-11.4	-3.1	-35.7	-87.7
4.	$H_2 + O \leftrightarrow OH + H$	-2.9	20.4	42.0	63.2	20.4	42.0	63.2
5.	$O + H_2O \leftrightarrow OH + OH$	-19	23.6	50.1	75.2	35.1	89.1	152.4
6.	$H + HO_2 \leftrightarrow OH + OH$	36.0	28.3	58.6	74.3	35.5	85.3	148.0
7.	$H + HO_2 \leftrightarrow H_2O + O$	55.5	4.7	8.5	-0.9	0.4	-3.8	-4.4
8.	$H + HO_2 \leftrightarrow H_2 + O_2$	57.4	-3.7	5.2	10.5	3.5	31.9	83.3
9.	$OH + CH_4 \leftrightarrow H_2O + CH_3$	16.5	0.1	11.1	42.7	-3.2	17.6	-30.2
10.	$CH_3 + O_2 \leftrightarrow HCHO + OH$	52.1	36.8	77.2	102.6	21.9	41.9	51.9
11.	$CO + OH \leftrightarrow CO_2 + H$	19.5	-11.3	-29.1	-24.7	-25.3	-95.8	-212.6
12.	$C_2 + OH \leftrightarrow CO + CH$	92.9	-8.5	-26.9	-52.9	-8.5	-26.2	-52.9
13.	$CH + O_2 \leftrightarrow CO + OH$	158.7	8.7	26.9	54.8	8.7	26.9	54.8
14.	$CH + O_2 \leftrightarrow HCO + H_2O$	83.4	34.3	77.8	113.9	3.2	-14.7	-43.5

Вогнегасна здатність порошків галогенідів лужних металів MX в значній мірі пов'язана з їх адсорбційними властивостями. Дані щодо адсорбційної здатності MX в літературі практично відсутні. Це пов'язано в основному із складністю експериментального визначення енергії адсорбції $E_{адс}$. Можливості квантовохімічних методів для розрахунків $E_{адс}$ досить обмежені. З урахуванням цього проведемо за допомогою запропонованого вище метода розрахунки величин $E_{адс}$ на поверхні MX . Ці дані використаємо пізніше для тлумачення ряду експериментально встановлених фактів. Максимальну адсорбційну здатність мають атоми M і X , що виступають над поверхнею MX на відстані, що дорівнює параметру решітки a . Результати, що одержанні для такого випадку, наведені в таблиці 2.4.6.

Таблиця 2.4.6 – Максимальні значення $E_{адс}$ на поверхні MX , $ккал \cdot моль^{-1}$

MX	Параметри решітки [53]	$\pm q, M, X$	O_2		N_2		H_2O	
			M	X	M	X	M	X
LiF	2,01	0,840	25,5	21,9	13,5	24,5	26,1	17,3
$LiCl$	2,56	0,850	12,8	10,0	13,4	11,2	25,8	9,1
$LiBr$	2,75	0,860	13,7	6,	14,4	6,2	26,5	7,1
LiI	3,00	0,880	13,7	5,5	14,4	6,0	26,0	6,7
NaF	2,31	0,875	7,5	23,1	8,1	25,8	16,0	18,5
$NaCl$	2,81	0,895	7,8	9,9	8,2	10,8	16,3	9,0
$NaBr$	2,98	0,905	7,7	6,0	8,2	6,6	1,3	7,0
NaI	3,23	0,920	8,0	5,4	8,3	5,9	18,0	6,5
KF	2,67	0,835	3,0	21,4	3,3	24,0	9,4	17,0
KCl	3,14	0,870	4,1	9,8	4,5	10,7	9,9	9,0
KBr	3,29	0,880	4,1	5,9	4,5	6,5	9,9	7,0
KI	3,53	0,900	4,3	5,4	4,7	5,8	10,0	6,0
C_sF	3,00	0,830	2,4	21,3	2,8	23,8	7,7	17,0
C_sCl	3,56	0,810	2,3	9,7	2,7	10,7	7,5	8,9
C_sBr	3,72	0,840	2,7	5,7	3,2	6,2	8,0	6,9
C_sI	3,95	0,830	2,6	5,2	3,2	5,6	8,0	6,3

Частинки, що попадають в полум'я і проходять через зону повного згорання, несуть на своїй поверхні CO_2, N_2, H_2O, O_2 . По мірі заглиблення в зону горіння починається десорбція цих молекул внаслідок розігрітих частинок порошку, а також їх обмін на

молекули і радикали, що мають (при значній концентрації) велику $E_{адс}$, наприклад, OH^\bullet . Перебуваючи в полум'ї порівняно невеликий час, частина порошку виносить. із зони активного горіння значну кількість цих радикалів, що може мати велике значення для інгібування розгалужених процесів коли нейтралізація одного радикала передбачає у підсумку появу багатьох інших радикалів.

Зменшене, як правило, значення $E_{адс}$ для молекул і радикалів у збудженому стані, ніж у основному, сприяє тому, що зіткнення з активним центром зменшує час життя збуджених молекул і радикалів, а це також приводить до сповільнення процесу горіння. Розуміється, що «гаряча» молекула може просто втратити енергію при зіткненні з MX .

Енергія фізичної адсорбції атомів H і O , за даними розрахунків, дорівнює нулю. Однак не виключно, що в процесі зіткнення атом H ввійде в контакт з адсорбованою молекулою O_2 . Імовірність подальших перетворень залежить від енергії руху H . Можливий такий варіант: $O_2 + H \rightarrow O_2H$, $E_{акт} = 0.99 - 1.89$; $HO_2 \rightarrow H + O_2$, $E_{акт} = 45.7 - 47.1$ ккал·моль⁻¹. Для HO_2 і O_2 $E_{адс} = 2.0$ ккал·моль⁻¹ із-за більш міцної адсорбції HO_2 . Цього буде достатньо, щоб перебороти бар'єр $E_{акт}$ прямої реакції. Атом H потрапляє у свого роду «ловушку» на поверхні, так як для десорбції у вигляді атома необхідно перебороти $E_{акт}$ більше ніж 45 ккал·моль⁻¹. При десорбції HO_2 в газову фазу активний і рухливий радикал H замінюється на менш активний HO_2 .

При попаданні частинки в зону більш високого нагріву зменшується час життя адсорбованих комплексів і падає ступінь його впливу. Відбувається також обмін X на O в MX і M_2X_2 , що також відіб'ється на інгібіруючій здатності частинки, що випарилась, тобто незалежно від вхідного X в MX починає перевершувати утворення MO . При цьому не виключено впливу вільних X , які в наслідок часткової дисоціації по типу $MX \leftrightarrow M + X$ можуть вирвати електрони із частинок MX із-за високого значення спорідненості до електрона.

Коли більша частина поверхні MX вільна, загибель радикалів, наприклад H , на поверхні може бути пов'язана з реакцією $MX + H \rightarrow MX_{n-1} + HX + M$. За даними проведених досліджень у

суміші продуктів згорання вуглеводнів, полум'я якої гасили порошками $NaCl$, KCl , міститься HCl . Заміна в зоні горіння H на HX також сприяє інгібірувальній дії порошоків MX .

Оцінку енергій такого типу ми провели з урахуванням даних із роботи [54]. При цьому отримали наступні результати:

$D_{Mx} - D_{HX} = 1.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ для LiF , $NaF - 21.2$,
 $KF - 17.2$, $C_sF - 13.3$, $LiCl - 10.8$, $NaCl - 4.6$, $KCl - 1.2$, $C_sCl - 3.0$, $LiBr - 13.8$,
 $NaBr - 1.4$, $KBr - 4.3$, $C_sBr - 7.5$, $LiI - 13.1$, $NaI - 1.4$, $KI - 6.6$, $C_sI - 9.6$, ккал моль^{-1}

Енергія відриву від MX за схемою $MX + OH \rightarrow MOH + MX_{n-1} + X$ складає:

$LiF - 31.7$, $NaF - 35.4$, $KF - 18$, $C_sF - 31.1$, $LiCl - 7.3$, $NaCl - 19.0$, $KCl - 18.0$, $C_sCl - 14.3$,
 $LiBr - 5.3$, $NaBr - 7.9$, $KBr - 7.9$, $C_sBr - 3.2$, $LiI - 22.2$, $NaI - 9.6$, $KI - 6.0$,
 $C_sI - 10.9$ ккал моль^{-1} .

І в цьому випадку ми спостерігаємо вибірковість активних центрів поверхні солей до різного виду радикалів.

Таким чином, проведені розрахунки показали, що у присутності іонів (атомів), молекул і твердих частинок неорганічних солей полегшується загибель активних радикалів ланцюгових реакцій горіння. Загибель активних радикалів може відбуватися як за гомогенним, так і за гетерогенним механізмом, причому, спостерігається вибірковість іонів (атомів), молекул, активних центрів твердих частинок до різного виду радикалів, що дозволяє передбачити можливість їх сумісного вкладу в інгібування полум'я при використанні сумішей неорганічних солей. Із цього випливає, що для створення основ розробки рецептур і виготовлення вогнегасних речовин необхідні експериментальні дослідження взаємодії з полум'ям вогнегасних речовин, що складаються як із індивідуальних речовин, так і з їх сумішей.

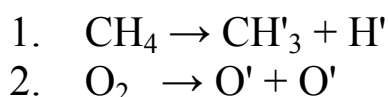
2.5. Моделювання процесу гальмування горіння полум'я фосфор- і азотовмісними речовинами

Процес гальмування ланцюгових реакцій в полум'ї будем розглядати з позиції утворення іон-молекулярних і іон-радикальних комплексів між активними центрами полум'я (H' , O' , OH' , CH'_3 , HO'_2

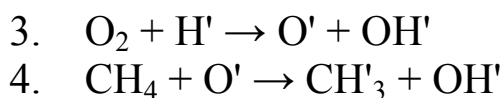
та інші) та продуктами термічного розкладу фосфор – і азотовмісних речовин шляхом гомогенного і гетерогенного інгібування. Процедурою моделювання є розрахування енергій активації ІМК, ІРК за запропонованим вище полуемпіричним методом, що ґрунтується на схемі розрахунку ефективних зарядів на атомах, іонах, радикалах. З подальшим ранжуванням і класифікацією величин енергій активації ІМК, ІРК, порівняння визначених значень $E_{кул}$, з результатами експериментів і розрахунками емпіричних методів, тлумачення і висновків щодо механізму гальмування ланцюгових реакцій горіння в полум'ї.

Для вогнезахисту матеріалів і гасіння пожеж використовують наступні фосфор – і азотовмісні речовини: фосфор–азотовмісні солі (моноамонійфосфат, діамонійфосфат), комплексні сполуки фосфорної кислоти і карбонату, сульфат амонію, карбамід тощо. При поданні в полум'я ці речовини термічно розкладаються з утворенням азотовмісних молекул, іонів, радикалів: NH_4' , NH_3' , NH_2' , NH' , N_2 , NO' , NO_2 , NO_3' та фосформісних речовин: H_2PO_4' , HPO_4' , PO_4' , PO_3' , PO_2' , P_2O_5 ; P' та інші.

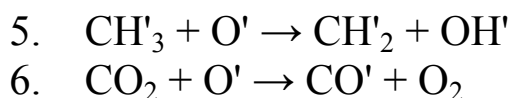
Горюча речовина, наприклад, метан взаємодіє з киснем повітря. Процес горіння відбувається за механізмом ланцюгових розгалужених реакцій. Горіння починається з гомолетичного розриву хімічних зв'язків речовин (відновника CH_4 та окисника O_2):



Радикали водню і кисню є першочерговими ініціаторами ланцюгових реакцій:

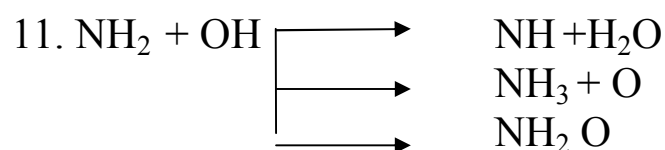
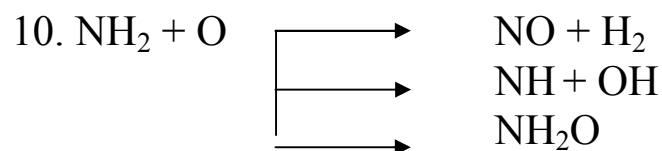
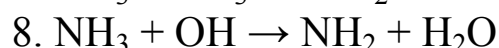
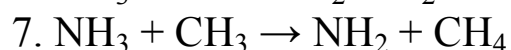
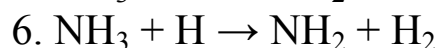
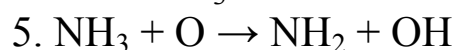
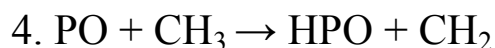
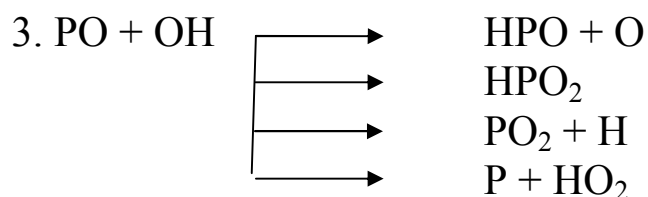
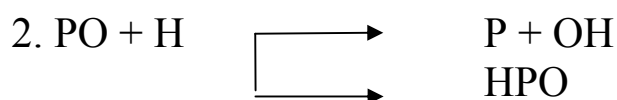
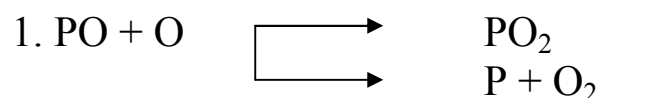


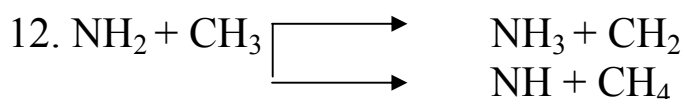
Радикали OH' і CH_3' відносяться до радикалів, які розгалужують ланцюгові реакції.



Інколи радикали, які містять водень називають водневмісні радикали, це - H', CH₃, CH₂, а радикали які містять кисень називають кисневмісні радикали. Радикал OH', який є одним із відповідальних за розгалуження (продовження) ланцюгових реакцій, можна відносити як до однієї групи радикалів, так і до іншої.

При гомогенному інгібуванні між молекулами, атомами, іонами і радикалами вогнегасних речовин та атомами, радикалам і іонами полум'я утворюються ІМК та ІРК. Змоделюємо цей процес. Почнемо з схематичного зображення цього процесу. Взаємодія може відбуватися за такими схемами:





При наявності великої кількості активних центрів полум'я (АЦП) та атомів, іонів, радикалів вогнегасних речовин ІМК та ІРК може бути безліч. Але те, що вони існують в полум'ї визначено експериментально.

Для зручності тлумачення результатів моделювання зробили класифікацію ІМК та ІРК, які утворили атоми, іони, радикали фосфоровмісних речовин з кисневмісними АЦП та з водневмісними АЦП. Розраховані значення $E_{\text{кул}}$ для таких ІМК та ІРК в наведено в табл. 2.5.1

Таблиця 2.5.1 – Значення $E_{\text{кул}}$ для фосфоровмісних речовин

ІМК (ІРК) з кисневмісними АЦП		ІМК (ІРК) з водневмісними АЦП	
Комплекс	$E_{\text{кул}}$, ккал/моль	Комплекс	$E_{\text{кул}}$, ккал/моль
$\text{NP}^+ \cdot \text{O}$	11,9	$\text{PH}_4^+ \cdot \text{PH}_3$	8,2
$\text{PN}^+ \cdot \text{O}$	11,9	$\text{PH}_3^+ \cdot \text{H}_2$	16,1
$(\text{CH}_3)_3\text{P}^+ \cdot \text{O}$	21,1	$\text{P}_4^+ \cdot \text{H}$	147,2
$\text{PH}_4^+ \cdot \text{OH}_2$	14,0	$\text{PO}_3^+ \cdot \text{HOH}$	10,8
$\text{PO}_3^+ \cdot \text{OH}_2$	10,8	$\text{H}_2\text{PO}_4^+ \cdot \text{H}$	73,1
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \cdot \text{O}$	26,3	$\text{HPO}_4^+ \cdot \text{CH}_3$	69,8
$\text{HPO}_4^+ \cdot \text{O}$	22,1	$\text{PO}_3^+ \cdot \text{H}$	34,1
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \cdot \text{CO}$	37,9	$\text{PO}_3^+ \cdot \text{CH}_3$	49,4
$\text{PO}_4^+ \cdot \text{O}$	16,3	$\text{PO}^+ \cdot \text{H}$	37,7
$\text{PO}_3^+ \cdot \text{OH}$	21,2	$\text{PO}^+ \cdot \text{CH}_2$	56,3
$\text{PO}_2^+ \cdot \text{O}$	14,2	$\text{P}_2\text{O}_2^+ \cdot \text{H}$	79,1
$\text{PO}^+ \cdot \text{O}$	12,0	$\text{P}_2\text{O}_3^+ \cdot \text{H}$	78,3
$\text{P}_2\text{O}^+ \cdot \text{O}$	12,1	$\text{P}_2\text{O}_3^+ \cdot \text{CH}_3$	63,8
$\text{P}_2\text{O}_2^+ \cdot \text{O}$	14,3	$\text{PO}^+ \cdot \text{CH}_3$	40,3
$\text{P}_2\text{O}^+ \cdot \text{O}$	10,2	$\text{P}_2\text{O}_5^+ \cdot \text{H}$	30,6
$\text{P}_2^+ \cdot \text{O}$	10,2	$\text{P}_2\text{O}_5^+ \cdot \text{CH}_3$	47,6
Середнє значення	13,0	Середнє значення	57,5

Те ж саме зроблено для ІМК та ІРК, які утворили атоми, іони, радикали азотовмісних речовин з кисневмісними АЦП та з водневмісними АЦП. Розраховані значення $E_{\text{кул}}$ для таких ІМК та ІРК наведено в табл. 2.5.2

Розглядаючи результати розрахунків $E_{\text{кул}}$ для ІМК (ІРК), можна стверджувати, що значення $E_{\text{кул}}$ значно більші для

комплексів фосфоровмісних речовин з водневмісними АЦП, ніж для комплексів з кисневмісними АЦП. Така ж залежність значень $E_{кул}$ для комплексів азотовмісних речовин, що наведено в таблиці 2.8. Необхідно відзначити, що фосфоровмісні речовини утворюють більш міцні ІМК (ІРК) з водневмісними АЦП, ніж азотовмісні речовини, і навпаки: азотовмісні речовини утворюють більш міцні ІМК (ІРК) з кисневмісними АЦП, ніж фосфоровмісні речовини.

Таблиця 2.5.2 – Значення $E_{кул}$ для азотовмісних речовин

ІМК (ІРК) з кисневмісними АЦП		ІМК (ІРК) з водневмісними АЦП	
Комплекс	$E_{кул}$, ккал/моль	Комплекс	$E_{кул}$, ккал/моль
$NH_4^+ \cdot OCO$	17,1	$NH_4^+ \cdot CH_4$	9,4
$H_2NO^+ \cdot HOH$	15,8	$NH_4^+ \cdot H_2$	4,4
$NO_2^+ \cdot H_2O_2$	17,3	$NH_4^+ \cdot HCN$	29,3
$NH_4^+ \cdot OH_2$	20,8	$CN^+ \cdot H_2$	26,6
$CH_3NH_3^+ \cdot OCO$	13,6	$NO^+ \cdot H_2$	9,2
$NO^+ \cdot OH_2$	29,5	$NH^+ \cdot N_2$	50,0
$NO^+ \cdot O_2$	14,6	$N_2H^+ \cdot H_2$	13,1
$2N_2^+ \cdot O_2$	30,7	$CH_2^+ \cdot N_2$	31,6
$NO_3^+ \cdot H_2O_2$	17,3	$NH_2^+ \cdot H$	33,2
$N_2^+ \cdot C_2$	15,0	$NH_3^+ \cdot HN$	11,2
$NO^+ \cdot O$	27,8	$N_2^+ \cdot H$	36,1
$NO_2^+ \cdot CO_2$	7,7	$NH_2^+ \cdot CH_3$	87,3
$H_2N^+ \cdot NO_2$	13,5	$NH^+ \cdot CH_3$	46,7
		$NH^+ \cdot CH_2$	92,3
Середнє значення	18,5	Середнє значення	34,3

Можна прогнозувати, що при використанні бінарних сумішей фосфоровмісних речовин (моноамонійфосфат, діамонійфосфат, комплексні сполуки фосфорної кислоти та інші) та азотовмісних речовин (сульфат амонію, карбамід, меламін та інші) з'явиться вибірковість кисневмісних АЦП (O' , $O'H$, HO_2' тощо) та водневмісних АЦП (H' , OH' , $C'H_3$, $C'H_2$ тощо) до різних продуктів термічного розкладу зазначених речовин, що в результаті може привести до підвищення ефективності як гомогенного, так і гетерогенного інгібування ланцюгових реакцій горіння різних органічних речовин, тобто до ефекта синергізму. А це у свою чергу має велике значення у вирішенні проблеми підвищення

ефективності активного і пасивного протипожежного захисту об'єктів.

Контрольні питання до розділу 2:

1. Система та її обов'язкові компоненти.
2. Основні задачі системи пожежної безпеки.
3. Система протипожежного захисту об'єкта.
4. Моделі складних систем та їх класифікація.
5. Методи теоретичного розрахунку фізико-хімічних параметрів речовин.
6. Напівемпіричні методи розрахунку фізико-хімічних параметрів.
7. Розрахунок іон-полярних комплексів для дослідження процесів інгібування полум'я.
8. Розрахунок іон-радикальних комплексів для дослідження процесів інгібування полум'я.
9. У чому суть процесу гальмування горіння фосфору та азотовмісних речовин?

РОЗДІЛ 3 ПОРОШКОВІ ВОГНЕГАСНІ РЕЧОВИНИ

3.1 Сучасні тенденції в області розробки рецептур вогнегасних порошків

До числа найбільш сучасних ефективних засобів боротьби з пожежами слід віднести вогнегасні порошки. Вогнегасні порошки є дисперсною сумішшю, що складається з порошків неорганічних солей і добавок, що перешкоджають злежуванню при зберіганні і сприяють плинності та розпорошенню при використанні для пожежогасіння. Вони мають ряд переваг в порівнянні з іншими засобами пожежогасіння:

- висока вогнегасна здатність, що у декілька разів перевищує ефективність таких інгібіторів горіння, як фреони;

- універсальність застосування, оскільки пригнічують горіння різноманітних речовин і матеріалів, у тому числі і таких, які загасити іншими засобами практично неможливо (наприклад, легкі метали: магній, алюміній і їх сплави);

- різноманітність способів пожежогасіння (локальний, поверхневий, об'ємний), у тому числі для попередження (флегматизації) і запобігання вибухів.

Вогнегасні порошки, як засіб пожежогасіння, класифікуються в залежності від їх здатності гасити пожежу відповідного класу. Згідно зі стандартом [9] пожежі класифікуються в залежності від виду горючих речовин і матеріалів і поділяються на 4 класи (див. таблицю 1.1).

Європейським стандартом ISO № 3941-77 встановлений ще 5-й клас пожеж: E - пожежі електроустановок під напругою.

За призначенням вогнегасні порошки поділяються на дві групи:

- вогнегасні порошки загального призначення;
- вогнегасні порошки цільового призначення (спеціальні).

Таблиця 3.1 – Класи та підкласи пожеж

Позначення класу пожежі	Характеристика класу пожежі	Позначення підкласу	Характеристика підкласу
А	Горіння твердих речовин	А1	Горіння твердих речовин, яке супроводжується тлінням (наприклад, деревини, паперу, соломи, вугілля, текстильних виробів)
		А2	Горіння твердих речовин, яке не супроводжується тлінням (наприклад, пластмас)
В	Горіння рідких речовин	В1	Горіння рідких речовин, нерозчинних у воді (наприклад, бензину, етеру, нафтового палива), а також легкоплавких твердих речовин (наприклад, парафіну)
		В2	Горіння рідких речовин, розчинних у воді (наприклад, спиртів, метанолу, гліцерину)
С	Горіння газоподібних речовин (наприклад, побутового газу, водню, пропану)	–	–
D	Горіння металів	D1	Горіння легких металів, за винятком лужних (наприклад, алюмінію, магнію та їх сплавів)
		D2	Горіння лужних металів (наприклад, натрію, калію)
		D3	Горіння металовмісних сполук (наприклад, металоорганічних сполук, гідридів металів)
Е	Горіння електроустаткування	–	–

Вогнегасні порошки загального призначення використовуються для гасіння твердих, рідких і газоподібних речовин і матеріалів, а також електроустановок під напругою. Вогнегасними порошками для гасіння рідин і газів називають вогнегасні порошки типу В і С, а для гасіння твердих, рідких і газоподібних речовин – багатоцільовими вогнегасними порошками типу А, В, С.

Вогнегасні порошки цільового призначення використовуються для гасіння металів (пожежі класу D), та окремих горючих рідин.

При розробці вогнегасні порошки, як основний компонент (активна основа), використовуються речовини, які здатні пригнічувати полум'я, що важливо при гасінні пожеж класів В і С, а також плавитися на поверхні тліючих матеріалів при температурі не вище за мінімальну температуру піролізу деревини (близько 250 °С), утворюючи газонепроникну плівку, що необхідно для успішного гасіння пожеж класу А. Вогнегасна дія вогняних порошоків пояснюється сукупною дією ряду чинників, таких як:

- інгібування хімічних реакцій;
- вогнеперешкодження;
- охолодження зони горіння;
- розбавлення газоподібних продуктів горіння;
- ізоляція від зони горіння горючих парів і газів, а також

кисню повітря.

В процесі гасіння визначальну роль відіграє інгібування хімічних реакцій, а для повного припинення горіння (жевріння) твердих речовин важливе значення відіграє ефект ізоляції поверхні горіння за рахунок утворення плівки з розплаву частинок порошку, що перешкоджає контакту кисню з продуктами піролізу і деструкції твердої горючої речовини.

Таким вимогам повною мірою задовольняють амонійні солі фосфорної кислоти (моно- і діаммонійфосфат або їх суміші), які використовуються як активна основа при виробництві порошоків, що серійно випускаються : П-2АП; П-4 АП; П-2 АПМ; Пірант-А; ПФ.

В якості активної основи вогнегасні порошки цього ж класу, окрім фосфатів амонію, застосовувалися фосфати лужних металів, поліфосфати амонію, сульфати амонію і лужних металів, але широкого поширення ці солі не отримали.

Особливим типом вогнегасних порошоків являються порошки типу Д1 для гасіння пожеж металів (магній, алюміній і їх сплави). Механізм гасіння металів вогнегасних порошоків полягає в тому,

що, потрапляючи на розплавлену поверхню металу, частинки вогнегасних порошоків плавляться, поглинаючи велику кількість тепла, і утворюють щільну кірку, яка перешкоджає контакту горючих парів і газів з киснем повітря.

З великої кількості порошоків цього типу перевага віддається двом. Один з них отримують з потрійної евтектичної суміші хлоридів калію, натрію і барію, яка плавиться при температурі близько 550 °С. Другий отримують на основі хлоридів натрію, калію або їх сумішей, а також на основі природного мінералу сильвініту. Виробництво вогнегасних порошоків цих типів: марки ПХ і ПГС було освоєно на Слов'янському виробничому об'єднанні "Хімпром". Ці порошки цільового (спеціального) призначення для гасіння пожеж класів Д, але вони мають і деяку універсальність, оскільки в практиці пожежогасіння ефективно використовувалися і при гасінні пожеж класів В і С.

Паралельно з розробкою вогнегасні порошки типу ВС, АВС, Д проводилися дослідження і для створення універсальних вогнегасних порошоків типу АВСД. Основою таких порошоків служили бікарбонати і хлориди лужних металів, фосфати амонію або лужних металів, поліфосфати або конденсовані фосфати амонію. Але необхідної вогнегасної ефективності і експлуатаційних властивостей ці вогнегасні порошки не мали. При рішенні цієї задачі основна проблема полягає в складності підбору активної основи вогнегасних порошоків, яка мала б необхідні фізико-хімічні властивості для гасіння пожеж класів АВСД, зокрема:

- бути хорошим хімічним інгібітором;
- утворювати плівку на поверхні тліючих матеріалів (плавиться при температурі 150-350 °С);
- утворювати непроникну кірку на металах, що горять.

Наприклад, фосфати амонію, як хороша основа, для порошоків типу АВС не придатні для гасіння легких металів. Тому відсутні властивості у основного компонента вогнегасних порошоків можна компенсувати шляхом підбору допоміжних добавок з таких органічних речовин, як смоли меламінів, протеїни, продукти конденсації фенолу і альдегідів. Велика кількість розробок з цього класу порошоків проводилося з використанням суміші фосфатів амонію з:

- сульфатом калію або амонію;
- з бікарбонатами лужних металів;

- з хлоридами калію або натрію.

Як виявилось, фосфати амонію не можна змішувати з карбонатами і бікарбонатами лужних металів, тому що навіть в сухому стані фосфати і бікарбонати вступають в реакцію:



Як наслідок газоподібні продукти, які при цьому виділяються, приводять до надмірно високого тиску у вогнегасниках і інших експлуатаційних ємкостях, а новоутворена волога, проникає в пори між частками, і відбувається грудкування вогнегасних порошків.

Практичні напрацювання показали, що стійкі суміші утворюються з фосфатів амонію і хлоридів або сульфатів лужних металів.

Як вже розглядалося вище, вогнегасні порошки не лише повинні ефективно пригнічувати полум'я, але і тривалий час зберігати свої експлуатаційні властивості, основними з яких є здатність до розтікання і злежуваність. Злежування вогнегасних порошків, як одне з найбільш небажаних явищ, від якого залежить нормативний термін зберігання вогнегасних порошків, викликається дією на них вологи і перепадів температури довкілля. При перенасиченні часток вогнегасних порошків вологою в зоні їх контакту утворюються зрощені кристали, і, як наслідок міцного зчеплення їх часток, є їх грудкування, що приводить до втрати плинності і розпорошеності вогнегасних порошків.

Для послаблення процесів злежування в рецептуру вогнегасних порошків вводять добавки, які доволі часто сприяють підвищенню плинності і розпорошеності вогнегасних порошків.

В залежно від необхідної ефективності, кількість добавок коливається від декількох долей до декількох десятків відсотків. Добавки можуть бути як в твердому, так і в рідкому агрегатному стані.

Тверді добавки, для зменшення злежуваності, можуть бути як гідрофільні, так і гідрофобні.

З гідрофільних добавок найчастіше використовуються високодисперсні мінерали: каолін, тальк, вермикуліт, флогоніт, перліт та інші.

З гідрофобних добавок це передусім стеарати калію, барію, цинку, алюмінію, заліза, парафіни, віск, різні смоли: епоксидна, поліамідна, формальдегідна, сечовино-формальдегідна,

формальдегідно-крезольна, меламінова та інші. Ефективність добавок покращується зі збільшенням дисперсності. Унікальні властивості в цьому плані мають аеросили. Аеросили виробляють із високодисперсного оксиду кремнію. Для вогнегасних порошків найчастіше використовують аеросили марки АМ-1-300. Дія аеросилу полягає в тому, що його субмікронні частинки розміщуючись між більш великими частинками порошку перешкоджають їх зближенню на критично допустимі відстані і зменшують можливість їх коагуляції та утворення міжвазових кристалічних контактів.

Аеросили, як і інші сепаративні розпорошуючі засоби, забезпечують рухливість і плинність порошків, перешкоджаючи їх злежуванню і грудкуванню. Але вони тільки частково протидіють поглинанню вологи, оскільки не утворюють на поверхні частинок порошку захисної плівки. Тому застосування аеросилів є найбільш ефективне для порошкових складів на основі бікарбонату натрію. Для обробки більш гігроскопічних солей (фосфатів амонію, хлориду і бікарбонату калію та інших) було запропоновано застосовувати аеросили в комбінації з силіконовими оліями або поверхнево-активними речовинами.

Із рідких добавок найчастіше застосовують органічні і кремнійорганічні речовини. Відомо, що для цих цілей використовують усі типи ПАР (поверхнево – активних речовин) - аніонактивні, катіонактивні і неіоногенні. Але в нинішній час найбільш ефективними є катіоактивні ПАР, особливо фосфор – і фтор наявні з'єднання.

На перших порах виробництва вогнегасних порошків з метою зменшення їх вологопоглинаючих властивостей застосували аніон – активні ПАР: стеаринова ну або пальмитову кислоти, а також стеарати калію, натрію, кальцію та магнію, а дещо пізніше почали застосовувати первинні аміни. З часом, коли виникла необхідність в застосуванні комбінованого пожежогасіння порошками і пінами, то почали використовувати фторнаявні з'єднання та ПАР білкового походження, тому, що стеарати лужних і лужноземельних металів, якими оброблені вогнегасні порошки, сприяють швидкому осіданню піни.

Використання в виробництві вогнегасних порошків неорганічних солей, які мають негативно заряджені поверхні, потребує для їх гідрофобізації застосувати катіонактивні ПАР.

Останнім часом для гідрофобізації вогнегасних порошоків застосовують кремнійорганічні речовини: диметилдиетоксилан, поліметил-силоксан, силіконові рідини, а також силіконові мастила та силіконові смоли.

Аналіз науково-технічної та патентної літератури показує, що на сучасному етапі практично вичерпано можливості стосовно розробки рецептур вогнегасних порошоків на принципово нових сировинних основах. Більшість розробок базується на вдосконаленні рецептур із використанням уже відомих і добре випробуваних компонентів. Наявність великої кількості рецептур свідчить про те, що в сучасних умовах ведеться інтенсивний пошук найбільш оптимального складу порошоків, який би забезпечував максимальну вогнегасну ефективність, універсальність використання при мінімальних матеріальних затратах.

Принцип досягнення необхідних з відмічених точок зору результатів однаковий і полягає в частковій заміні основного компонента іншим, що дозволяє посилити ті або інші якості порошку. Так, до істотного зниження вартості вогнегасних порошоків на базі фосфатів амонію приводить введення до їх складу сульфату амонію, що також сприятливо позначається на експлуатаційних показниках таких порошкових складів. Сульфат амонію додають до гідро- і дигідроортофосфату амонію або до їх суміші в кількості від 5-35% до 70%, а частіше усього 30-40%. Потрібно сказати, що вибір необхідної кількості сульфату амонію, до порошкової суміші, науково необґрунтовано, і не вивчено механізм його впливу на вогнегасну здатність.

З метою підвищення вогнегасної здатності багатоцільових порошоків на основі фосфатів, для гасіння пожеж класу А, до їх складу вводять до 10% мас. добавок різних смол (силіконових, фенольних, крезольних), поліетилену, поліхлорвінілу чи солей з низькою температурою плавлення, тобто плавкого компоненту, сприяючого утворенню в зоні горіння розплаву і швидкому його проникненню вглиб твердого палаючого матеріалу.

Для підвищення вогнегасної здатності порошоків з фосфорнокислих солей амонію при гасінні горючих рідин використовують як цільову добавку трилон Бі, а також один або декілька кріолітів лужних металів у кількості 10-30% мас.

При розробці рецептур вогнегасних порошоків дуже привабливою видається тенденція до універсалізації властивостей

порошків, здатних гасити пожежі усіх класів. В рецептурах таких порошоків принцип комбінування компонентів також неминучий, оскільки жодне індивідуальне з'єднання не має сукупності властивостей, необхідних для досягнення поставленої мети. У зв'язки з цим, наприклад, в порошки з фосфатів амонію, придатних для гасіння пожеж класів А, В, С, вводять спеціальні добавки із сульфату калію, - для надання їм здатності гасити пожежі металів (клас D). При цьому з відомостей, які містяться лише в патентній літературі, неясно, як впливає введення тієї або іншої добавки на ефективність гасіння таким порошком пожеж рідких, газоподібних, та твердих горючих тліючих матеріалів. Відсутність подібного роду відомостей в науковій літературі утрудняє розробку рецептур багатоконпонентних вогнегасних порошоків і багато в чому обумовлює емпіричний характер вибору компонентів. Незважаючи на невелику долю пожеж за участю металів і їх з'єднань від загального числа усіх пожеж, проблема їх ефективного і безпечного гасіння стоїть досить гостро.

В першу чергу це відноситься до гасіння радіоактивних металів, виробів з них, відпрацьованого ядерного палива - речовинам, в процесі горіння яких виділяються димові аерозолі, здатні привести до радіоактивного зараження місцевості і загибелі людей. Гасити їх, використовуючи традиційні засоби і способи припинення горіння - воду, піну, газові склади, вогнегасні порошки загального призначення, - неможливо. Тому основним засобом гасіння металів і їх з'єднань є порошоків суміші спеціального призначення.

3.2. Сучасне трактування механізму припинення горіння порошками

У вітчизняній та зарубіжній науковій літературі приведено та розглянуто огляди зведення про порошоків засоби пожежогасінні і механізм їх дії. Аналіз цих відомостей показує на відсутність нині єдиної точки зору не лише на механізм вогнегасної дії порошоків в цілому, але і на природу їх хімічної і фізичної дії на полум'я.

Так, ряд досліджень, ґрунтуючись на тепловій теорії поширення полум'я, розробленій і розвиненою Зельдовичем Я.Б., Франк- Каменецьким Д.А. і Семеновим Н.Н., вважає, що в основі механізму припинення горіння порошками лежить теплопоглинання У роботах автори теоретично на основі теплового

балансу між частками порошку і горючою газовою сумішшю у фронті полум'я отримали формулу визначення нормальної швидкості поширення полум'я в запиленому газовому потоці і підтвердили її експериментальними дослідженнями. При запилюванні газового потоку ними спостерігалось зниження нормальної швидкості поширення полум'я, причому ефективність дії пилу зростала зі зменшенням середнього розміру часток і зі збільшенням концентрації твердої фази в горючій суміші. Відмічена також відмінність в зниженні величини нормальної швидкості воднево-повітряної суміші в порівнянні з пропан-повітряною в 1,5 разу. На думку авторів, ці експерименти підтверджують тепловий характер впливу інертного пилу на полум'я.

Теплова природа ефекту взаємодії інертних дисперсних матеріалів з полум'ям привела авторів до припущення про аналогію його з принципом роботи вогнеперешкоджувачів. Вивчаючи ефект вогнеперешкоджувачів шляхом імітації дисперсних часток тонкими дротинами, автори встановили залежність критичних розмірів від діаметру дротиків. Аналогічна залежність була ними виявлена при проведенні експериментів з придавлення газового полум'я піском різної дисперсності. Це дало основу стверджувати, що дисперсний інертний порошок при пригніченні полум'я діє подібно до об'ємної сітки в вогнеперешкоджувачах і величина критичної (гасячої) відстані між частками зменшується зі зменшенням розмірів часток порошку.

На істотне значення теплофізичних властивостей порошкових сумішей, у тому числі і на основі хімічно активних неорганічних солей, в механізмі гасіння полум'я вказується в роботах, та сформульовані термодинамічні принципи підбору оптимальних вогнегасних агентів, заснованих на тепловому механізмі згасання полум'я. Неорганічні з'єднання розділені на групи: газоподібні, рідкі, тверді що не випаровуються, тверді, що випаровуються і тверді, що розкладаються. Для перших чотирьох груп виведено емпіричні залежності питомого теплопоглинання речовин від їх молекулярної маси. Доведено, що для цих груп речовин, оптимальними з термодинамічної точки зору є речовини, в яких:

- молекулярна маса мінімальна;
- температура кипіння менше критичної температури загасання горючої системи.

З урахуванням вказаних принципів відбору зроблено висновок про те, що стосовно низькотемпературного полум'я оптимальними

вогнегасними агентами є вода і гелій. Розрахунок питомого теплопоглинання для з'єднань, що розкладаються, в припущенні, що їх розкладання відбувається на оксиди, вказує на зростання його зі зменшенням молекулярної маси катіону, досягаючи максимуму для Li^+ , NH_4^+ , Na^+ . При цьому найбільшим теплопоглинанням характеризуються солі фосфорної, сірчаної, борної і щавлевої кислот.

Проведено термоаналітичне дослідження вітчизняних вогнегасних порошків на фосфорно-амонійній основі (П-1А, ПФ, Пірант-А). Показано, що, кількість теплоти, що поглинається цими порошками в інтервалі температур 100-600 °С, складає від 1416 до 1503 кДж·кг⁻¹, що майже прирівнюється до теплопоглинання водяної пари (1541 кДж·кг⁻¹). Доведено, що вогнегасна ефективність досліджених порошків вища, ніж порівнюваних агентів. Але, висока вогнегасна здатність порошків на основі активних хімічних сполук не може бути пояснена тільки їх теплофізичними характеристиками.

Досліджуючи ефективність гасіння полум'я метану порошками солей лужних металів, автори відмітили, що механізм дії порошку на полум'я полягає в охолодженні палаючих газів, шляхом відведення тепла до часток пилу, що знаходяться в зоні горіння. Але такого відбору тепла недостатньо для того, щоб повністю припинилося горіння, і автори висловили припущення, що при температурах, близьких до температури кипіння речовини і вище, відбувається часткове її випаровування, і як наслідок іони, що утворюються, вступають у взаємодію з проміжними продуктами реакції горіння і загальмують її.

На прикладі гасіння порошками бензину, доведено, що вогнегасний ефект порошків на основі бікарбонатів лужних металів значно перевищує ефект охолодження або розбавлення діоксидом вуглецю, що виділяється при розкладанні цих порошків.

У роботі, де вивчався вплив аерозолів галогенідів лужних металів на горіння пропану, автори, розрахувавши витрати тепла на випаровування, дисоціацію і нагрів маси хлориду натрію, що вводиться в полум'я, показали, що температура полум'я при цьому зменшиться усього приблизно на 8 °С. З цим результатом явно не узгоджується виявлене авторами зменшення швидкості горіння пропану.

В нинішній час здатність порошків з ряду неорганічних, а також деяких органічних речовин активно впливати на хімічні

реакції, що відбуваються в полум'ї, гальмуючи їх, або інгібіруючи процес горіння, визнається абсолютною більшістю дослідників, які вивчають процеси пригнічення полум'я.

Сучасна теорія припинення горіння вогнегасними порошками пояснює механізм їх дії наявністю наступних чинників :

1. Хімічні чинники – інгібірування хімічних реакцій, що обумовлюють розвиток процесу горіння :

а) газоподібними продуктами термічного розпаду порошків (гомогенне інгібірування);

б) гетерогенним обривом ланцюгів реакції на поверхні порошків або твердих продуктів їх розкладання (гетерогенне інгібірування).

2. Фізичні чинники:

а) охолодження зони горіння в результаті витрати тепла на нагрів часток порошку, їх часткове випаровування і розкладання в полум'ї;

б) ефект вогнеперешкоджання, що має місце при проходженні полум'я через вузькі канали, що утворюються між частками порошкової хмари;

в) розбавлення горючого середовища газоподібними продуктами термічного розкладання порошку.

При гасінні реальних пожеж важливе значення має ізолюючий чинник. Це здатність деяких порошків утворювати на поверхні тліючого матеріалу плівку розплаву, що перешкоджає дифузії окисника (кисню) до горючих парів і газів, а також газоподібних горючих продуктів піролізу в атмосферу. Значний вплив на ефективність ліквідації горіння, особливо рідких і розплавлених матеріалів, має зниження температури поверхні речовин, що горять, за рахунок екранування порошковою хмарою потоку променистої енергії, що поступає від полум'я до горючої речовини.

Дія хімічних чинників вважається більшістю дослідників найбільш важливим в процесі пригнічення полум'я вогнегасними порошками. До інгібірування схильні процеси горіння, пов'язані з ланцюговим розгалуженим характером окислення, при якому концентрації активних центрів помітно перевищують термодинамічно рівноважні. Саме такий характер мають процеси горіння багатьох органічних матеріалів в повітрі. Кінетичні особливості розгалужено-ланцюгових процесів визначаються в першу чергу закономірностями зміни концентрацій носіїв ланцюгів: вільних атомів, радикалів,

збуджених часток, а також їх реакціями. Оскільки інгібітори реагують з носіями ланцюгів, це призводить до зменшення їх концентрації, тому інгібірування є одним з найбільш ефективних засобів можливого управління процесами займання і горіння.

Таким чином, вивчення хімічних процесів, що відбуваються при внесенні в полум'я інгібіторів, і пов'язана з ним розробка методик дослідження цих процесів є необхідними умовами подальшого підвищення ефективності вогнегасних порошків.

3.3. Механізм припинення горіння порошковими вогнегасними речовинами

Як вже відзначалося вище, нині існує дві концепції механізму хімічного інгібірування полум'я порошками. Тверді частки порошків можуть усувати активні частки, що розгалужують ланцюгову реакцію горіння за рахунок хімічної реакції з ними, або за рахунок їх поверхневої адсорбції, і, перетворюючись в зоні полум'я в газоподібні продукти реагують з активними частками в гомогенних газових реакціях.

Вогнегасна дія порошків, як результат гетерогенної рекомбінації активних часток полум'я, докладно розглянута дослідником Тиггеленом з колегами. Експериментально дослідивши велику групу дисперсних речовин, вчені встановили, що одні порошки дуже мало впливають на швидкість горіння, а інші навіть при незначних концентраціях різко знижують швидкість поширення полум'я.

Перша група порошків (оксиди кремнію, алюмінію, міді, сульфат алюмінію, карбонат магнію та ін.) віднесена до "термічних" інгібіторів.

Такі інгібітори діють тільки як холодна стінка, знижуючи кінетичну енергію різних молекул газів, наявних в полум'ї. Відмінності у відносній ефективності термічних інгібіторів, мабуть, обумовлюються їх теплоємністю і теплопровідністю. Для гасіння полум'я потрібно значну кількість таких порошків.

Друга група, названа "хімічними" інгібіторами, яка набагато ефективніша за першу групу. Це такі речовини, як сульфати, галогеніди лужних металів і інші солі.

Доведено, що на поверхні хімічних інгібіторів рекомбінують носії ланцюгових процесів. В якості пояснення пропонується

наступний механізм. При зіткненні з твердою часткою М активний радикал R тимчасово адсорбується на її поверхні і здатний до реакції з іншим радикалом, причому надлишок звільненої енергії передається інгібітору:



Ефективність хімічного інгібітора визначається легкістю, з якою неспарений валентний електрон може бути доступним до активного радикала. Це означає, що іонні з'єднання мають бути ефективніші, ніж ковалентні, а рекомбінація повинна носити селективний характер. Тому відносна ефективність інгібірування зростає від натрієвих солей до калієвих і від хлоридів до йодидів.

Також не виключається можливість впливу продуктів розкладання порошоків на ефективність обриву ланцюгів в процесі горіння. Тому виявлена симбатність коефіцієнтів гетерогенної рекомбінації і гасячої ефективності деяких солей вказує лише на те, що гетерогенний обрив ланцюгів є одним з важливих чинників, що визначають дію порошоків на процес горіння.

Ефективніше той порошок, у якого більше співвідношення: площі до маси (S/m). Це пояснюється як збільшенням каталітичної активності поверхні, так і збільшенням кількості випаровування з поверхні речовини.

У ряді робіт, присвячених дослідженню процесів інгібірування горіння твердими дисперсними речовинами, стверджується, що основні реакції, що перешкоджають горінню, відбуваються в газовій фазі між активними радикалами полум'я і продуктами термічного розкладання вогнегасної речовини. Наявність в полум'ї продуктів піролізу твердих інгібіторів в атомарному і молекулярному стані підтверджується явищем випромінювання полум'я при внесенні в нього часток солей. Колір полум'я майже завжди визначається довжиною хвилі резонансного випромінювання вільних атомів металів. Цей факт однозначно свідчить про те, що частина твердої речовини випаровується в полум'ї з подальшою її дисоціацією.

Автори показали, що частки галогенідів лужних металів і деяких інших солей розміром до 20 мкм при проходженні через полум'я стехіометричної метано-повітряної суміші нагріваються як мінімум до температури плавлення. Поміщаючи в полум'я частинки

різних солей розміром 1 мкм і вимірюючи тривалість його випромінювання (зміна забарвлення), автори встановили час повного випаровування різних речовин (таблиця. 3.2).

Таблиця 3.2 – Час повного випаровування часток солей в полум'ї

Речовина	Час,с	Речовина	Час,с
NaI	≈ 1	K ₂ CO ₃	7
KCl	≈2	K ₂ SO ₄	10
CuCl	≈2	Li ₂ CO ₃	11
NaBr	≈2	NaF	13
NaCl	3	Na ₂ CO ₃	16

При внесенні в полум'я дисперсні порошки зазнають зміни за схемою:



а інгібувальна ефективність солей лужних металів залежить від хімічної природи вторинних часток і газу. Відзначається також ефект підвищення електропровідності полум'я при внесенні в нього великого кристалу або пігулки з досліджуваної солі, що свідчить про випаровування і дисоціацію солей.

В деяких роботах розрахунковими методами показано, що при проходженні через метано-повітряне полум'я частки неорганічних солей розміром від 1 до 40 мкм зазнають значних фазових змін.

В роботі деяких авторів стверджується, що розігрівання часток сульфату калію розміром більше 10 мкм при проходженні стехіометричного метано-повітряного полум'я не перевищує декількох сотень градусів, проте для часток розміром в 5 мкм температура наближається до точки плавлення.

Відомо також, що галогеніди лужних металів здатні сублімуватися при нижчих, ніж температура полум'я, температурах.

Результати процитованих вище досліджень дають основу вважати, що інгібувальна ефективність порошкових солей залежить від величини випаровування їх часток, а реакції, що протікають в газовій фазі між продуктами розкладання солей і радикалами полум'я, можуть істотно впливати на процес гасіння.

На думку деяких вчених, механізм інгібування полум'я порошками включає наступні стадії:

- нагрів часток порошку;
- випаровування;
- утворення атомів металу в результаті дисоціації молекул або взаємодії їх з активними радикалами полум'я;
- інгібування реакцій горіння атомами металу.

Наявність в полум'ї атомів металу призводить до збільшення швидкості загибелі активних радикалів O^\cdot , H^\cdot і OH^\cdot , що є причиною зменшення швидкості горіння. Схема процесу інгібування виглядає так:



де: A і B - радикали O^\cdot , H^\cdot або OH^\cdot ; Z - атом металу; M - третє тіло.

Для забезпечення цього механізму потрібне виконання наступних умов.

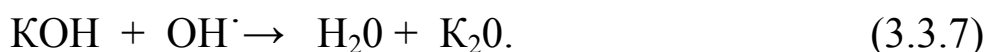
1. Концентрація атомів металу має бути більшою або дорівнює концентрації активних центрів.

2. Зв'язок $Z - A$ має бути досить міцний, щоб не стався його розрив до моменту реакції.

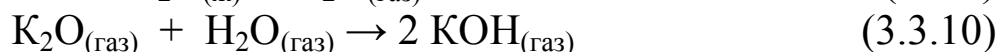
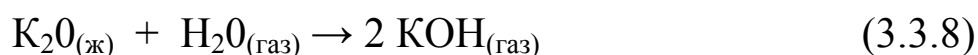
3. Реакція (1.6) має бути екзотермічна, щоб не відбулася зворотна реакція.

Автори роботи [66] спробували з'ясувати роль атомарного калію в інгібуванні дифузійного полум'я метану в пальнику на зустрічних струменях. Через розплавлений калій продувався метан, і таким чином пари металу потрапляли в пальник. Було показано, що калій не є ефективним інгібітором процесів горіння. На підставі розрахунку матеріального балансу полум'я стехіометричної метано - повітряної суміші, що містить калій в молекулярних співвідношеннях $K : CH_4 = 1:1000$ і $1:20$, було показано, що калій може існувати в значних кількостях тільки у виді K і KOH . Молярне співвідношення $KOH : K \approx 2,6$. Радикали O^\cdot , H^\cdot і OH^\cdot , на думку авторів можуть реагувати з атомарним калієм тільки в тримолекулярній реакції, тому було віддано перевагу механізму, який ввібрав в себе бімолекулярні реакції:





Кількість KOH в полум'ї при молярному співвідношенні $\text{K}:\text{CH}_4 = 1:20$ майже дорівнює сумарній кількості $\text{OH} \cdot$ і $\text{H} \cdot$ радикалів. Допустивши, що утворення KOH з кисневмісних солей в полум'ї відбувається ступінчасто. Спочатку солі розкладаються з утворенням рідкого K_2O , а надалі по реакціях:



утворюється KOH.

Слабке інгібування атомарним калієм пояснюється повільним переходом K в KH по реакції



або по зворотній реакції. Для хлоридів автори пропонують наступний механізм інгібування:



Доведено, що інгібувальний ефект не може залежати від аніону в кисневмісній калієвій солі, оскільки усі ці солі: карбонат, бікарбонат, нітрат, сульфат - мають наближено рівну ефективність при гасінні полум'я.

Полум'яно-фотометричним методом досліджувалися реакції рекомбінації $\text{H} \cdot$ і $\text{OH} \cdot$ за наявності калію в полум'ї $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$. Автори вважають, що процес видалення радикалів із полум'я є циклічним. Мається на увазі, що K і KOH регенеруються в процесі рекомбінації. У цьому сенсі прискорення загибелі радикалів, можна назвати, не суворокаталітичним процесом, оскільки з наближенням концентрацій атомарного водню і гідроксиду до рівноважного співвідношення, концентрації калію і гідроксиду калію змінюється.

Вивчалось пригнічення полум'я вихлопного струменя твердопаливного ракетного двигуна, де солі калію використовувалися як присадка до палива. В результаті було встановлено, що для цих умов експерименту ефективність солей

сульфату, бікарбонату і оксалату калію приблизно однакова. Автори дійшли висновку про домінуючий вплив КОН в інгібуванні реакцій горіння.

Існує думка, що якщо частки порошку настільки малі, що досягається їх повне випаровування, то відмінність в ефективності між солями лужного металу залежить тільки від легкості, з якою утворюється гідроксид металу, тобто від природи аніона. Запропонований наступний ряд ефективності :

Оксиди > ціаніди > карбонати > йодити (3.3.13);

Броміди > хлориди > сульфати > фосфати (3.3.14).

У деяких роботах стверджується, що зниження нормальної швидкості поширення полум'я метано - повітряної суміші пропорційно мольній долі катіону в горючій суміші незалежно від аніонної частини з'єднання.

В роботах багатьох авторів показано, що такі метали, як Сг, U, Sn, Са, Sr, Ва, є ефективними каталізаторами реакцій рекомбінації вільних радикалів в газовій фазі навіть при молярній концентрації, яка дорівнює 10^{-6} . Ефективність інгібітору залежить від нормальної швидкості полум'я, ступеня випаровування матеріалу, та дисперсності порошку.

Доведена висока каталітична активність парів металу в потрійній суміші [Na, Cl₂, H₂]. Швидкість реакції хлору з воднем нікчемно мала, проте за наявності паралельної реакції хлору з парами натрію водень легко вступає у взаємодію з хлором, причому на кожен молекулу NaCl утворюється до 10^4 молекул HCl.

В теоретичних і експериментальних роботах досліджувався внесок хімічного і термічного чинників в пригнічення полум'я водень - повітря і етилен - повітря. Ефективність порошоків оксиду алюмінію, бікарбонату натрію порівнювалася з ефективністю CF₃Br. Можливість прояву хімічного механізму пригнічення полум'я гетерогенними інгібіторами автор поставив в залежність від цілого ряду параметрів полум'я і властивостей порошку: нормальної швидкості полум'я, товщини зони підігрівання горючого, температури плавлення або розкладання і розміру часток порошку. Доведено, що хімічний механізм інгібування в газовій фазі здійснюється тільки у тому випадку, якщо речовина встигла випаруватися до досягнення фронту полум'я. Показано, що для

полум'я етилену (швидкість 50 см. с^{-1}) NaHCO_3 в 10 разів ефективніший інгібітор, ніж CF_3Br у випадку, якщо розмір часток порошку не перевищує 17 мкм. Частки, розміром більше 54 мкм, не можуть розкластися в зоні підігрівання горючого, і пригнічення полум'я досягається тільки за рахунок охолоджувального чинника. Погано піддається хімічному інгібуванню порошками полум'я водню (швидкість 300 см.с^{-1}). У цих умовах встигають розкластися тільки порошки з розміром часток менше 3 мкм. Навіть для дуже дрібних порошоків, розмір яких $d = 10 \text{ мкм}$, гасіння визначається термічним чинником. Звідси витікає, що для здійснення ефективного пригнічення полум'я потрібне поєднання двох чинників: часу знаходження порошку в полум'ї і розміру його часток.

Досліджувалося гасіння метано-повітряного полум'я порошком бікарбонату натрію. Виявлено, що зі зменшенням розміру часток значно зменшується необхідна гасяча концентрація порошку, зокрема для часток розміром менше 10 мкм гасяча концентрація в 2 рази менша, ніж у разі часток з розміром 15-30 мкм. При розмірах часток більше 35 мкм в умовах цього експерименту гасіння взагалі не досягалось. У зв'язку з цим автори схиляються до припущення про можливість участі в процесі гасіння полум'я гомогенного і гетерогенного інгібування.

Приведені результати узагальнених порівнюваних даних відносно прояву специфічності хімічної природи порошоків різної дисперсності при пригніченні різного типу вогню. Дослідження проводилися в трубці внутрішнім діаметром 2,7 см і довжиною 120 см. Полум'я суміші метан-повітря поширювалося із швидкістю 62 см. с^{-1} . При порівнянні порошоків оксалата калію найефективнішою виявилася фракція 89-113 мкм. Порошки з середнім діаметром часток, рівним 1,78 мкм, взагалі не гасили полум'я, а порошки з $d = 3,06 \text{ мкм}$ поводитися так само, як і з $d = 132 \text{ мкм}$. Автори пояснюють це тим, що дуже дрібні порошки, очевидно, агрегуються і "спокійне" полум'я не в змозі їх в такому стані розбити. При дослідженні турбулентного полум'я виявилось, що гасяча мінімальна маса оксалату калію з розміром часток менше 5 мкм значно менше, ніж для більших фракцій. Турбулентне полум'я, очевидно, сприяє розчленовуванню агрегатів на дрібніші частки. Аналогічні досліди проведені і для ряду інших інгібіторів. Для фракції 113-125 мкм виявилось, що середня відстань між частками, а також площа поверхні порошку на одиницю об'єму газу досягши

гасячої концентрації для усіх речовин, окрім оксалата калію і оксиду кремнію, приблизно однакові. Для фракції 35-45 мкм розбіжності для різних солей були вже більш істотнішими. Солі щавлевої і винної кислот мали кращі гасячі властивості, аніж самі кислоти. Тут помітна роль натрію і калію в процесі інгібування. Відзначається також роль процесів випаровування і розкладання солей. Наприклад, галогеніди калію в умовах цього експерименту менш ефективні, ніж тартрати і оксалати, очевидно, із-за нижчої температури розкладання.

Виходячи з отриманих результатів, автори роблять висновок про те, що для ефективного пригнічення різних режимів горіння необхідно вибирати оптимальний діаметр часток порошків. Перша стадія процесу гасіння, на їх думку, полягає у взаємодії полум'я з просторовою сіткою, що складається з часток розпиленого порошку. Після цього в механізм пригнічення включаються інші специфічні чинники, основним з яких є гомогенна взаємодія активних радикалів полум'я з продуктами розкладання і випаровування речовини порошку. Не виключаються також і гетерогенні реакції, що відіграють, як вважають автори, допоміжну роль.

До висновку про комбінований, гетерогенно-гомогенний, механізм інгібування полум'я найбільш ефективними вогнегасними порошками прийшов професор А.Н. Баратов із колегами. Проведені ними розрахунки швидкостей реакцій з використанням експериментальних даних по флегматизуючим і вогнегасним концентраціях хлориду калію і гідроксиду калію показали, що загибель атомів водню в гомогенних реакціях з інгібітором може успішно конкурувати з утворенням їх розгалужених реакцій, лімітуючи процес горіння. Аналізуючи розрахунковими методами можливі агрегатні стани часток порошку у фронті полум'я, ці автори встановили також, що залежно від розміру часток порошків можуть домінувати як гетерогенна рекомбінація активних центрів, так і їх гомогенна загибель. При цьому механізми гомогенного інгібування порошками і газоподібними галогеноводнями значно відрізняються.

На підставі приведених вище даних з літературних джерел можна зробити наступні висновки.

1. Інгібувальна здатність, або хімічна дія, порошків залежить від хімічної природи матеріалу, з якого вони виготовлені.

2. Дисперсність порошків є найбільш важливою характеристикою, що визначає ступінь і характер їх хімічної дії на реакції полум'я.

Зроблені висновки визначають, звичайно, й шляхи підвищення вогнегасної ефективності порошків.

Збільшення дисперсності вогнегасних порошків вважається недоцільним, оскільки спричиняє за собою ряд проблем, пов'язаних з їх подальшою експлуатацією. Зменшення розміру часток порошків збільшує їх схильність до того, що вони грудкуються і злежуються в процесі зберігання, що значно ускладнює їх перехід в псевдозріджений стан. Знижується також здатність порошків до транспортування по трубопроводах, ускладнюється їх доставка до зони горіння. Проте слід відмітити, що питання оптимальної дисперсності (точніше, гранулометричного складу) вогнегасних порошків вивчені недостатньо як з точки зору застосованості їх в технічних засобах пожежогасіння, так і з точки зору повноти використання їх інгібірувальних властивостей.

Можливості посилення інгібірувальної дії порошків шляхом пошуку нових, більш ефективніших речовин і з'єднань нині практично вичерпані. Нині досліджено широке коло придатних і найбільш ефективних для виготовлення вогнегасних порошків твердих матеріалів і речовин.

Аналіз інформації і відомостей, накопичених в процесі вивчення механізму гальмування хімічних реакцій полум'я, вказує що найбільш перспективний спосіб підвищення ефективності вогнегасних засобів, у тому числі і порошкових, полягає в підборі і спільному застосуванні компонентів, що посилюють сумарний ефект інгібування.

Прикладом такого підходу можуть служити спроби створення вогнегасного засобу на базі комбінації гомогенних і гетерогенних інгібіторів: порошків і газоподібних галоїдвуглеводнів. Так був створений порошок СІ-2, який є силікагелем, що містить велику кількість адсорбованого хладону. Проте інгібірувальна здатність силікагелю значно менше, чим у порошкових солей. Останні не мають такої високої сорбційної здатності, як силікагель, що утримує на своїй поверхні велику кількість хладонів, і тому автори вважають перспективним створення такого технічного засобу пожежогасіння, який би забезпечував перемішування та переміщення струменів порошку і хладону при направленні їх в полум'я. Подібні склади розроблені і вони є комбінацією (% мас.) :

ПСБ-3 (50-60), $C_2F_4Br_2$ (15-20) і N_2 (20-35) або ПСБ-3 (70-80) і N_2 (20-30). Застосування таких вогнегасних засобів дозволяє скоротити витрату порошку при підвищенні вогнегасної здатності композиції в порівнянні з індивідуальними компонентами. Розроблений також спосіб подання їх у вогнище пожежі.

Було проведено досліди з посилення ефективності порошкових інгібіторів шляхом комбінації із різних по інгібірувальній дії компонентів. Вибір компонентів обумовлений механізмом процесу інгібування вуглецеводневих – повітряних сумішей і зводиться до наступних положень.

1. На поверхні лужних металів відбувається гетерогенна каталітична реакція перетворення активних проміжних вуглецевих - і водневмісних продуктів в кінцеві - вуглекислоту і воду.

2. Найбільш ефективними інгібіторами мають бути ароматичні солі лужних металів, оскільки в цьому випадку «металева» частина молекули виконує свою каталітичну роль, а органічна – зв'язує активні проміжні центри в менш реакційно – здатні, що гальмує ланцюг окислення.

3. Інгібувальна ефективність порошоків може бути збільшена за рахунок зниження автокаталітичної дії на процеси горіння оксидів азоту, що неминуче утворюються при горінні вуглеводнів, в якості побічного продукту в результаті реакції азоту і кисню повітря при високій температурі. Найкраще зв'язують оксиди азоту ароматичні аміни, тому що вони реакційно-здатні навіть при кімнатній температурі.

Вивчався вплив комбінованих порошоків на основі хлориду натрію (90% масових) з амінами, оксидом кремнію і стеаратами кобальту (по 10% мас.) на поширення полум'я пропано - повітряної суміші. Доведено, що додавання до хлориду натрію амінів жирного і ароматичного рядів приводить до посилення інгібувальної дії в 1,5-1,6 раз. Оксид кремнію посилює інгібувальну дію у меншій мірі, а стеарат кобальту практично не впливає на інгібувальну ефективність хлориду натрію.

3.4. Неадитивності вогнегасної дії сумішей порошкових вогнегасних речовин

Неаддитивність дії інгібіторів виражається в тому, що при спільному знаходженні в полум'ї різних за природою інгібіторів ефективність інгібування може непропорційно збільшитися

(синергізм) або зменшитися (антагонізм). Для газоподібних інгібіторів горіння такі явища достатньо досліджені.

Методом визначення концентраційних меж займання досліджувався вплив змішаного інгібітору, що складається з диетиламіна і тетрафтордиброметана, на займання бензолу – повітряної і циклогексан- повітряної сумішей. Було визначено, що інтенсивність ефекту синергізму залежить від вмісту горючого в суміші і від її початкової температури.

Спостерігали прояв синергізму тих же інгібіторів при гасінні воднево – повітряного полум'я. У цих умовах експерименту для пригнічення полум'я був потрібний 18% тетрафтордиброметан або 12% диетиламін. Той же ефект досягався при введенні в полум'я суміші з 3,5% обох інгібіторів (по 3,5 кожного).

До істотного підвищення вогнегасної ефективності хладонів приводять добавки до них таких з'єднань, які здатні взаємодіяти окрім атомарного водню з іншими активними центрами, зокрема, з атомарним киснем і кисневмісними радикалами. У цій роботі показано, що добавка 0,05 + 0,5% мас. диетилфероцена або 0,5 + 1,0% мас. хлороксида фосфору до тетрафтордиброметану приводить до різкого (у 2,5-3 рази) зменшення питомої витрати вогнегасної суміші при гасінні гасу ТС-1 на площі 300-500 см². Концентрації добавок, що не входять у вказані межі, не призводять до істотного підвищення вогнегасної ефективності складів. А добавка трихлористого фосфору у кількості 0,5% (об.) до тетрафтордиброметану ще ефективніше діє на полум'я.

Теоретично і експериментально доведено можливість прояву синергізму при спільній дії однотипних інгібіторів, таких як аліфатичні аміни.

Виявлено явище антагонізму інгібіторів в газофазних процесах горіння. Доведено, що це явище має досить загальний характер і проявляється при спільній дії багатьох типів різних інгібіторів. Автором також приведена теоретична інтерпретація механізму синергізму інгібірування однотипними інгібіторами в газовій фазі, що вказує на те, що позитивна неаддитивність спільної дії інгібіторів на горіння не є однозначним показником взаємодії інгібіторів і продуктів їх перетворення між собою. Крім того, описаний ефект неаддитивності вогнегасної дії твердих поверхонь, обумовлений, на думку автора, зворотними змінами властивостей поверхні під впливом газофазних продуктів в ході горіння.

Детально розглянуті ефекти неаддитивності спільної дії газоподібних інгібіторів, як результат різних реакцій проміжних часток, що утворюються з молекул інгібіторів. Автор стверджує, що виявлення і дослідження ефектів неаддитивності інгібіторів відкриває нові перспективи для управління процесами горіння.

Що стосується твердофазних інгібіторів реакцій горіння, то відомостей про дослідження спільної їх дії на полум'я і наявність при цьому ефектів неаддитивності в літературі дуже мало. У деяких роботах показано, що виникнення неаддитивності в порошкових сумішах істотно залежить від дисперсності компонентів, а також від їх гранулометричного складу. Наявність в порошках солей дрібної фракції є причиною неаддитивного посилення в одних випадках, і послаблення в інших, вогнегасної ефективності бінарних сумішей порошоків.

Відхилення від адитивного співставлення вогнегасних ознак відсутня в тих випадках, коли один або обидва компоненти є або термічно стійкими при температурі водневого полум'я речовинами, або в їхньому складі відсутня дрібна фракція. Усе це дозволяє вважати що відповідальними за аномальну зміну вогнегасної ефективності бінарних сумішей деяких солей є процеси, що відбуваються в газовій фазі за участю продуктів їх термічного розпаду. Проте, дані про механізм інгібірування процесу горіння порошками, приведені раніше, дозволяють вважати можливим прояв непропорційності одночасної дії різних по хімічній природі твердих дисперсних інгібіторів. Найбільш переконливі підстави для такої пропозиції дає концепція гомогенного інгібірування реакцій горіння газоподібними продуктами термічного розкладання порошоків.

Останнім часом отримав широкий розвиток новий різновид порошкових засобів пожежогасіння – твердопаливні аерозольутворюючі склади (АУС), які при дії зовнішнього джерела тепла згорають з утворенням газоподібних і твердих часток мікронних розмірів. Виникаючий у такий спосіб твердофазний дрібнодисперсний аерозоль має високу вогнегасну здатність, яка обумовлена, в першу чергу, ефективністю дії твердих часток на полум'я. При розробці рецептур аерозольутворюючі склади і прогнозуванні їх ефективності необхідно знати, які хімічні сполуки слід синтезувати в процесі згорання аерозольутворюючих компонентів, щоб забезпечити високу вогнегасну ефективність аерозольутворюючі склади. Нині такі дані невідомі. Для порошкових

сумішей одним з найбільш ефективних є з'єднання лужних металів, з підвищенням їх дисперсності, зростає і їх вогнегасна ефективність.

Було зроблено спробу експериментально оцінити вогнегасну ефективність аерозолію індивідуальних з'єднань (оксидів, гідроксидів, карбонатів і хлоридів) лужних металів - літію, натрію, калію, рубідію і цезію, які, з відомих літературних джерел, мають високу вогнегасну ефективність, але мало вивчені через їх високу реакційну здатність.

В результаті проведених експериментальних досліджень вперше визначені ряди вогнегасної ефективності для високодисперсних твердих часток (середній розмір часток не перевищував 1-2 мкм) різних типів хімічних сполук лужних металів. Вогнегасна ефективність змінюється в такій послідовності:

гідроксиди > оксиди > карбонати > бікарбонати > хлориди (3.3.15).

Ряди вогнегасної ефективності металів для однотипних з'єднань мають вигляд:

гідроксиди - калій > натрій > літій > рубідій > цезій > магній (3.3.16);

оксиди - калій > натрій > літій > цезій > рубідій > магній (3.3.17);

карбонати - калій > натрій > рубідій > цезій > літій (3.3.18);

хлориди - калій \geq натрій > рубідій > цезій > літій > магній (3.3.19).

Встановлено, що для високодисперсних часток з'єднань лужних металів (менше 1-2 мкм) найбільш ефективними є з'єднання калію. Добавки вуглекислого газу до оксидів, гідроксидів знижують (за рахунок інтенсивного утворення карбонату), а азоту - підвищують їх вогнегасну ефективність. Введення додаткової кількості азоту і вуглекислого газу в повітряні середовища з карбонатами або хлоридами металів сприяє підвищенню вогнегасної ефективності, при цьому залежність ефективності від кількості введених цих газів має нелінійний характер: зі збільшенням кількості негорючих газів приріст ефективності зростає.

Для запобігання і гасіння пожеж в об'ємах з киснезбагаченим середовищем (приміщення, відсіки, гермокамери) питання використання неадитивних ефектів для досягнення синергізму спільного застосування різного роду інгібіторів є дуже актуальними. За твердженням більшості дослідників, вогнегасний

механізм аерозольутворюючі складі і вогнегасних порошкових складів на основі солей лужних металів багато в чому аналогічний.

В якості неорганічних окисників для аерозоль утворюючих складів використовують нітрат калію (KNO_3), перхлорат калію (KClO_4) або їх суміші. Встановлено, що при використанні суміші окисників (KNO_3 з KClO_4) спостерігається ефект синергізму. Вогнегасна дія отриманого з аерозольутворюючі складі аерозолі в цьому випадку істотно вище, ніж вогнегасна дія аерозолі, що отримується із складів, приготованих на одному з цих окисників. Аналогічний ефект, але в дещо меншому ступені, спостерігається також, якщо замість KClO_4 в сумішевому окиснику використовується NH_4ClO_4 . Слід зазначити, що більшість використовуваних в нинішній час на практиці аерозольутворюючих складів містять у своєму складі в якості окисника суміш KNO_3 з KClO_4 .

В процесі хімічних перетворень, що протікають в полум'ї, з KNO_3 утворюється, в основному, K_2O , K_2CO_3 і інші з'єднання калію, а з KClO_4 - KCl . Якщо в сумішевому окиснику міститься NH_4ClO_4 , то утворений на проміжних стадіях процесу горіння аерозольутворюючі складі хлорид водню реагує з кисневмісними сполуками калію з утворенням KCl . В результаті в обох випадках при згоранні аерозольутворюючі складі утворюється суміш газоподібних продуктів з високодисперсними частками KCl і кисневмісними сполуками калію.

По своєму хімічному складу ці або аналогічні їм речовини є основними компонентами вогнегасних порошкових складів. Відмічений також ефект синергізму, з підвищеною вогнегасною здатністю порошків з наявністю в їх складі карбонатів лужних металів і хлориду калію. Характерно, що найбільше збільшення вогнегасної ефективності порошкових складів спостерігається приблизно при тому ж молярному співвідношенні цих солей, що і співвідношення KNO_3 з KClO_4 в аерозольутворюючих вогнегасних складах. Це є підтвердженням того, що механізм вогнегасної дії порошкових складів і вогнегасного аерозолі, отриманого із аерозольутворюючі складі, багато в чому схожий і аналогічний.

Більш висока ефективність вогнегасного аерозолі, що отримується з аерозольутворюючі складі, в порівнянні з порошковими складами, в загальному випадку пояснюється набагато більш високою дисперсністю часток (на 1-2 порядки) в аерозольній суміші, чим в вогнегасних порошках. Крім того,

застосування аерозольуючі склади супроводжується деякими зниженнями концентрації кисню в приміщенні, що також вносить певний вклад в процес пожежогасіння. Це обумовлено витрачанням кисню на догорання газоаерозольної суміші, що виходить з генератора, і розбавленням атмосфери газоподібними продуктами, що утворюються при роботі аерозольуючих генераторів. Крім того, поверхня світоутворених часток, що входять до складу аерозолу, із аерозольуючі склади може мати більш високу активність в порівнянні з поверхнею часток вогнегасних порошкових складів.

Взаємодія продуктів розпаду різних твердих інгібіторів між собою, а також з активними частками полум'я може привести до виникнення як більше, так і менш активних проміжних часток, що, як і у разі газоподібних інгібіторів, може зумовити неаддитивне посилення або послаблення інгібірувального ефекту. В деяких роботах відмічено зменшення ефективності інгібірувальної дії карбонату натрію при введенні в горючу суміш хлористого метилу. Показано, що добавка 4% хлору до 20% газової суміші природного газу приводить до збільшення вогнегасної маси порошку оксалата калію в 3,5 разу, а фероціаніду калію – в 9 разів. Визначалися також вогнегасні маси еквімолярних сумішей фероціаніду калію з хлоридом, бромідом і йодидом амонію. Вони склали відповідно до 34, 14 і 9 міліграм. Для чистого фероціаніду калію мінімальна вогнегасна маса склала 8 міліграм. Ці ефекти пояснюються авторами тим, що гідроксид калію або проміжні продукти його розпаду перетворюються на відносно менш активний хлорид калію. За приведеними даними неможливо однозначно оцінити характер (аддитивний або неаддитивний) послаблення чи посилення інгібірувальної дії досліджених комбінованих інгібіторів. Це говорить про відсутність відповідної методики проведення досліджень і інтерпретації їх результатів.

Очевидно, що для підтвердження висловлених припущень потрібна розробка методики і проведення системних досліджень особливостей спільного впливу твердих інгібіторів на реакції горіння. Такі дослідження, окрім виявлення і з'ясування закономірностей неадитивності дії порошків на полум'я, дозволять внести певний внесок у розвиток уявлень про механізм їх інгібірувальної дії і вирішити ряд практичних завдань з розробки вогнегасних порошків і активної вогнегасної основи для аерозольних вогнегасних складів.

Таким чином, в результаті аналізу рецептур вогнегасної дії порошкових складів можна зробити висновок, що вогнегасний порошок

- як універсальний засіб пожежогасіння – використовуються для гасіння усіх класів пожеж (А, В, С, D, Е), проте найбільш ефективному і вигідному їх впровадженню в практику пожежогасінні заважає низка невирішених питань. В першу чергу – недостатня вивченість механізму вогнегасної дії вогнегасних порошків в конкретних умовах, які можуть виникнути при пожежі. Зазвичай одні і ті ж порошки застосовуються в різних умовах, які виникають при пожежах, і в результаті такого підходу їх вогнегасна ефективність використовується нерационально.

При пожежах в підвалах, складах, тунелях і інших закритих, погано вентильованих приміщеннях концентрація кисню в повітрі, відповідно зменшується залежно від тривалості ліквідації горіння. Так, наприклад, деякі вчені стверджують, що при аналізі газоповітряного середовища концентрація кисню знижується при пожежах:

- в підвалах до 10,6-19% (об.);
- в горищних приміщеннях до 16-20,2% (об.).

При ліквідації аварій і пожеж на окремих підприємствах хімічної промисловості, об'єктах металургії, машинобудування і енергетики, при пошкодженні апаратів і трубопроводів, а також в результаті некерованих хімічних реакцій, можливе підвищення вмісту кисню в об'ємі приміщень.

Таким чином, в реальних умовах пожеж концентрація кисню в повітрі міняється, а отже, міняється об'ємне співвідношення азоту до кисню в газоповітряному середовищі зони горіння в закритих приміщеннях.

Тому реальні умови ліквідації горіння на пожежах вимагають рішення задачі з раціонального вибору і ефективнішому застосуванню вогнегасних порошків з метою максимального використання їх вогнегасних здібностей.

Контрольні питання до розділу 3:

1. Класифікація пожеж в залежності від виду горючих речовин.
2. Основні чинники та механізми припинення горіння вогнегасними порошками.
3. Чому не можна змішувати солі карбонатів та бікарбонатів лужних металів при виготовленні вогнегасних порошків?
4. З якою метою в суміші вогнегасних порошків додаються аеросили?
5. Хімічна складова процесу інгібування полум'я вогнегасними порошками.
6. Необхідні умови для забезпечення механізму інгібування полум'я вогнегасними порошками.
7. Роль вільних радикалів в процесі інгібування полум'я.
8. Суть неаддитивності спільної дії різних інгібіторів на полум'я.
9. Ряди вогнегасної ефективності металів для однотипових з'єднань.

РОЗДІЛ 4

ПРОЦЕСИ ПРИПИНЕННЯ ГОРІННЯ ГАЗОПОВІТРЯНОГО ПОЛУМ'Я З ПЕРЕМІННИМ ВМІСТОМ КИСНЮ ПОРОШКОВИМИ ВОГНЕГАСНИМИ РЕЧОВИНАМИ

4.1. Критерії оцінки вогнегасної ефективності порошків і аналіз лабораторних методів її визначення

Вогнегасна здатність, як основний показник якості вогнегасних порошків, значною мірою залежить від їх текучості і злежуваності. Що краща текучість і межа злежуваності вогнегасних порошків, то вище їх ефективність.

Текучість вогнегасних порошків, у свою чергу, залежить від їх дисперсності, яка визначається формою і розмірами частинок порошку.

Здатність вогнегасних порошків до довготривалого зберігання залежить від способу його виготовлення і водовідштовхувальних (гідрофобних) властивостей. Тому якість вогнегасних порошків слід визначати з урахуванням сукупності його основних фізико-хімічних характеристик.

Фізико-хімічні властивості вогнегасних порошків доцільно поділяти на характеристики виготовлення і характеристики використання.

Основними характеристиками виготовлення є:

- дисперсність і залежні від неї щільність, насипна вага і питома поверхня;
- гідрофобні властивості.

Основними характеристиками застосування є:

- текучість;
- здатність до тривалого зберігання (залежно від вологості і властивостей при коливаннях тиску і температури);
- стійкість до трясіння;
- сумісність з піною;
- електропровідність;
- абразивна дія порошку на частини машин та механізмів.

Таким чином, вогнегасна здатність, як основний, якісний показник ефективності вогнегасних порошків, значною мірою залежить від його фізико-хімічної основи, наповнювачів і

антизлежуючих добавок і способів їх введення до складу порошків. Від об'єктивної оцінки цього показника залежить правильність вибору стратегії наукового пошуку.

Вогнегасну здатність порошків визначають в лабораторних і полігонних умовах. Найближчими до реальності, тобто і об'єктивнішими, слід рахувати результати, отримані при визначенні вогнегасної здатності порошків в полігонних умовах на модельних вогнищах пожеж різних класів.

На стадії досліджень, коли потрібно проведення великої кількості експериментів, краще користуватися лабораторними методами. Крім того, лабораторні методи дозволяють працювати з відносно невеликими кількостями порошку при точнішому його дозуванні. До переваг лабораторних методів вивчення вогнегасної здатності можна також віднести можливість суворого дотримання адекватності умов проведення експериментів, а також можливість визначення ряду характеристик процесу інгібування ланцюгових газових реакцій горіння.

Нині існуючі лабораторні методи оцінки вогнегасної здатності порошків можна умовно розділити на:

- а) методи бомби постійного об'єму;
- б) методи вертикальної труби;
- в) методи поверхневого гасіння;
- г) методи пальника.

Методи бомби постійного об'єму засновані на вивченні впливу вогнегасних порошків на швидкість поширення полум'я горючої газової суміші в замкнутому об'ємі. Для цього об'єм сферичної чи циліндричної форми заповнюється горючою газовою сумішшю з подальшим розпиленням певної кількості порошку. Отримана газопорошкова суміш підпалюється. Про вогнегасну ефективність порошку судять з максимального надмірного тиску в замкнутому об'ємі і по максимальній швидкості його наростання. Метод бомби дуже громіздкий і дозволяє проводити дослідження лише з сумішами, що досить швидко горять. Практично неможливо усунути турбулізацію суміші в об'ємі при розпиленні порошку. Якщо збільшити час до початку підпалу, то порошок починає осідати і реальна концентрація його стає практично невизначеною.

Досить часто для визначення вогнегасних характеристик порошків використовуються методи вертикальної труби. Суть цього методу також полягає в заповненні ділянки труби горючою

сумішшю, розпиленні певної маси порошку в цій же ділянці, підпалі і визначенні швидкості поширення полум'я. Описані в літературі методики розрізняються, в основному, способами введення порошку в реакційний об'єм, його розмірами, системою підпалу горючої суміші і розташуванням її по відношенню до місця введення порошку. До недоліків методу вертикальної труби можна також віднести громіздкість і складність конструкції пристроїв, складність досягнення рівномірного розподілу дози порошку в реакційному об'ємі, що негативно позначається на відтворюваності результатів і їх достовірності при визначенні об'ємної концентрації порошку.

Слід також відмітити, що умови проведення експериментів за методом бомби постійного об'єму і методом вертикальної труби дозволяють вивчення більш флегматизуючих властивостей порошоків, ніж вогнегасних.

Принцип методів поверхневого гасіння полягає в пригніченні полум'я легкозаймистих і горючих рідин на вогнищах фіксованих розмірів за допомогою струменів вогнегасних порошоків. При цьому подача порошку на вогнище горіння здійснюється або безперервно до моменту пригнічення горіння, або імпульсним способом.

У разі безперервної подачі струменя порошку для гасіння досліди проводять при різній масовій швидкості подачі порошку і в процесі досліду фіксують час на гасіння вогнища полум'я, а також визначають кількість порошку використаного на гасіння. Вивчення закономірностей гасіння у такий спосіб горючих рідин показало, що час гасіння (T , с) і вогнегасна здатність (E , $\text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$) нелінійно залежать від поверхневої витрати порошку (I , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{з}^{-1}$). При цьому залежність $E = f(I)$ має явно виражений максимум, і при оптимальній інтенсивності подачі порошку досягається найкраща ефективність гасіння. Тому висновок, що об'єктивна оцінка вогнегасної здатності порошоків може бути досягнута тільки шляхом встановлення залежностей $E = f(I)$ і знаходження максимального значення ефективності відповідає оптимальному режиму подання порошку ($I_{\text{опт}}$) в зону горіння. Абсолютно очевидно, що для цього потрібно проведення великої кількості експериментів, що роблять процедуру визначення вогнегасної ефективності порошоків довго тривалою і трудомісткою.

Значно спрощується процес оцінки вогнегасних властивостей порошоків при імпульсній доставці певної дози порошку у вогнище

горіння. При цьому гасіння вогнища досягається впродовж долей секунди або не досягається зовсім. Час гасіння, тому, не фіксується, а приймається постійним. Час доставки дозованої маси порошку в полум'я (імпульс на подачу) також не перевищує 1 с і приймається постійною величиною для кожного досліду. Очевидно, що при такому способі проведення експериментів концентрація порошку в усьому об'ємі полум'я, є основним чинником його гасіння, залежить тільки від величини маси порошку. Такі умови експерименту дозволяють оперативно і без значних відхилень в точності і якості отримуваних результатів визначити мінімальну (граничну) вогнегасну масу порошку, значення якої служить мірою його ефективності.

На відміну від методів бомби постійного об'єму і методів труби, де вивчається нестационарне горіння, методами пальника визначаються вогнегасні властивості порошоків при гасінні стаціонарного полум'я газоподібних речовин, що отримали широке застосування в промисловості, а також в побуті. Методи пальники досить прості, зручні і дозволяють також вивчати процеси, що відбуваються в полум'ї, у тому числі і при його інгібуванні, різними фізико-хімічними методами (оптичними, спектроскопічними, мас-спектроскопічними, газохроматографічними та ін.).

Ряд описаних в літературі методик влаштовані таким чином, що порошок доставляється в полум'я зовнішнім додатковим газовим потоком, що і є одночасно джерелом окислення. При цьому в одних випадках газопорошковий струмінь спрямовується під прямим кутом до осі пальника, що призводить до спотворення форми полум'я і позначається на точності і відтворюваності результатів. У інших випадках пальник поміщають в трубу великого діаметру, в якій створюється потік повітря з порошком. Але при цьому відсутня можливість визначення мінімальної маси порошку, що пішла на гасіння, оскільки частина порошку не потрапляє в полум'я. Критерієм вогнегасної ефективності служить гранична об'ємна вогнегасна концентрація порошку, для чого потрібна стабільна в часі, безперервна його подача з можливістю регулювання необхідної концентрації. Слід зазначити, що наведені методики придатні для роботи тільки з дифузійним полум'ям, для якого характерне протікання основних реакцій окислення на зовнішній стороні конуса полум'я, куди з навколишнього об'єму за

допомогою конвективних потоків можуть проникнути частки порошку. Полум'я заздалегідь перемішаних горючих сумішей погасити таким чином не завжди вдається.

Більш вдалим рішенням поставленої задачі є метод подавання порошку всередину пальника. Для реалізації цього способу введення порошку в полум'я, було використано перевернуті пальники, що змусило в одному випадку застосувати обдування пальника зовнішнім потоком для подолання висхідної конвекції полум'я, а в іншому – охолоджувати вихідне сопло пальника. Способи, що застосовувалися, допускають тільки безперервне подавання порошку в пальник і значно ускладнюють вимір концентрації порошку, що попадає в полум'я.

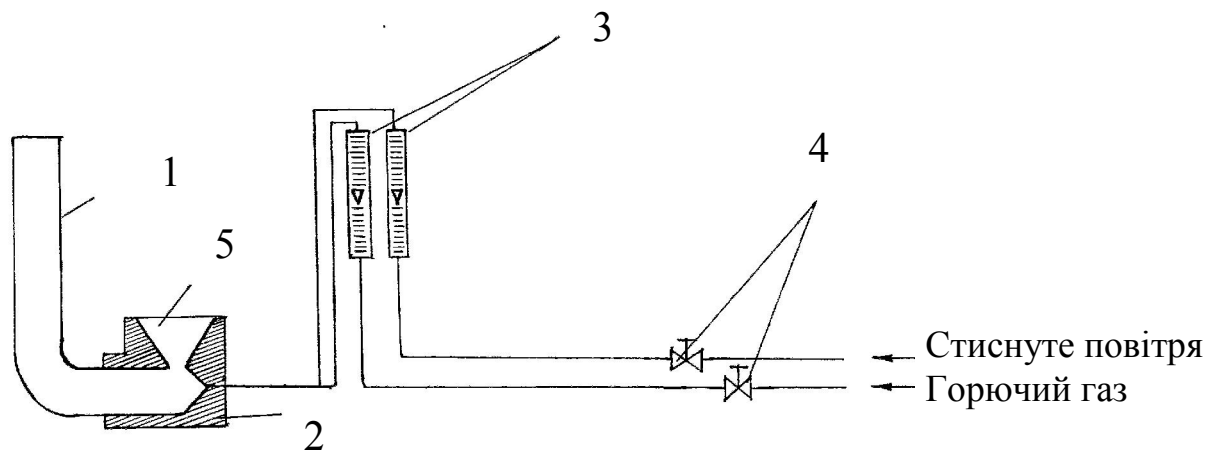


Рисунок 4.1 – Блок-схема лабораторної установки для дослідження вогнегасної здатності порошків і їх сумішей:

1 – пальник Бунзена; 2 – ежектор; 3 – ротаметри; 4 – регулюючі крани; 5 – лійка ежектора.

На основі проведеного аналізу, використовувалась лабораторна установка пального типу для дослідження вогнегасних властивостей порошків. Блок-схема установки показана на рис. 4.1. Основним елементом установки є циліндричний пальник Бунзена (1), нижня частина якого зігнута під прямим кутом. В верхній частині горизонтальної ділянки пальника є отвір ежектора, через який відсмоктується повітря із навколишнього середовища. Горючий газ, або його суміш з повітрям, подається через вузький капіляр в пальник (1) де і підпалюється. Кількість горючого газу і окисника (повітря) контролюється розходомірами (3) і регулюється відповідними кранами (4). Мінімальна контрольована маса

вогнегасного порошку засипається в приймальний отвір ежектора (5). Частини порошку дезагрегуються, розпорошуються і рівномірно розподіляються в потоці горючої суміші та рухаються на зустріч фронту полум'я. шляхом проведення серії дослідів визначають мінімальну масу порошку, здатну погасити полум'я і вираховують його вогнегасну ефективність (E) в умовних одиницях.

Вогнегасна ефективність (E) – є фізичною величиною численно рівною зворотному значенню мінімальній вогнегасній масі порошку, що використовується в порівняльному аналізі, як критерій оцінки вогнегасної здатності порошків і їх сумішей.

Таким чином, лабораторні установки пальникового типу дозволяють проводити дослідження вогнегасної ефективності порошків в максимально реальних умовах механізму їх дії на полум'я. Лабораторні установки такого типу дають можливість змінювати концентрацію горючої суміші в пальнику й можуть бути базовими для розробки лабораторних методів з дослідження вогнегасної ефективності порошків при гасінні газоповітряних сумішей з перемінною концентрацією кисню в зоні горіння.

4.2. Метод визначення вогнегасної ефективності порошкових речовин при подавленні газоповітряного полум'я з перемінним вмістом кисню

Практика пожежогасіння і як підтверджує приведений узагальнений аналіз рецептур вогнегасних порошків, ці вогнегасні засоби використовуються для ліквідації всіх груп, класів і видів пожеж. Проте найекономічніше вигідному, широкому і ефективному їх застосуванню заважає низка невирішених проблем. В першу чергу - недостатня вивченість механізму їх вогнегасної дії в реальних умовах пожеж, коли змінюється концентрація кисню повітря в зоні горіння. У більшості випадків реальних пожеж в закритих приміщеннях концентрація кисню в зоні горіння знижується, наприклад в підвалах до 10,6 – 19 % (об.), а на горищах до 16 – 20 % (об.).

Аналогічні явища з великою інтенсивністю протікають при спрацьовуванні стаціонарних твердопаливних аерозольних генераторів, а також при використанні стаціонарних і модульних

установок розділення повітря, коли концентрація кисню в приміщенні може бути знижена до необхідних величин.

При пожежах і аваріях на підприємствах хімічної промисловості і на окремих об'єктах енергетики, при пошкодженні апаратів і трубопроводів, а також в результаті протікання самоплинних хімічних реакцій, у зоні пожежі може бути збагачене киснем повітряне середовище. Останнім часом у світовій практиці і в нашій державі широко використовуються різного роду технічні пристрої (відсіки, гермокамери, медичні барокамери, підводні об'єкти) із збагаченим кисневим повітряним середовищем, забезпечення пожежогасіння в яких носить проблемний характер, оскільки процес горіння в таких середовищах протікає із високими швидкостями і температурами. В гомогенних газових сумішах дефлаграційне горіння переходить в детонацію, речовини і матеріали, які не горять в атмосфері повітря, в середовищах збагачених киснем, стають горючими.

Проблема ускладнюється тим, що більшість із нині відомих вогнегасних речовин в середовищах збагачених киснем низько ефективні.

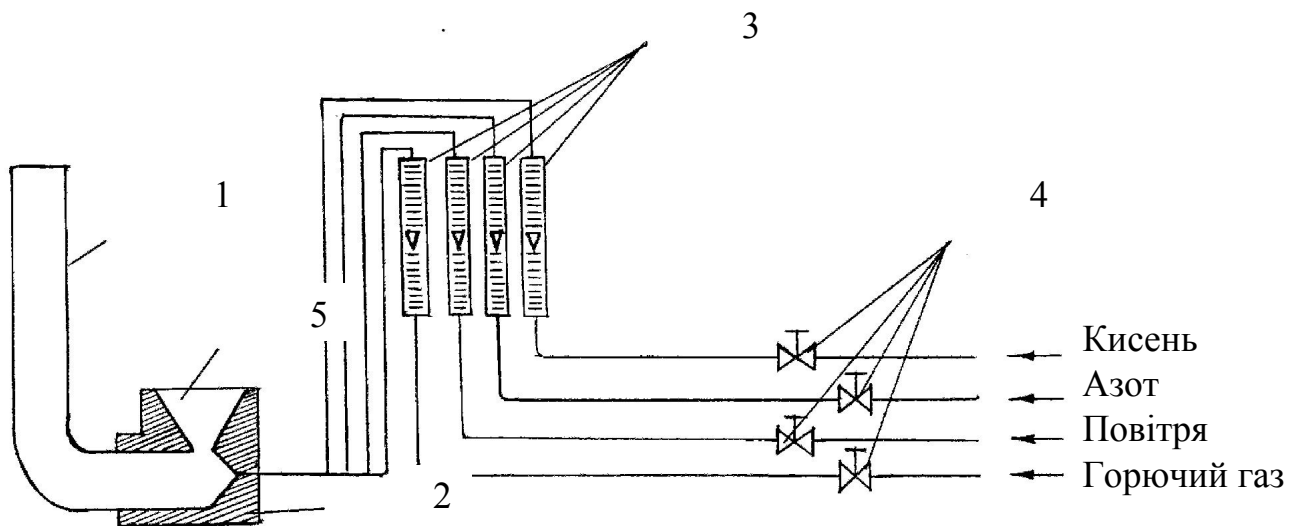


Рисунок 4.2 – Схема лабораторної установки для визначення вогнегасної ефективності порошків при гасінні полум'я із змінною концентрацією кисню в газоповітряному середовищі:

1 – циліндричний пальник Бунзена; 2 – ежектор; 3 – ротаметри; 4 – регулювальні крани; 5 – лійка ежектора.

Тому для проведення лабораторних досліджень з визначення вогнегасної ефективності порошків при гасінні газоповітряного полум'я з перемінним вмістом кисню в зоні горіння, на основі проведеного аналізу в Академії пожежної безпеки ім. Героїв Чорнобиля МНС України авторами даного посібника розроблено та змонтовано модернізовану лабораторну установку пальникового типу. Блок-схема установки показана на рис. 4.2. Основним елементом лабораторної установки є скляний циліндричний пальник Бунзена (1) (внутрішній діаметр $14,0 \pm 0,1$ мм, а зовнішній діаметр $17,2 \pm 0,1$ мм), нижня частина якого підігнута до верху під прямим кутом. У верхній частині горизонтальної ділянки пальника розміщено ежектор (2), в який через спеціальний отвір (5) засипають контрольну масу вогнегасного порошку. Кількість горючого газу, повітря, кисню і азоту при подачі до пальника Бунзена, контролюється відповідними роталябрами (3) РМ-ГУЗ 0,4 або РМ-ГУЗ 0,63 і регулюється відповідними кранами (4) в залежності від необхідної концентрації кисню в газоповітряному середовищі зони горіння пальника. Горючий газ (пропан-бутан), кисень та азот в лабораторну установку подаються по відповідним трубопроводам із транспортних балонів через редуктори. Повітря при необхідності подається на установку через відповідний ротаметр від газодувки, в якості якої пристосовано побутовий пилосос. Мінімальні маси вогнегасного порошку для проведення дослідів зважування на аналітичних терезах марки ВЛА-200-М з точністю до $0,0001$ г. Для уточнення мінімальної маси порошку використовують аналітичні мікротерези ВЛМ-20-М з точністю до $0,00001$ г. В основі методу є визначення мінімальної маси порошку, здатної надійно гасити факел полум'я пальника Бунзена, при фіксованих концентраціях кисню в зоні горіння.

Для забезпечення однозначності кожного визначення по дії вогнегасних порошків на полум'я для фіксованих умов експеримент з визначеною мінімальною масою порошку повторювався не менше 10 разів. Вибір кількості паралельних вимірів обумовлений необхідною точністю або величиною допустимої відносної помилки. Число паралельних вимірів визначаємо з формули:

$$t_{(\alpha, f)} = \frac{\varepsilon}{S} \sqrt{n} \quad , \quad (4.1)$$

де $t_{(\alpha, f)}$ - коефіцієнт Стюдента, залежний від довірчої вірогідності (α) і числа ступенів свободи (f), ε - точність вимірів, або довірчий інтервал, S - стандартне відхилення, n - число вимірів. Стандартне відхилення визначаємо з формули:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (4.2)$$

де i - номер окремого виміру, \bar{x} - середнє арифметичне виміряної величини; x_i - окреме значення виміряної величини.

Із (4.1-4.2) маємо:

$$\sqrt{n} = \frac{t_{(\alpha, f)} \cdot S}{\varepsilon} = \frac{t_{(\alpha, f)} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\varepsilon}. \quad (4.3)$$

Тоді число вимірів, необхідних для досягнення потрібної точності визначено (n):

$$n = \frac{t_{(\alpha, f)}^2 \cdot \sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{\varepsilon^2 \cdot (n-1)} \quad (2.4).$$

Для десяти паралельних вимірів ($n = 10$) число ступенів свободи (f) рівне 9; довірчу вірогідність (α) встановлюємо рівною 0,95. Тоді $t_{(\alpha, f)}$ рівняється 2,26 [а, б]. Точність вимірів (довірчий інтервал) зважування на аналітичних вагах (ε) – 0,0001 г; така ж різниця між величиною середнього (істинного) і окремого виміру ($x_i - \bar{x}$). Із (2.4) маємо:

$$n = \frac{(2,26)^2 \cdot \sum_{i=1}^{i=n} (0,0001)^2}{(0,0001)^2 \cdot 9} = \frac{10 \cdot (2,26)^2}{9} = 5,68.$$

Аналогічне число вимірів необхідне і при визначенні мінімальної маси порошку на аналітичних мікротерезах з точністю 0,00001 г. Тому, навіть шести вимірів та досліджень достатньо для обґрунтованого визначення мінімальної маси вогнегасного порошку та його вогнегасної ефективності.

Експеримент проводиться в такому порядку:

1. Включають повітродувку і за допомогою регулювального крану і ротаметра встановлюють необхідну подачу повітря.

2. Відкриванням запірного крану на балоні подається і підпалюється газ (пропан – бутан) над пальником. подача газу регулюється і контролюється відповідними краном і ротаметром.

3. Необхідна робоча газоповітряна концепція в пальнику регулюється і контролюється відповідною подачею кисню і азоту. Витрата кисню і азоту регулюється відповідними регулюючими кранами і ротаметрами.

4. Після досягнення стабільного режиму горіння газоповітряної суміші, в пальнику заздалегідь зважена маса порошку висипається у лійку ежектора. Ефект дії вогнегасного порошку на факел полум'я фіксується візуально.

5. Шляхом проведення серії експериментів з різними масами порошку визначають мінімальну його масу, здатну надійно загасити полум'я на пальнику.

6. Незалежно від результату експерименту, виключення установки необхідно проводити в наступному порядку:

спочатку перекрити подачу газу, потім кисню, після чого вимикають газодувку. При необхідності можна продувати систему установки азотом.

Для підтвердження достовірності отриманих результатів експеримент з мінімальними масами порошку повторюється не менше 10 разів для кожної встановленої робочої концентрації газоповітряної суміші.

Згідно з положеннями теорії планування експерименту, для двохпараметричної експериментальної залежності, що апроксимується аналітичним рівнянням, мінімальне число розрахункових точок визначається виразом:

$$N = 2^n,$$

де: N - мінімально необхідне число точок, n - число чинників (коефіцієнтів рівняння), що розраховуються. При виконанні цієї умови при апроксимації реалізується статистично зважена залежність з довірчою вірогідністю 95% ($\alpha = 0,95$). Таким чином, для лінійної апроксимації (рівняння виду $y = a + bx$) розраховуються два чинники (a і b), і мінімальне число експериментальних точок визначається:

$$N = 2^2 = 4.$$

Для квадратної залежності ($Y = a + bx + cx^2$) мінімальне число необхідних експериментальних точок дорівнює 8; для поліноміальної залежності третього порядку ($Y = a + bx + cx^2 + dx^3$ – чотири фактори) – 16 і т.д.

Важливим критерієм вибору відповідної залежності служить висока величина коефіцієнта кореляції (r), яка свідчить про хорошу згоду експериментальних даних з апроксимуючим рівнянням. При цьому слід враховувати той факт, що невиправдане і необгрунтоване збільшення величини полінома, по-перше, значно збільшує число необхідних експериментальних точок для коректної статистики, і, по-друге, затрудняє або взагалі позбавляє інтерпретацію відповідних даних фізичного сенсу.

Після завершення експериментів здійснюється статистична обробка отриманих результатів і визначається характер зміни залежності мінімальної вогнегасної маси порошку (його вогнегасної ефективності) від зміни концентрації газоповітряної суміші в пальника, швидкості її виходу і інших робочих параметрів.

Під час усього періоду проведення експериментів в приміщенні лабораторії повинна працювати припливно-витяжна вентиляція.

При випробуванні розробленої і змонтованої установки були проведені дослідження залежності мінімальної гасячої маси порошку від концентрації горючої суміші і швидкості її виходу.

В деяких роботах показано, що із збільшенням швидкості виходу горючого газу пропану питома витрата вогнегасної речовини, зокрема фреону 114В₂ і води, зменшується.

Відбувається це так, на думку авторів, з двох причин. По-перше, із збільшенням швидкості виходу газу процес горіння стає менш стійким. По-друге, підвищується коефіцієнт корисного

використання цих вогнегасних речовин, оскільки високошвидкісний газовий струмінь сприяє роздробленню їх на найдрібніші краплі і більш повнішому їх випаровуванні в зоні горіння.

Очевидно, що при використанні для гасіння газового факела дисперсних порошків вплив другої причини малоімовірний. На описаній вище лабораторній установці проведено дослідження впливу швидкості виходу з пальника пропан-бутан-повітряної суміші на вогнегасну здатність порошків ПСБ-3, П-2АП і ПХ (калійхлоридного). Результати наведені в таблиці 4.1 і на мал. 4.3, з якого видно, що мінімальна маса порошку, необхідна для гасіння полум'я цієї газоповітряної суміші, зі збільшенням швидкості її виходу з пальника зменшується, оскільки при цьому подріблення порошку в газовому потоці не відбувається, то такий хід залежності пояснюється зменшенням стійкості горіння і полегшенням, внаслідок цього, зриву полум'я з пальника.

Таблиця 4.1 – Результати визначення мінімальної вогнегасної маси порошків при зміні швидкості виходу пропан – повітряної суміші із пальника Бунзена

№№ дослідів	Швидкість виходу газу із пальника (см. сек ⁻¹)	Середня мінімальна вогнегасна маса порошку (г)		
		ПСБ-3	П-2АП	ПХ
1.	50	0,00624	0,00446	0,00386
2.	55	0,00573	0,00426	0,00334
3.	60	0,00532	0,00406	0,00283
4.	65	0,00505	0,00387	0,00235
5.	70	0,00471	0,00360	0,00181
6.	80	0,00402	0,00334	0,00116

В дослідженому інтервалі залежність мінімальної вогнегасної маси порошків від швидкості виходу газоповітряної суміші із пальника носить лінійний характер, що підтверджується високим значенням коефіцієнта кореляції. Для цього типу апроксимації мінімальне число експериментальних точок достатньо чотирьом для кожної прямої. Тому статистичні результати за шістьма

експериментальними даними для кожної прямої є переконливими і достовірними.

Дослідження залежності мінімальної вогнегасної маси порошоків ПСБ-3, П-2АП і ПХ (калійхлоридного) при різних концентраціях газової суміші проведені з урахуванням впливу швидкості її виходу на величину гасячої маси. Швидкість виходу сумішей з різним змістом горючого газу підтримувалася постійною ($\sim 80 \text{ см с}^{-1}$). Отримані результати, наведені в таблиці 4.2 і на мал. 4.4, свідчать про те, що витрати порошку, на гасіння полум'я газоповітряної суміші, збільшується при збагаченні суміші пропан-бутаном.

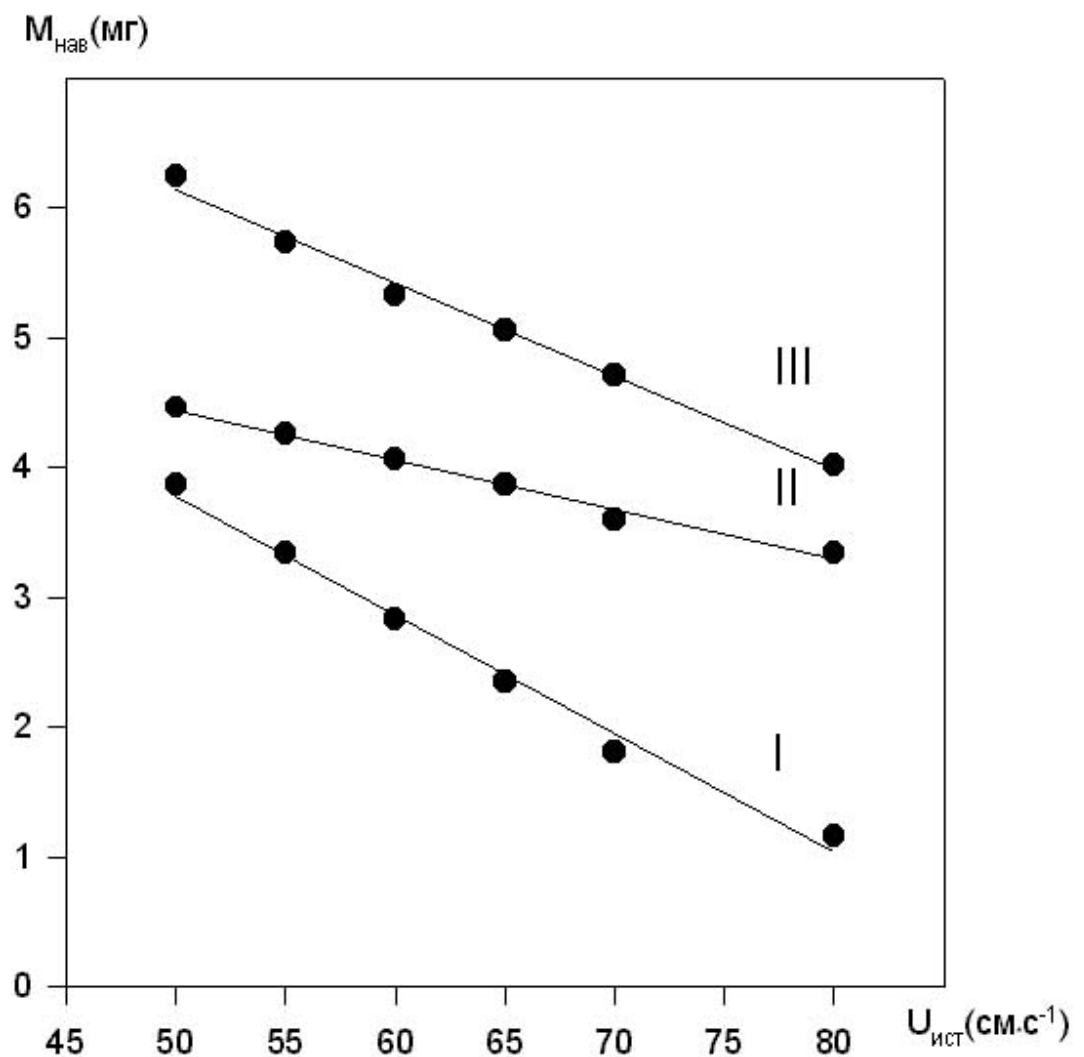


Рисунок 4.3 – Залежності мінімальної вогнегасної маси порошоків від швидкості виходу пропан – повітряної суміші із сопла пальника: I – для ПХ; II – для П – 2АП; III – для ПСБ.

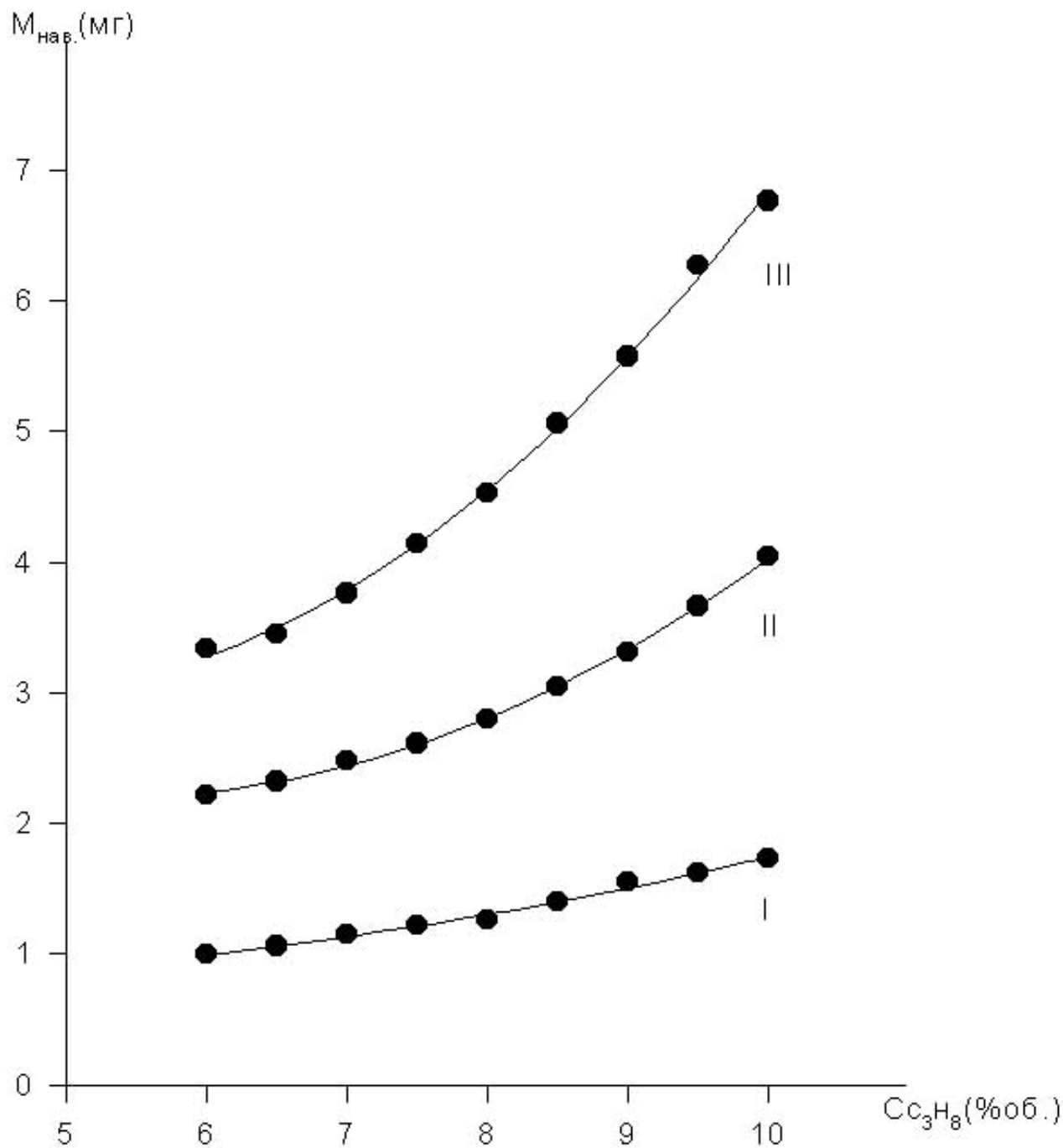


Рисунок 4.4 – Залежність мінімальної вогнегасної маси порошків від концентрації пропану в суміші з повітрям:
 I – для ПХ; II – для П – 2АП; III – для ПСБ-3.

В досліджуваному інтервалі залежність мінімальної вогнегасної маси порошків від концентрації газу в газоповітряній суміші виражається поліномом другого ступеня, що підтверджується статистичними даними. Восьми

експериментальних точок для кожної залежності достатньо для апроксимації квадратичної залежності і її достовірної статистики.

Таблиця 4.2 – Результати визначення залежності мінімальної вогнегасної маси порошків від концентрації пропану в суміші з повітрям

№№ дослідів	Концентрація пропану в суміші з повітрям (% об.)	Середні мінімальні вогнегасні маси порошків (г)		
		ПСБ-3	П-2АП	ПХ
1.	6,0	0,00334	0,00222	0,00100
2.	6,5	0,00345	0,00232	0,00106
3.	7,0	0,00376	0,00248	0,00115
4.	7,5	0,00414	0,00261	0,00122
5.	8,0	0,00453	0,00280	0,00126
6.	8,5	0,00506	0,00305	0,00141
7.	9,0	0,00557	0,00331	0,00155
8.	9,5	0,00627	0,00366	0,00162
9.	10,0	0,00676	0,00404	0,00173

Проведені дослідження вказують на необхідність суворого дотримання ідентичності умов проведення експериментів при визначенні вогнегасної ефективності порошків на розробленій установці.

4.3 Обґрунтування і розробка методики проведення досліджень гасіння полум'я газоповітряного середовища зі змінним вмістом кисню, бінарними порошковими сумішами

На основі попередньо проведеного аналізу можна зробити висновок, що експериментальна оцінка вогнегасної ефективності порошків, принаймні, при гасінні горючих рідин і газів, з необхідною достовірністю результатів може бути визначена лабораторним способом. Для цього розроблені різні методи, що дозволяють визначити вогнегасну ефективність порошків в різних умовах.

Значно складніше провести з інтерпретації результатів, що отримуються при експериментальному визначенні вогнегасної ефективності порошкових сумішей. Особливо це стосується досліджень, спрямованих на встановлення рядів вогнегасної ефективності порошоків в залежності від їх хімічної природи і величини концентрації окремих компонентів в горючій газоповітряній суміші полум'я. Порівняння показників ефективності порошоків з різних речовин (як правило, це солі і оксиди металів) можливо тільки за умови ідентичності їх дисперсного складу. Вогнегасні порошки є продуктами подрібнення, внаслідок чого вони є полідисперсними системами, що складаються з часток з розмірами в межах від десятих доль до сотень мікрометрів. Зрозуміло, що забезпечити ідентичність дисперсного складу хоча б двох порошоків із різних матеріалів практично неможливо. Саме тому, із-за відмінностей в умовах проведення експериментів ряди ефективності порошоків з одних і тих же речовин, але отримані різними дослідниками, часто не співпадають.

Системні дослідження хімічної природи порошкових компонентів і їх вплив на вогнегасну здатність порошкових сумішей в умовах зміни концентрації кисню в газоповітряному середовищі до теперішнього часу не проводилися. З наявних в літературі відомостей не можна однозначно робити висновок про характер вогнегасної дії прямим підсумовуванням вогнегасних властивостей окремих компонентів вивчених порошкових сумішей, тому що, відсутні дані про способи приготування сумішей і їх дисперсності. Відсутнє також методичне опрацювання інтерпретації результатів експериментів. Так, в одній з робіт на підставі оцінки вогнегасної ефективності лише одного з компонентів і його фіксованих за змістом іншого компонента сумішей зроблений висновок про синергізм їх спільної дії. При цьому дані про ефективність в аналогічних умовах другого компонента відсутні.

З урахуванням вищевикладеного розроблена методика проведення досліджень вогнегасної ефективності бінарних порошкових сумішей при гасінні газоповітряного полум'я із змінним вмістом кисню.

З метою виключення невизначеності, що вноситься залежністю вогнегасної ефективності порошоків від їх дисперсного

складу, приготування сумішей здійснювалося так, щоб дисперсний склад початкових компонентів не змінювався. Для цього початкові сухі матеріали подрібнювалися спільно з добавкою 1,5-2% мас. гідрофобного високодисперсного оксиду кремнію, який зменшує схильність порошків грудкування. Потім з отриманих порошків готувалися суміші з різним масовим змістом компонентів. Змішування компонентів проводилося струшуванням та перемішуванням в закритих посудинах. Контроль дисперсності зразків здійснюється за питомою площею поверхні, виміряної методом повітропроникності шару порошку за допомогою приладу АДП-І.

Якщо дисперсність початкових компонентів порошків не зазнає змін в процесі змішування їх між собою, питома поверхня сумішей визначається за правилом змішування :

$$S = S_1 \cdot c_1 + S_2 \cdot c_2; \quad (4.5)$$

де: S_1 і S_2 - питома поверхня початкових порошкових компонентів, а c_1 і c_2 - відповідно, їх масові долі.

Очевидно, величина S лінійно змінюється зі зміною складу.

На рис. 4.5, де для прикладу представлені результати виміру питомої поверхні сумішей з порошків KCl і $(NH_4)_2HPO_4$; KCl і $NaCl$; KCl і $NaCH_3COO$. Цій залежності відповідає пряма, що сполучає точки значень питомої поверхні чистих окремих компонентів. Видно, що виміряні значення задовільно лягають на пряму. Лінійна залежність зміни питомої поверхні сумішей від вмісту компонентів відзначається для усіх вивчених бінарних систем.

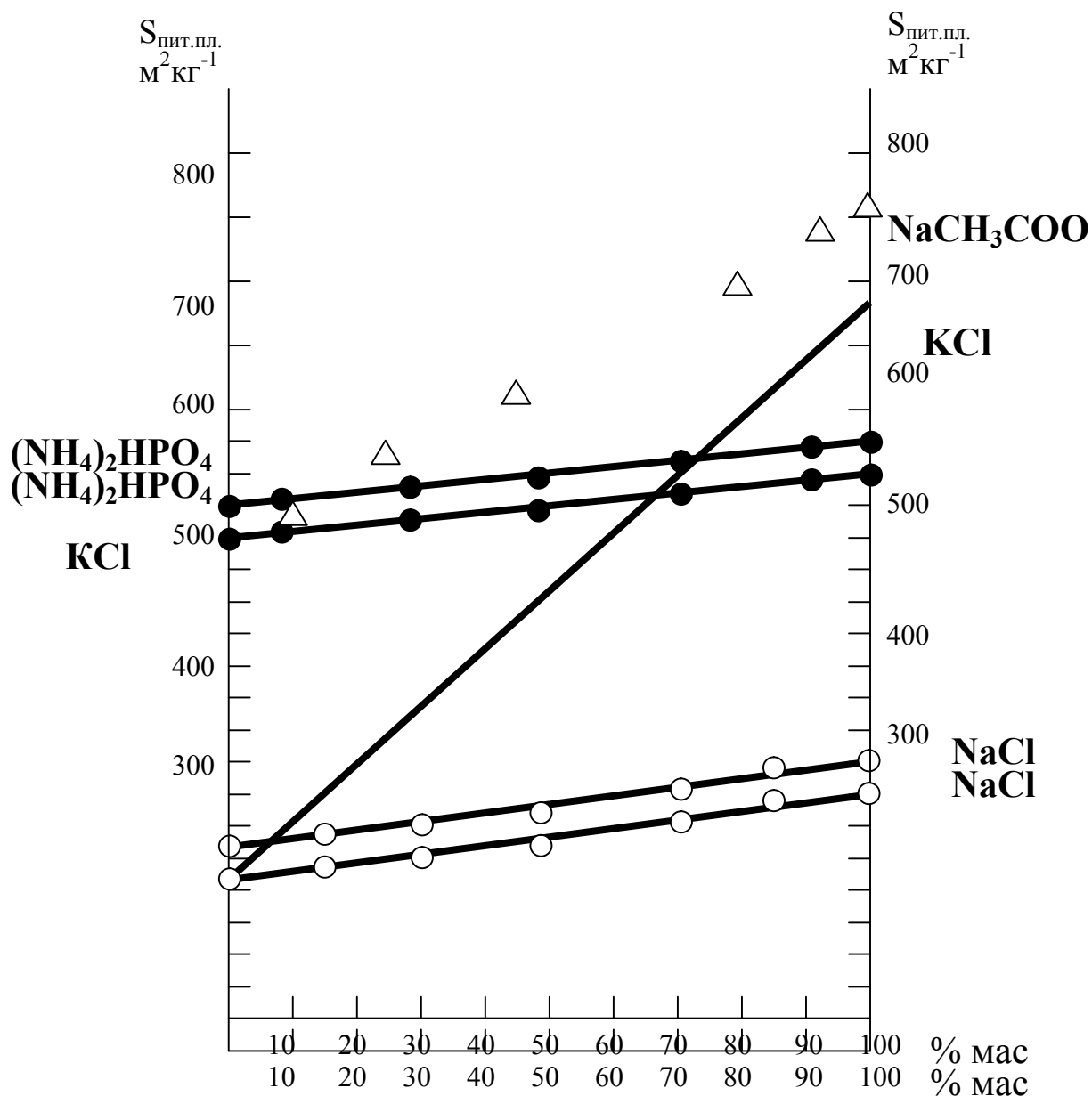


Рисунок 4.5 – Залежність питомої площі поверхні порошкових сумішей від співвідношення їх компонентів для:

- – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{KCl}$;
- – $\text{KCl} - \text{NaCl}$;
- △ – $\text{KCl} - \text{NaCH}_3\text{COO}$

Для інтерпретації результатів експериментального визначення вогнегасної ефективності бінарних сумішей порошків використана методологія фізико-хімічного аналізу – оцінка взаємодії речовин по зміні залежності властивостей систем від складу. Цей метод однозначно приводить до діаграми – геометричних рисунків відношень «склад – властивість» системи. Дослідження

взаємозв'язків, що відображаються в цих геометричних рисунках, веде до розкриття фізико-хімічних залежностей відповідних порошкових сумішей.

При зображенні діаграми склад-властивість бінарної порошкової системи отримуємо графік, що представляє в нашому випадку вогнегасну властивість як функцію від концентрації. Зокрема, відомо, що вид кривих склад – властивість для двокомпонентних систем може змінюватися залежно від способів визначення як складу, так і властивостей, що може відобразитись на чіткій і однозначній інтрепретації експериментальних результатів.

Склад бінарних сумішей порошків, що вивчаються, враховуючи викладену вище методику їх приготування, зручно виражати в масових долях або відсоткових долях компонентів. Спосіб кількісного відображення вогнегасних властивостей сумішей визначається, виходячи з наступного припущення. В зв'язку з тим, що суміші приготовані без зміни дисперсного складу початкових компонентів, можна зробити допущення про адитивне підсумовування вогнегасних властивостей компонентів. Аналітичне вираження цього допущення знаходимо, використовуючи відомі з дослідів значення мінімальних вогнегасних мас (чи мінімальних витрат) компонентів і їх сумішей, а також значення їх масового змісту. Нехай мінімальна вогнегасна маса одного компонента рівна M_1 , другого, - M_2 , а їх суміші, що складається з C_1 масових доль одного порошку і C_2 масових доль другого, - M_c . Визначаємо кількість кожного з компонентів, що містяться в мінімальній вогнегасній масі суміші M_c . Маса першого компонента дорівнює:

$$m_1 = C_1 \cdot M_c \quad (4.6)$$

Другого:

$$m_2 = C_2 \cdot M_c \quad (4.7)$$

Оскільки умови проведення експериментів ідентичні, то ефект, що досягається мінімальними вогнегасними масами (витратами) компонентів і їх суміші, однаковий. Позначимо це як F .

Тоді ефект для одиниці маси першого компонента - $\frac{F}{M_1}$ -, другого - $\frac{F}{M_2}$. Якщо властивості компонентів в суміші не змінюються і підсумовуються адитивно, то ефект, що досягається сумішшю, визначиться рівнянням:

$$\frac{F}{M_1} \cdot m_1 + \frac{F}{M_2} \cdot m_2 = \frac{F}{M_1} \cdot C_1 \cdot M_c + \frac{F}{M_2} \cdot C_2 \cdot M_c = F \quad (4.8)$$

Перетворивши рівняння (4.8), отримаємо:

$$M_c = \frac{1}{\frac{1}{M_1} C_1 + \frac{1}{M_2} C_2} \quad (4.9)$$

З цього рівняння видно, що при відображенні вогнегасних властивостей порошків і їх сумішей за допомогою мінімальних вогнегасних мас (витрат), умові адитивності на діаграмі «склад – властивість» відповідатиме гіпербола. Очевидно, що представлення експериментальних результатів у такому вигляді сильно ускладнить їх інтерпретацію. Тому скориставшись правилом, згідно з яким, у разі, якщо пряма властивість виражається гіперболою, то зворотна - прямою. З урахуванням цього рівняння можна записати:

$$\frac{1}{M_c} = \frac{1}{M_1} \cdot C_1 + \frac{1}{M_2} \cdot C_2 \quad (4.10)$$

Таким чином, якщо для кількісного визначення вогнегасних властивостей бінарних сумішей використати величини, рівні зворотньому значенню їх мінімальних допустимих мас (витрат), а концентрацію виражати в масових долях або відсотках, то адитивність властивостей на діаграмі «склад – властивість» виразиться прямою лінією. Величина, зворотня мінімальній вогнегасній масі або витраті, характеризує властивість одиниці маси порошку в умовах проведення експерименту. Називають її вогнегасною ефективністю порошків E . Таким чином, вогнегасна ефективність є зручним емпіричним параметром при оцінці ефекту

застосування різних типів вогнегасних порошків й інших засобів пожежогасіння в однакових умовах використання. Умови адитивності вогнегасних властивостей бінарних сумішей порошків записується у вигляді :

$$E_c = E_1 \cdot C_1 + E_2 \cdot C_2 , \quad (4.11)$$

де: E_1 і E_2 - вогнегасна ефективність початкових компонентів,
 C_1 і C_2 - відповідно, їх масова концентрація в суміші.

Якщо виразити результати експериментів у вигляді діаграми «вогнегасна ефективність – концентрація компонентів», то з виду кривої можна встановити характер підсумовування властивостей для тієї або іншої пари порошків. Позитивне відхилення експериментальної кривої від прямої, що сполучає точки значень вогнегасної ефективності чистих компонентів, свідчить про синергізм спільної їх дії, негативне – про антагонізм. У разі адитивного поєднання властивостей компонентів, визначивши ефективність кожного з них, по рівнянню (4.7) можна розрахувати вогнегасну ефективність будь-якої з суміші.

Для бінарних сумішей з порошків, властивості яких поєднуються неадитивно, міра відхилення від адитивності зручно оцінювати коефіцієнтом неадитивності K_n . Цей коефіцієнт є відношенням вогнегасної ефективності суміші, визначеної з експерименту, до ефективності тієї ж суміші, розрахованої за правилом адитивності :

$$K_n = \frac{E_{\text{э}}}{E_{\text{ад}}} . \quad (4.12)$$

Якщо виразити експериментальні результати вивчення такої суміші у вигляді діаграми «коефіцієнт неадитивності – концентрація компонентів», то можливо по положенню екстремуму на отриманій кривій визначити співвідношення компонентів, при якому відхилення від адитивності максимальне. Такі дані особливо важливі при розробці рецептур багатоконпонентних вогнегасних порошків.

В результаті аналізу лабораторних методів визначення вогнегасної здатності порошків розроблена лабораторна установка і методика з дослідження вогнегасної ефективності порошкових

інгібіторів або їх бінарних сумішей в умовах гасіння полум'я газоповітряного середовища зі змінною концентрацією кисню.

Проведені експериментальні дослідження вказують на наявність залежності вогнегасної здатності порошків від умов проведення експерименту. Вогнегасна здатність порошків знаходиться в лінійній залежності від швидкості виходу газоповітряної суміші і в поліномінальній залежності другого порядку від її концентрації. Тому проведення досліджень на розробленій установці вимагають суворого дотримання ідентичності проведення експериментів при оцінці вогнегасної ефективності порошків.

Для інтерпретації результатів експериментального визначення вогнегасної ефективності бінарних сумішей порошків необхідно використовувати методологію фізико-хімічного аналізу оцінки взаємодії речовин з діаграм "склад - властивість" системи, оскільки вони дають пояснення відповідних залежностей.

Для оцінки вогнегасної ефективності бінарних порошкових сумішей доцільно використати коефіцієнт неадитивності, який є відношенням вогнегасної ефективності цієї бінарної суміші, визначеної з експерименту, до вогнегасної ефективності цієї ж суміші, розрахованої за правилом адитивності. З діаграм «коефіцієнт неадитивності – концентрація компонентів» по положенню екстремуму на отриманій кривій визначається співвідношення компонентів, при якому максимально проявляються їх спільні неадитивні властивості (синергізм або антагонізм), що особливо важливо при розробці рецептур багатоконпонентних вогнегасних порошків.

4.4.Визначення ефективності порошкових вогнегасних речовин при гасінні газоповітряного полум'я з пониженим вмістом кисню

Як вже відзначалося, вогнегасні порошки, як один з найбільш сучасних, ефективних і універсальних засобів пожежогасіння, використовуються для ліквідації усіх груп, класів і видів пожеж.

Серед вогнегасних порошків загального призначення в зарубіжній і вітчизняній практиці пожежогасіння найбільш широке застосування знайшли порошки на основі карбонатів лужних металів, особливо бікарбонату натрію (порошок типу ПСБ-3), фосфорно-амонійних солей (порошки типу П-2АП, П-2АПМ, П-4АП) і порошки на основі хлоридів натрію і калію (порошки типу ПХ, ПХК).

Найбільш економічному і широкому їх впровадженню заважає низка невирішених питань. В першу чергу - недостатня вивченість механізму їх вогнегасної дії в реальних умовах пожеж, коли змінюється концентрація кисню в зоні горіння. У більшості випадків реальних пожеж в закритих приміщеннях концентрація кисню в зоні горіння знижується, що певним чином позитивно впливає на вогнегасну ефективність порошків. Тому метою даного експерименту є дослідження вогнегасної ефективності порошків, в умовах зменшення концентрації кисню в зоні горіння. З урахуванням попередньої апробації лабораторного устаткування і установки для проведення досліджень експеримент доцільно проводити в діапазоні співвідношення концентрацій азоту до кисню в області чисельних значень від 3,76 до 12. Величина 3,76 відповідає відношенню азоту до кисню в нормальних умовах. З наближенням співвідношення азоту до кисню до величини 12, концентрація кисню в зоні горіння зменшується до величин, при яких полум'я загасає.

Дослідження проводились на лабораторній установці, основні елементи якої та принцип роботи приведено на стор. 115, згідно з методикою приведеною на стор. 118.

Для горючого середовища використовувався побутовий пропан – бутановий газ при відповідних фіксованих співвідношеннях азоту до кисню, які подавалися з транспортних балонів і швидкість подачі (витрати) яких регулювали індивідуальними вентилями і заміряли відповідними ротаметрами.

Як об'єкти дослідження використовувалися вогнегасні порошки ПСБ-3, П-2АП і ПХ (хлоридний, на основі КС1). Якість

порошків задовольняє вимогам технічних умов і міждержавному стандарту : ГОСТ 26952-95 "Порошки вогнегасні. Загальні технічні вимоги і методи випробувань".

Характеристика порошків :

1. ПСБ-3. Відповідає технічним умовам.
Склад: 1. Бікарбонат натрію 87-90%
2. Нефеліновий концентрат 8-10%
3. Аеросил АМ 1-300 1,5-2,5%
Питома поверхня - 290 м² кг⁻¹.
2. П-2АП. Відповідає технічним умовам.
Склад: 1. Аммофос 85-87%
2. Каолино-шамотний порошок 10-12,5%
3. Аеросил АМ 1-300 1,5-2,5%
Питома поверхня - 440 м² кг⁻¹.
3. ПХ. Відповідає технічним умовам.
Склад: 1. Калійхлоридний порошок 90%
2. Нефеліновий концентрат 8-8,5%
3. Аеросил АМ 1-300 1,5-2,5%
Питома поверхня - 380 м² кг⁻¹.

Для отримання оптимальної достовірності результатів дослідження проводилися в 2 етапи.

На першому етапі визначався орієнтовний діапазон мінімальних вогнегасних мас порошків, здатних погасити полум'я, при заданому фіксованому співвідношенні азоту до кисню.

На другому етапі проводилися багаторазово дубльовані, уточнюючі дослідження з визначенням оптимальної мінімальної вогнегасної маси порошку, що стабільно гасить полум'я, за незмінних умов проведення експерименту.

Кожен дослід проводився після попереднього очищення і продування газового пальника, що виключає накопичення невитраченого при припиненні горіння порошкового пилу в лабораторному устаткуванні в результаті попереднього досліду.

Після визначення оптимального мінімальної вогнегасної маси порошку обчислювалося значення величини його вогнегасної ефективності (Е) в умовних одиницях на підставі раніше приведеної методики.

Умови (об'ємне відношення азоту до кисню) і результати проведених експериментів приведені в таблицях 4.3.-4.4.

На підставі статистичного аналізу результатів досліджень, проведеного з комп'ютерним програмним забезпеченням, встановлена наявність чітко вираженої лінійної залежності вогнегасної ефективності (E) порошоків від зміни концентрації кисню (співвідношення азоту до кисню N_2/O_2) в газоповітряному середовищі:

$$E = K_0 + K_1 \cdot \left(\frac{N_2}{O_2} \right) \quad (4.13),$$

де: K_0 і K_1 - відповідно, вільний член і кутовий коефіцієнт лінійної залежності. Для апроксимації лінійної залежності і її достовірної статистики досить чотирьох експериментальних точок для кожної прямої. Тому висновки по восьми точках представляються достатньо переконливими.

Таблиця 4.3 – Результати експериментів з визначення вогнегасної ефективності порошку ПСБ-3 при зниженні концентрації кисню в горючій суміші

№№ дослідів	Об'ємне співвідношення азоту до кисню	Мінімальна вогнегасна маса порошку (г)	Вогнегасна ефективність (ум.од.)
1	2	3	4
1.	3,76	0,00472	211,9 ± 0,9
2.	5	0,00385	259,7 ± 1,4
3.	6	0,00323	309,6 ± 1,9
4.	7	0,00294	340,1 ± 2,3
5.	8	0,00262	381,7 ± 2,9
6.	9,5	0,00236	423,7 ± 3,6
7.	11	0,00201	498 ± 5
8.	12	0,00183	546 ± 6

Таблиця 4.4 – Результати експериментів з визначення вогнегасної ефективності порошку П-2АП при зниженні концентрації кисню в горючій суміші

№№ дослідів	Об'ємне співвідношення азоту до кисню	Мінімальна вогнегасна маса порошку (г)	Вогнегасна ефективність (ум.од.)
1	2	3	4
1.	3,76	0,00293	341,3 ± 2,3
2.	5	0,00236	423,6 ± 3,6
3.	6	0,00190	526 ± 5
4.	7	0,00168	595 ± 7
5.	8	0,00147	680 ± 9
6.	9,5	0,00129	775 ± 12
7.	11	0,00108	926 ± 17
8.	12	0,0010	1000 ± 20

Таблиця 4.5 – Результати експериментів з визначення ефективності калійхлоридного порошку ПХ при зниженні концентрації кисню в горючій суміші

№№ дослідів	Об'ємне співвідношення азоту до кисню	Мінімальна вогнегасна маса порошку (г)	Вогнегасна ефективність (ум.од.)
1	2	3	4
1.	3,76	0,00231	432,9 ± 3,8
2.	4,5	0,00139	719 ± 10
3.	5	0,00108	926 ± 34
4.	5,5	0,00072	1389 ± 39
5.	6	0,00047	2128 ± 89
6.	7	0,00040	2500 ± 122
7.	8	менее 0,0003	> 3400
8.	9,5	менее 0,0003	> 3400

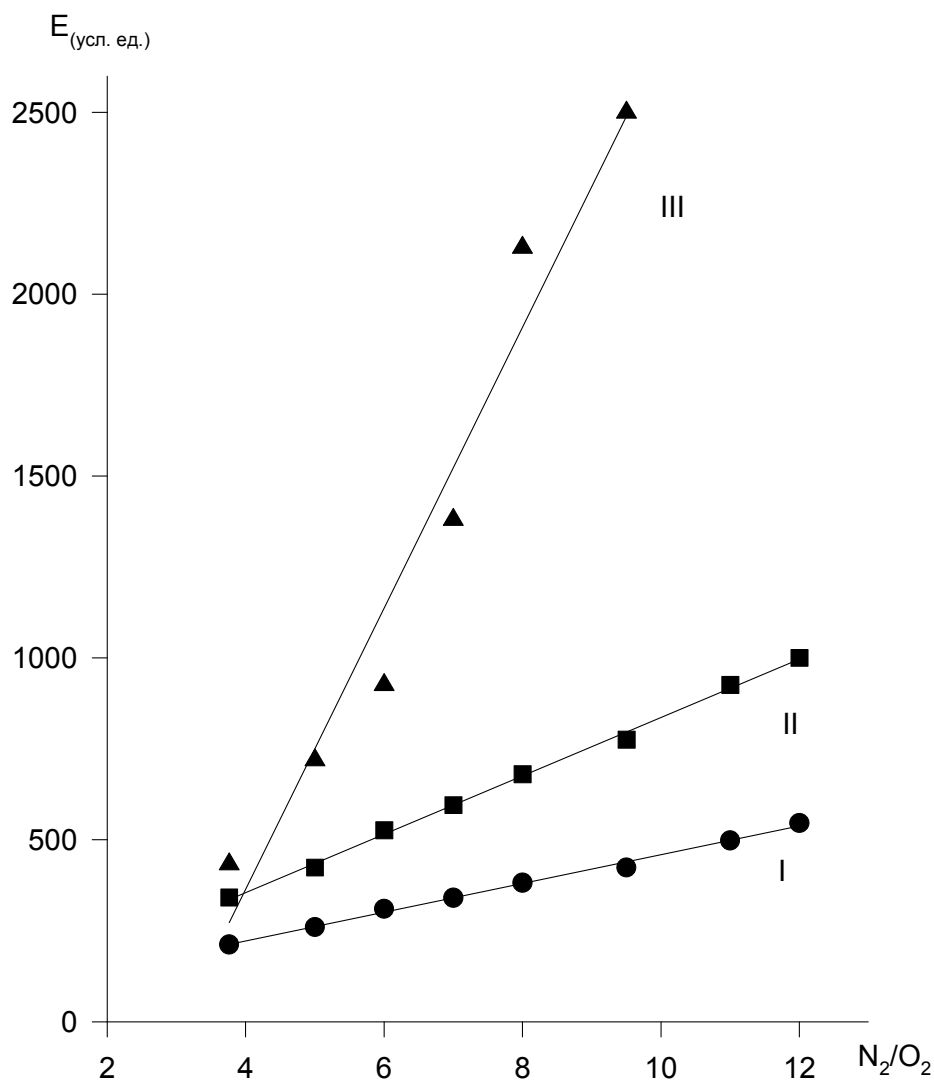


Рис. 4.6 – Залежність вогнегасної ефективності порошків від об'ємного співвідношення азоту до кисню в горючій газоповітряній суміші:

I – для ПСБ – 3; II – для П- 2АП; III- для ПХ.

Збільшення кількості азоту, що вводиться в горючу суміш, приводить до об'ємного зменшення концентрації кисню і, як наслідок, до збагачення горючої суміші горючим газом. З графіків на рис. 3.1 видно явне збільшення ефективності усіх досліджуваних порошків при зниженні концентрації кисню в горючій газоповітряній суміші. Таким чином, вогнегасна ефективність досліджених порошків розташовується в ряд:



Особливо значне підвищення ефективності спостерігається для порошку на основі хлориду калію. Відомо [98, 138, 139], що в дуже збагаченому горючим газом вуглеводневому полум'ї подрібнення молекул протікає при обмеженій кількості кисню. Тому в передполум'яній зоні може накопичуватися велика кількість вуглеводневих радикалів, що проявляється у вигляді накопичення CH_2O ; CH_4 ; C_2H_4 ; C_2H_2 і H_2 . Ці частки перетинають зону випромінювання, розширюючи і охолоджуючи її. Перетворення палива може тривати і в зоні випромінювання. Швидкість горіння такого полум'я, в порівнянні з максимальною, внаслідок цього значно зменшується. Отже, структура фронту полум'я і його склад змінюються, що чітко видно з послідовно знятих знімків динаміки припинення горіння досліджуваного полум'я за допомогою цифрової відеокамери Panasonic (модель AG - EZ 35 в системі PAL), фіксуючої 25 кадрів в секунду.

У зону випромінювання проникають частинки палива і вуглеводневі радикали, за рахунок цього в ній зменшується концентрація атомів Н і радикалів OH^\cdot , тому послаблюється дифузійний потік водню у свіжу суміш. Отже, проходить процес автоінгібування, і значною мірою цей процес зростає від збідненого до збагаченого вуглеводнями полум'я, і в цьому випадку ланцюгова реакція горіння ефективно гальмується вуглеводневими залишками. В результаті цього різко зменшується концентрація радикалів, відповідальних за розвиток радикального процесу горіння. Оскільки вогнегасні порошки є хімічними інгібіторами полум'я, а концентрація радикалів, відповідальних за розвиток процесу горіння, зменшується, це означає, що витрати хімічних інгібіторів при збагаченій вуглеводнями суміші, (при зменшенні кількості кисню або збільшенні відношення кількості азоту до кисню), повинно зменшуватися. В таких умовах мінімальна маса вогнегасних порошоків зменшується, а його ефективність підвищується.

Значне підвищення ефективності вогнегасних порошоків на основі хлориду калію при інгібуванні збагачених вуглеводнями газоповітряних сумішей, мабуть можна пояснити за рахунок утворення з однієї молекули хлориду калію двох активних радикалів, які вступають в реакцію з радикалами, відповідальними за розвиток процесу горіння, а їх концентрація знижується, а це приводить до значного зменшення витрат порошку і підвищення його ефективності.

Зменшення витрат вогнегасних порошоків або підвищення ефективності цих інгібіторів у фронті полум'я, ймовірно, не обмежується лише розглянутими чинниками. Інший аспект інгібувального ефекту полягає в одночасній дії інгібіторів і підвищеного вмісту азоту на тепловий баланс у фронті полум'я і відтоку тепла з фронту полум'я в його холодну частину. Мабуть, ці факти і дозволяють пояснити підвищення ефективності вогнегасних порошоків при зменшенні вмісту кисню в процесі горіння пропан-бутанової суміші.

Таким чином, проведені дослідження підтвердили припущення про збільшення ефективності вогнегасних порошоків при зниженні концентрації кисню в газоповітряному середовищі. Для досягнення максимальної економічно вигідної ефективності вогнегасних порошоків в практиці порошкового пожежогасіння можливе їх спільне або комбіноване використання з пристроями або засобами, що знижують вміст кисню в газоповітряному середовищі приміщень. В Українському науково-дослідному інституті волокон (м. Київ) розроблена нова технологія і устаткування для розділення повітря полімерним мембранам у формі порожнистих волокон, селективно проникних для кисню. На вході установки подається стисле повітря, на виході з каналів утворюється газовий потік, збагачений азотом. Регулюючи витрату повітря, через канали волокон отримують газову суміш із заданим вмістом азоту і кисню. Як показали дослідження авторів [142, 143], після використання аерозольутворених складів навіть в збагачених киснем об'ємах різко знижується концентрація кисню в газоповітряному середовищі, що також може ефективно використовуватися в практиці комбінованого порошкового та аерозольного пожежогасіння.

4.5 Визначення ефективності порошкових вогнегасних речовин при гасінні газоповітряного полум'я з підвищеним вмістом кисню

Науково-технічний прогрес потребує ширшого застосування різного роду обладнання та пристроїв, основним елементом яких є приміщення (відсіки, камери) з атмосферою, збагаченою киснем. До даного технічного устаткування відносяться медичні барокамери, декомпресивні камери, підводні човни, космічні літальні апарати, глибоководні водолазні комплекси, тренажери військової і цивільної авіації, стенди для випробувань ракетних і авіаційних двигунів і т.і.

Вміст кисню в даному технічному устаткуванні може змінюватися в широких межах від (21 до 40%), а тиск сягає від 1,0 до 3,0 МПа. Як правило, штучна атмосфера в даному обладнанні створюється відповідним співвідношенням азоту до кисню.

Висока пожежна небезпека в такому устаткуванні обумовлюється великою кількістю потенційних джерел запалювання (електроприлади, електроустаткування, електричні провідники і так далі). В таких умовах швидкість поширення полум'я значно зростає, що вимагає жорстких заходів до швидкості і надійності застосованих засобів протипожежного захисту та гасіння пожежі.

Недостатня вивченість механізму хімічного інгібування полум'я в цих конкретних умовах, що можуть виникнути при пожежі, не дозволяє раціонально застосувати конкретні засоби пожежогасіння, у тому числі і вогнегасні порошки.

Дослідження вогнегасних властивостей порошків, що промислово випускаються, при збільшенні концентрації кисню в горючій пропан-бутановій суміші проводилося на лабораторній установці пальникового типу.

В експериментах використовувалися порошки. ПСБ-3, П-2АП і калій хлоридний типу ПХ.

Підготовка, проведення і обробка результатів експериментів проводилася в повній аналогії з дослідженнями, проведеними в підрозділі 4.4., але тільки в умовах горіння газоповітряної суміші з фіксованим підвищеним вмістом кисню.

Експерименти проводилися при об'ємному відношенні азоту до кисню в горючій пропан-бутановій суміші в діапазоні від 3,76

до 2,2. Подальше збільшення концентрації кисню в газоповітряній суміші в цих умовах проведення експерименту практично не можливо і небезпечно можливістю зворотного удару полум'я, яке може миттєво поширитись у бік горючої суміші та лабораторного устаткування. Це може відбутися тому, що зі збільшенням концентрації кисню значною мірою зростає нормальна швидкість горіння (U_H) газоповітряної суміші. При досягненні співвідношення азоту до кисню в межах чисельних значень в рівняннях 2 і менше, коли об'ємна концентрація кисню в газоповітряній суміші досягає 40 і більше відсотків, нормальна швидкість горіння суміші досягає максимального значення і може перевищувати швидкість її надходження до пальника, тобто не забезпечуються умови безпеки:

$$U_H < U_{сн}$$

Якщо збільшити швидкість надходження горючої суміші ($U_{сн}$) до пальника, то виникає турбулізація полум'я і горіння переходить з ламінарного в турбулентний режим і не витримується ідентичність умов проведення досліджень.

Умови (об'ємне відношення азоту до кисню) і результати проведених експериментів приведені в таблицях:

- для порошку ПСБ-3 в таблиці 4.6;
- для порошку П-2АП в таблиці 4.7;
- для калій хлоридного порошку ПХ в таблиці 4.8.

Статистичний аналіз результатів досліджень, проведений з комп'ютерним програмним забезпеченням, вказує на наявність поліноміальної залежності вогнегасної ефективності (E) порошоків від зміни співвідношення азоту до кисню (N_2/O_2) при відповідному збільшенні концентрації кисню в газоповітряному середовищі:

$$E = a_0 + a_1 \cdot \left(\frac{N_2}{O_2} \right) + \dots + a_n \cdot \left(\frac{N_2}{O_2} \right)^n \quad (4.14)$$

де: $a_0; a_1 \dots a_n$ - коефіцієнти поліноміальної залежності, а n - степінь полінома, яка для встановленої залежності дорівнює 3. Таким чином, в загальному вигляді маємо чотирьохфакторну модель, де основними чинниками є коефіцієнти $a_0; a_1 a_2$ і a_3 . Оскільки число

чинників $n = 4$, то необхідно провести $N = 2^4 = 16$ експериментів для визначення коефіцієнтів рівняння регресії

$$\hat{y} = \hat{\alpha}_0 x_0 + \hat{\alpha}_1 x_1 + \hat{\alpha}_2 x_2 + \hat{\alpha}_3 x_3.$$

Для умов, коли $n = 3$ (квадратна залежність) число експериментів рівняється $N = 2^3 = 8$, а для лінійної залежності ($n = 2$) – повинно бути не менше чотирьох експериментів. Таким чином, враховано, що кожен чинник варіюється на двох рівнях - від мінімального до максимального значення. В області співвідношень концентрацій N_2 / O_2 від 3,76 до 3,32 в межах можливих помилок вимірів вогнегасна ефективність усіх досліджених порошоків практично не міняється. При підвищенні концентрації кисню залежність вогнегасної ефективності апроксимується кубічною залежністю і для її статистичної достовірності, отриманих результатів необхідно визначити шістнадцять експериментальних точок для кожної кривої.

Із графіків на рис. 4.7 встановлено, що для різних за фізико-хімічними властивостями порошоків зміна їх вогнегасної ефективності (E) в ході зміни одного співвідношення азоту до кисню до іншого відбувається погоджено і синхронно. Така синхронність і відсутність вираженої специфіки в дії вогнегасних порошоків при гасінні пропан-бутанового полум'я при різній концентрації кисню і азоту (див. мал. 4.6 і мал. 4.7) дозволяють зробити припущення, що хімічний склад порошку майже не грає вирішальній ролі у формуванні вогнегасної здатності порошку і основний механізм хімічних реакцій при гасінні полум'я різними порошками однаковий. Різниця у дії різних вогнегасних порошоків є лише в різних величинах їх лінійної вогнегасної маси. У даному випадку при усіх вивчених співвідношеннях азоту до кисню склад на основі KCl найбільш ефективний.

Аналогічне явище такої синхронності також спостерігалось при дослідженні зміни вогнегасних концентрацій порошоків на основі $NaHCO_3$, KCl і K_2CO_3 для гасіння полум'я гомологів та ізомерів спиртів, а також інших горючих речовин. Зіставляючи вогнегасну ефективність порошкових складів на різній хімічній основі, вони визначили, що, незалежно від природи горючої речовини, при переході від однієї хімічної структури порошку до іншої їх вогнегасна концентрація, як і для ізомерів спиртів, змінюється узгоджено. Це

дозволяє, стверджувати про подібну аналогію для порошкових сумішей, що мають однакову хімічну основу, але відрізняються тільки різними поліпшеними фізичними властивостями.

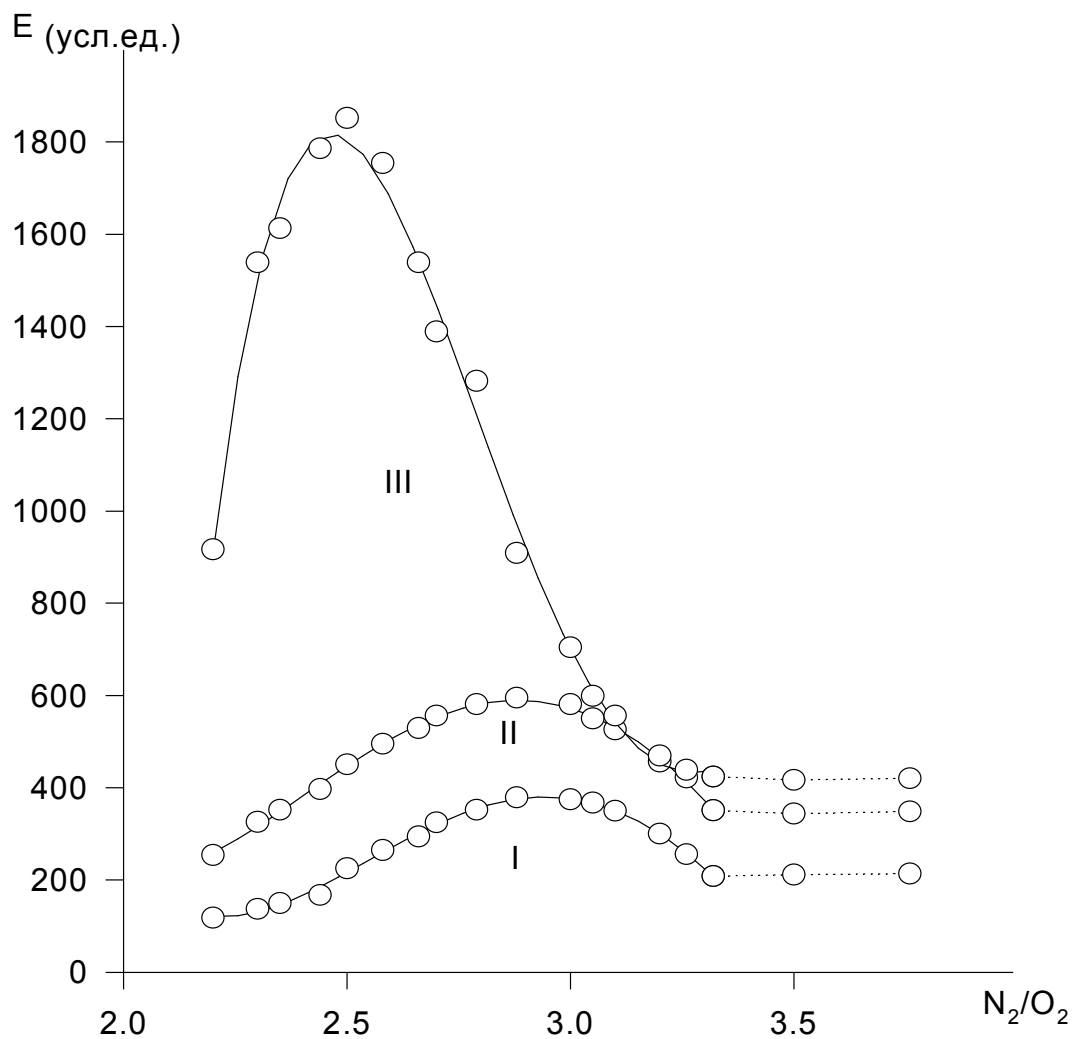


Рис.3.2. Зависимость огнетушачей эффективности ОП при повышенном содержании кислорода в горючей смеси: I - ПСБ-3, II - П-2АП, III - ПХ.

Рисунок 4.7 – Залежність вогнегасної ефективності вогнегасних порошків при збільшеній концентрації кисню в горючій суміші: I – для ПСБ; II - для 2АП; III – для ПХ.

Таблиця 4.6 – Результати експериментів з визначення ефективності порошку ПСБ-3 при збільшенні концентрації кисню в горючій суміші

№№ дослідів	Об'ємне спів- відношення азоту до кисню	Мінімальна вогнегасна маса порошку (г)	Вогнегасна ефективність (ум.од.)
1	2	3	4
1.	3,76	0,00468	213,7 ± 0,9
2.	3,50	0,00473	211,4 ± 0,9
3.	3,32	0,00480	208,3 ± 0,9
4.	3,26	0,00391	255,8 ± 1,3
5.	3,20	0,00333	300,3 ± 1,8
6.	3,10	0,00286	349,7 ± 2,4
7.	3,05	0,00272	367,6 ± 2,7
8.	3,0	0,00267	374,5 ± 2,8
9.	2,88	0,00264	378,8 ± 2,9
10.	2,79	0,00284	352,1 ± 2,5
11.	2,70	0,0308	324,7 ± 2,1
12.	2,66	0,00340	294,1 ± 1,7
13.	2,58	0,00378	264,6 ± 1,4
14.	2,50	0,00444	225,2 ± 1,0
15.	2,44	0,00598	167,2 ± 0,6
16.	2,35	0,00668	149,7 ± 0,4
17.	2,3	0,00730	137,0 ± 0,4
18.	2,2	0,00847	118,1 ± 0,3

Таблиця 4.7 – Результати експериментів з визначення ефективності порошку П-2АП при збільшенні концентрації кисню в горючій суміші

№№ дослідів	Об'ємне спів-відношення азоту до кисню	Мінімальна вогнегасна маса порошку (г)	Вогнегасна ефективність (ум.од.)
1	2	3	4
1.	3,76	0,00287	348,4 ± 2,4
2.	3,50	0,00291	343,6 ± 2,4
3.	3,32	0,00285	350,9 ± 2,5
4.	3,26	0,00237	421,9 ± 3,5
5.	3,20	0,00219	456,6 ± 4,2
6.	3,10	0,00190	526 ± 5
7.	3,05	0,00182	550 ± 6
8.	3,0	0,00172	581 ± 7
9.	2,88	0,00168	595 ± 7
10.	2,79	0,00172	581 ± 7
11.	2,70	0,00180	556 ± 6
12.	2,66	0,00189	529 ± 6
13.	2,58	0,00202	495,0 ± 4.9
14.	2,50	0,00222	450,5 ± 4.0
15.	2,44	0,00252	396,8 ± 3.2
16.	2,35	0,00284	352,1 ± 2.5
17.	2,3	0,00307	325,7 ± 2.1
18.	2,2	0,00394	253,81 ± 1.3

Таблиця 4.8 – Результати експериментів з визначення ефективності калійхлоридного порошку при збільшенні концентрації кисню в горючій суміші

№№ дослідів	Об'ємне спів-відношення азоту до кисню	Мінімальна вогнегасна маса порошку (г)	Вогнегасна ефективність (ум.од.)
1	2	3	4
1.	3,76	0,00238	420,2 ± 3,5
2.	3,50	0,00240	416,7 ± 3,5
3.	3,32	0,00236	423,7 ± 3,5
4.	3,26	0,00228	438,6 ± 3,8
5.	3,20	0,00213	469,5 ± 4,4
6.	3,10	0,00180	556 ± 6
7.	3,05	0,00167	599 ± 7
8.	3,0	0,00142	704 ± 10
9.	2,88	0,00110	909 ± 16
10.	2,79	0,00078	1282 ± 32
11.	2,70	0,00072	1389 ± 38
12.	2,66	0,00065	1539 ± 47
13.	2,58	0,00057	1754 ± 60
14.	2,50	0,00054	1852 ± 67
15.	2,44	0,00056	1786 ± 63
16.	2,35	0,00062	1613 ± 51
17.	2,3	0,00065	1539 ± 47
18.	2,2	0,00109	917 ± 17

Для з'ясування явища синхронності і уточнення можливих механізмів дії порошкових складів на полум'я були проведені

додаткові спеціальні дослідження. В якості горючих речовин використовувались ізомери пропилового і бутилового спиртів, а гасіння їх полум'я проводили як порошками на основі NaHCO_3 , KCl і K_2CO_3 , так і негорючими газами, такими, як CO_2 , N_2 , Ar . Мінімальні вогнегасні концентрації негорючих газів CO_2 , N_2 , а також аргону змінюються при переході від одного ізомеру до іншого так само, як і вогнегасні концентрації досліджених порошків. Аналогічну вогнегасну дію також мають хладони. Факт однотипності вогнегасної дії хладонів, негорючих газів і порошків як інгібіторів дифузійного полум'я горючих рідин досить несподіваний. Тому, щоб виключити методичні експериментальні помилки, досліди з гасіння полум'я цих речовин відтворювали за різними методиками. І за таких умов спостерігали раніше виявлені закономірності.

Вищенаведені, а також наші дослідження (див. рис. 4.6 і рис. 4.7) показують, що схожість вогнегасної дії різних засобів гасіння для різних горючих речовин зовні проявляється так, ніби гасіння проводиться одним і тим же вогнегасним складом, але з різною вогнегасною ефективністю. Таке схожість досить складно пояснити з позиції хімічного інгібування. Дійсно, зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга, а також зі зміною хімічної будови молекули горючої речовини при їх горінні повинні збільшуватися як число, так і хімічна будова проміжних новоутворених радикальних продуктів в полум'ї.

Маючи різну реакційну здатність і взаємодіючи у кожному конкретному випадку з різним за хімічним складом інгібувальними речовинами (чи продуктами їх розпаду), вони повинні були б привести до різних напрямів хімічних реакцій. В таких умовах перехід від однієї вогнегасної речовини до іншої при гасінні одного і того ж набору горючих речовин привів би до безладної зміни її вогнегасної ефективності, що не спостерігається при проведенні відповідних досліджень. Навпаки, наявність одного або декількох домінуючих, головних чинників пояснила б появу синхронності у дії різних вогнегасних засобів. Таким чинником могло б стати припущення про наявність єдиних по хімічній будові (в усіх досліджених випадках) проміжних радикальних продуктів або малої їх кількості, які вносять максимальний домінуючий внесок у розвиток процесу горіння абсолютно різних за хімічною будовою речовин. Наприклад, таким проміжним продуктом міг би бути

радикал водню або радикал гідроксилу або продукти їх взаємодії з киснем. Перетворення саме цих проміжних продуктів повинні лімітувати увесь процес інгібування полум'я. В досліджених нами умовах, як видно із рис. 3.3, мабуть, в областях, які відповідають відношенню азоту до кисню в газоповітряних сумішах від 3,76 до 3,32, від 3,32 до 2,88 і від 2,88 до 2,44, створюється нові рівноцінні концентрації радикалів водню, гідроксилу або інших елементарних продуктів взаємодії з киснем. А інгібування процесу горіння залежить як від концентрації цих радикалів, так і від хімічної природи інгібітору або продуктів його термічного розкладання і їх здатності реагувати з вільними радикалами. Збільшення концентрації активних радикалів, відповідальних за розвиток процесу горіння, приводить до того, що витрати інгібітора збільшуються при одних і тих же умовах, а виходить, зменшується його ефективність.

Зменшення концентрації цих радикалів за рахунок збільшення концентрації кисню, який вступає в реакцію з цими та іншими радикалами, приводить до зменшення їх концентрації, а значить, і до менших витрат інгібітора і підвищення його ефективності, що чітко видно на всіх досліджуваних вогнегасних порошках. Збільшення концентрації кисню, тобто зменшення відношення азоту до кисню від 3,76 до 2,88 для порошоків ПСБ-3 і П-2АП, а для порошку ПХ - від 3,76 до 2,44 в газоповітряній суміші, очевидно, приводить до зменшення концентрації радикалів, найбільш відповідальних за розвиток процесу горіння, а це означає підвищення вогнегасної ефективності досліджуваних порошоків, що чітко видно на рис. 4.8.

Подальше збільшення концентрації кисню, а відповідно і зменшення відношення азоту до кисню в горючій суміші приводить до накопичення кисневмісних радикалів (типу перекисів) і вони стають відповідальними за розвиток процесу горіння. Для їх зменшення необхідно більше інгібітору, а значить, витрати його збільшуються і його вогнегасна ефективність різко знижується. Ця закономірність чітко прослідковується з графіків на рис. 4.7 в області чисельних значень відношення азоту до кисню менше 2,88 - для порошоків ПСБ-3 та П-2АП і менше 2,44 – для порошку ПХ.

Таким чином, проведені експерименти показують, що досліджені порошки можуть ефективно використовуватися для

пожежогасіння в середовищах, збагачених киснем, при його об'ємній концентрації до 30-35%, тобто при об'ємному співвідношенні азоту до кисню від 3,76 до 2,25. Також необхідно відзначити, що порошок на калійхлоридній основі ПХ є найбільш ефективним для припинення горіння в киснезбагаченому середовищі, що повною мірою узгоджується з висновками авторів, які досліджували аерозольутворюючі засоби на калійхлоридній основі в аналогічних умовах.

4.6. Визначення ефективності бінарних порошкових вогнегасних речовин при гасінні газоповітряного полум'я з перемінним вмістом кисню

Результати проведених експериментів з дослідження вогнегасної ефективності порошків, що серійно випускаються і найбільш застосовуються для пожежогасіння (вогнегасні порошки: ПСБ-3, П-2АП і ПХ при гасінні газоповітряного полум'я зі змінним вмістом кисню) показують, що ефективність вогнегасних порошків значною мірою залежить від концентрації кисню в зоні горіння.

З об'єднаних графіків, приведених на рис. 4.8, чітко видно синхронність зміни вогнегасної ефективності усіх досліджених вогнегасних порошків при зміні концентрації кисню в горючому газоповітряному середовищі в діапазоні проведених досліджень при об'ємному співвідношенні азоту до кисню від 12 до 2,2 чисельних значень. З графіків рис. 4.6 і 4.8 чітко видно і підтверджуються припущення, що усі досліджені вогнегасні порошки стають ефективнішими в горючих середовищах при зниженні концентрації кисню (діапазон зміни співвідношення азоту до кисню від 3,76 до 12).

Заслуговує на особливу увагу синхронність зміни вогнегасної ефективності порошків в газоповітряних середовищах з підвищеним вмістом кисню (рис. 4.7 і 4.8). Як видно з графіків, порошки ПСБ-3 і П-2АП можуть ефективно використовуватися для пожежогасіння в збагачених киснем середовищах у вузькому діапазоні концентрацій (при співвідношенні азоту до кисню від 3,76 до 2,44 чисельних значень, а порошок на калійхлоридній основі ПХ – в більш ширшому діапазоні концентрацій).

Максимальна вогнегасна ефективність в кисневмісних середовищах порошків ПСБ-3 і П-2АП знаходиться при

співвідношенні азоту до кисню в області 2,88 чисельних значень, тобто при концентрації кисню в газоповітряному середовищі в межах до 25,5-26%. Для порошку на калійхлоридній основі ПХ максимальна вогнегасна ефективність в аналогічних умовах досягається при співвідношенні азоту до кисню в області 2,44 чисельних значень, тобто при концентрації кисню в газоповітряному середовищі в межах 25,5-29%.

Необхідно також відмітити, що вогнегасна ефективність порошків ПСБ-3 і П-2АП в діапазоні співвідношень азоту до кисню в газоповітряному середовищі від 3,76 до 2,88 збільшується в 1,5-1,8 разу, а для порошку ПХ в діапазоні співвідношень азоту до кисню від 3,76 до 2,44, відповідно, зростає в 4,5- 4,7 разу. Не можна не виділити той факт, що після досягнення максимальної вогнегасної ефективності усіх досліджених порошків відбувається різке її зниження при подальшому збільшенні концентрації кисню. Так, порошки ПСБ-3 і П-2АП втрачають свою первинну вогнегасну ефективність після досягнення співвідношенні азоту до кисню в області чисельних значень, рівних 2,44, а порошок на калійхлоридній основі за цих умов досягає своєї максимальної ефективності (див. рис. 3.3 і 3.4), і при подальшому збільшенні концентрації кисню і газоповітряної суміші вогнегасна ефективність порошку ПХ різко знижується і ймовірно може досягти мінімальних величин в області значень співвідношення азоту до кисню, чисельно рівною 2-2,2.

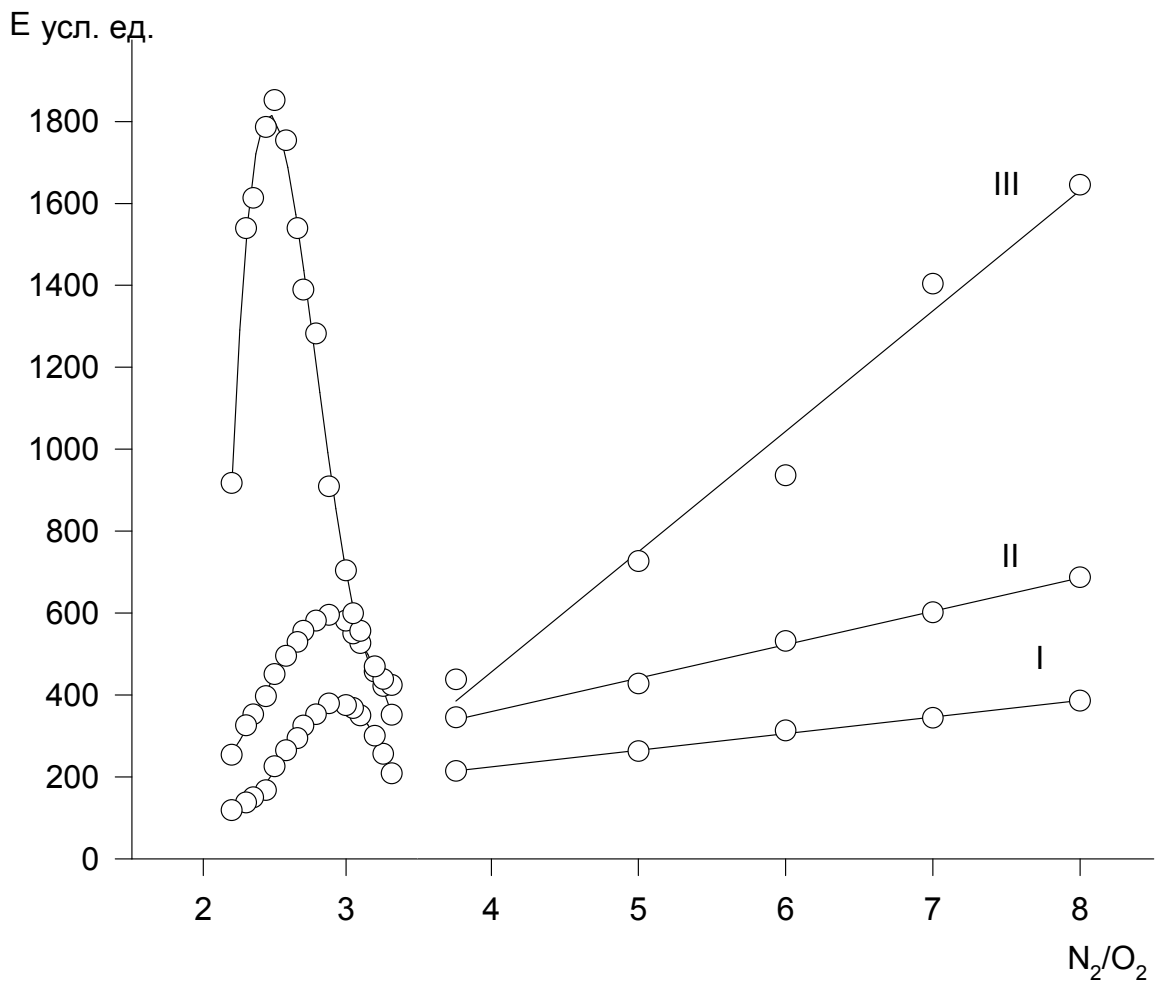


Рисунок 4.8 – Залежність вогнегасної ефективності вогнегасних порошоків від об'ємного співвідношення азоту до кисню в горючому газоповітряному середовищі:
 І – ПСБ-3; ІІ – П-2АП; ІІІ – ПХ.

На основі вищенаведеного аналізу результатів досліджень динаміки зміни вогнегасної ефективності вогнегасних порошоків: ПСБ-3, П-2АП і ПХ залежно від зміни концентрації кисню в повітряному середовищі і враховуючи досвід авторів, які досліджували бінарні порошоківі суміші, але за нормальних умов при $N_2/O_2 = 3,76$, прийнято рішення досліджувати бінарні порошоківі суміші в діапазоні зміни співвідношення азоту до кисню в області значень від 12 до 2,44 з метою виявлення неаддитивних

ефектів (антагонізм або синергізм) при їх спільному введенні на гасіння полум'я.

Відомо, що як хімічна структура, так і концентрація вільних радикалів в полум'ї залежать від вмісту кисню в горючій суміші. Рівнозначна концентрація водень- і кисневмісних радикалів, як найбільш відповідальних за розвиток процесів горіння у збіднених і збагачених киснем газоповітряних сумішах, різна. У збіднених вуглеводнями газоповітряних сумішах концентрація атомів кисню і радикалів $\text{OH}\cdot$ і $\text{HO}_2\cdot$ більше, ніж у збагачених, і перевищує концентрацію водню, тобто в порівнянні з "багатими" вуглеводнями сумішами, їх концентрація зростає приблизно в 100 разів. В деяких роботах показано, що зменшення концентрації кисню в горючій суміші приводить до збільшення вогнегасної ефективності таких вогнегасних порошків, як ПСБ-3, П-2АП і хлоридного ПХ на основі KCl . Найбільш ефективним виявився порошок на основі хлориду калію.

Із багаточисленних досліджень добре відомо, що величина інгібуючого впливу вогнегасних порошків на процеси, що протікають в полум'ї, значною мірою визначається хімічною природою основи порошку. Відомо, що вогнегасні порошки інгібують полум'я як по гомогенному, так і гетерогенному механізму. Гомогенний механізм інгібування полум'я хлористим калієм передбачає його термічну дисоціацію з виділенням радикалів хлору і калію. Радикали хлору, що утворюються, можуть не лише взаємодіяти з радикалами, найбільш відповідальними за розвиток радикального ланцюга при горінні, але і каталізувати процес подріблення вуглеводневого палива, що приводить до збільшення швидкості процесу горіння.

Тому найбільш ефективними інгібіторами для полум'я при горінні вуглеводнів слід визнати бінарні змішані інгібітори з синергетичним ефектом, і другий компонент або продукти його розкладу повинні реагувати в першу чергу з молекулярним галогеном, щоб елімінувати каталітичну дію останнього на процеси крекінгу вуглеводневого палива.

Вивченню зміни вогнегасних властивостей змішаних, бінарних вогнегасних порошків залежності від вмісту складових їх компонентів і вмісту кисню в горючій газоповітряній суміші розглянуто в даному підрозділі.

Вивчення ефективності бінарних вогнегасних порошків проводилося на установці, описаній раніше. Зміна концентрації кисню в горючій газоповітряній суміші досягалась зміною подачі кисню і азоту в зону горіння, тобто збільшенням об'ємного співвідношення азоту до кисню в межах від 2,44 до 12. Для дослідження використовувалися наступні бінарні порошкові суміші:

- компонент А - ПХ і ПСБ-3 - компонент В;
- компонент А - ПХ і П-2АП - компонент В;
- компонент А - ПСБ-3 і П-2АП - компонент В.

З вищевказаних порошків однакової дисперсності готувалися бінарні суміші з різним змістом компонентів від 0% до 100% за схемою, приведеною в таблиці 3.7.

Окремі компоненти зважували з точністю до 0,0001 г на аналітичних вагах ВЛА- 200-М. Загальна вага окремих зразків бінарних сумішей складала 3 г. З метою запобігання зміни дисперсного складу, що значною мірою впливає на вогнегасні властивості, зразки готувалися шляхом змішування і тривалого струшування в закритій посудині.

Таблиця 4.9

№№ сумішей	Компонент А		Компонент В	
	г	%%	г	%%
1	3	100	0	0
2	2,7	90	0,3	10
3	2,4	80	0,6	20
4	1,8	60	1,2	40
5	1,5	50	1,5	50
6	1,2	40	1,8	60
7	0,6	20	2,4	80
8	0,3	10	2,7	90
9	0	0	3,0	100

Дослідження проводилися при різних концентраціях кисню в зоні горіння, тобто при різному об'ємному співвідношенні кількості азоту, до кисню. Для дослідження вибрані наступні фіксовані об'ємні співвідношення азоту до кисню: 2,44; 2,88; 3,32; 3,76; 4; 6; 9; 12. Статистичний аналіз результатів експериментальних досліджень, проведений з комп'ютерним програмним забезпеченням, також вказує на наявність поліноміальної залежності вогнегасної ефективності (Е) бінарних порошкових сумішей від їх конкретного складу із окремих компонентів і концентрації кисню в горючій газоповітряній суміші. За результатами досліджень будувалися діаграми «склад суміші – властивість» (рис. 4.9), на прямій абсцис відображена доля в % компоненту А і компоненту В в порошковій суміші, а на прямій ординат – вогнегасна ефективність (Е) окремих компонентів і їх фіксованих порошкових сумішей.

Відомо, що вогнегасна ефективність окремих компонентів суміші прямо пропорційна їх процентній долі в досліджуваній суміші. При використанні бінарної суміші із різних порошків, якщо витримується адитивність вогнегасних властивостей компонентів, залежність вогнегасної ефективності суміші від її складу теоретично виразиться адитивною прямою А-А (рис. 4.9). Залежність вогнегасної ефективності сумішей від вмісту окремих компонентів, отримана в результаті експерименту, виразиться кривою А-А (позначеною на діаграмі переривчастою лінією). Положення цієї кривої може змінюватися, і вона може бути над або під адитивною прямою А-А. Для дослідження вогнегасних характеристик від положення цієї кривої введений коефіцієнт неадитивності (K_n), який є відношенням мінімальної вогнегасної ефективності порошкової суміші, визначеної експериментально (величина ВС), до теоретичної вогнегасної ефективності порошкової суміші такого ж складу, розрахованої за правилом адитивності (величина ВД). Тому, $K_n = BC/BD$.

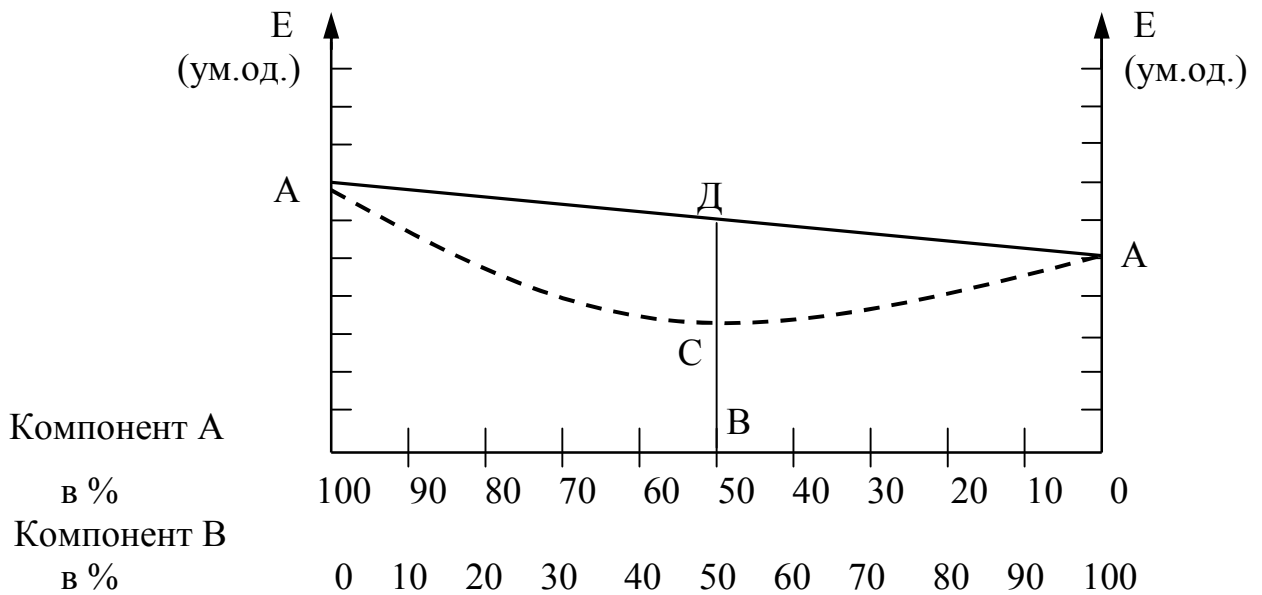


Рисунок 4.9 – Діаграма “склад суміші – властивість”.

Коефіцієнт неаддитивності може мати три діапазони значень : менше одиниці, рівне одиниці і більше одиниці. При $K_H < 1$ спостерігається явище антагонізму, при $K_H = 1$ явище аддитивності, тобто експериментально визначена вогнегасна ефективність порошкової суміші рівнозначна ефективності окремих компонентів, а при $K_H > 1$ спостерігається явище синергізму (покращення вогнегасної ефективності) бінарної порошкової суміші відносно окремих компонентів).

Для визначення коефіцієнта неаддитивності K_H використовувалася наступна методика.

Для кожного значення $x = \frac{N_2}{O_2}$ визначалася різниця між

$$E_э = E_э(x) \text{ и } E_T = E_T(x), \text{ тобто } \Delta E(x) = E_э(x) - E_m(x) , \quad (4.15)$$

де $E_э(x)$, $E_T(x)$ - вогнегасна ефективність суміші, відповідно, експериментальна і теоретична. У загальному випадку має місце:

$$E_э(x) = a_0 + a_1x + a_1x^2 + \dots + a_nx^n ,$$

$$E_T(x) = b_0 + b_1x ,$$

тоді значення (4.15) можна записати наступним чином:

$$\Delta E(x) = a_0 - b_0 + (a_1 - b_1)x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n = a_{0*} + a_{1*}x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n, \quad (4.16)$$

де $a_{0*} = a_0 - b_0$; $a_{1*} = a_1 - b_1$.

Тоді, відповідно до визначення, коефіцієнт неадитивності визначається виразом:

$$K_H = \frac{E_\vartheta(x_{extr})}{E_m(x_{extr})}, \quad (4.17)$$

де x_{extr} :

$$\left. \frac{d\Delta E(x)}{dx} \right|_{x=x_{extr}} = a_{1*} + 2a_2 x_{extr} + \dots + na_n x_{extr}^{(n-1)} = 0. \quad (4.18)$$

Для окремого випадку, що найчастіше зустрічається на практиці, $n = 2$. Тоді рівняння (4.18) спрощується і має вигляд:

$$a_{1*} + 2a_2 x_{extr} = 0,$$

звідки маємо:

$$x_{extr} = -\frac{a_{1*}}{2a_2} = -\frac{a_1 - b_1}{2a_2}. \quad (4.19)$$

Тоді значення коефіцієнта K_H можна записати таким чином:

$$\begin{aligned} K_H &= \frac{a_0 + a_1 x_{extr} + a_2 x_{extr}^2}{b_0 + b_1 x_{extr}} = \\ &= \frac{4a_2 a_0 - 2a_1(a_1 - b_1) + (a_1 - b_1)^2}{2(2a_2 b_0 + b_1(a_1 - b_1))}. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Слід зазначити, що корінь рівняння (4.18), тобто x_{extr} , має сенс відсоткового вмісту компоненту в суміші, що видно з мал. 3.5. Рішення рівняння (4.18) показало, що величина x_{extr} лежить в середині інтервалу (46,1 : 54,6)%, причому

$$x_{extr}^0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{extri} \cong 50\% , \quad (4.21)$$

де n - число сумішей, для яких проводилися експерименти з визначення вогнегасної ефективності.

У таблиці. 4.10 – 4.12 приведені значення для вогнегасної ефективності порошкових сумішей ПХ і П-2АП; П-2АП і ПСБ-3 та ПХ і ПСБ-3, визначені експериментально для різних значень об'ємного співвідношення N_2/O_2 і при різних співвідношеннях компонентів в бінарній суміші. У цих же таблицях приведені значення параметрів a_0 , a_1 , a_2 моделей $E_9(x)$, які отримані за результатами статистичної обробки експериментальних даних за допомогою пакету Math Cad 7.0. Там же представлені оцінки, що характеризують ступінь адекватності моделей, в якості яких використовується:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (E_{mi}(x) - \bar{E})^2}{\sum_{i=1}^m (E_{9i}(x) - \bar{E})^2} , \quad (4.22)$$

де $E_{mi}(x)$, $E_{9i}(x)$ - величина вогнегасної ефективності, визначена для i , - го варіанту суміші, відповідно, за допомогою регресійної моделі i за результатами експериментів; \bar{E} - математичне очікування вогнегасної ефективності :

$$\bar{E} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m E_{9i}(x) . \quad (4.23)$$

З аналізу таблиць 4.10 – 4.12 витікає, що показник R^2 лежить вище 0,952 (див таблицю 4.10) Ця обставина свідчить про високу

ступінь адекватності математичної моделі, яка, зокрема, зводиться до наступного виду :

$$E_3(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 . \quad (4.24)$$

На рис. 4.10 – 4.13 наведені приклади залежностей $E_3(x)$ і $E_T(x)$, побудовані відповідно з даними таблиць. 4.10 – 4.12, а в таблиці. 4.13 представлені результати визначення коефіцієнта неадитивності K_H за запропонованою методикою.

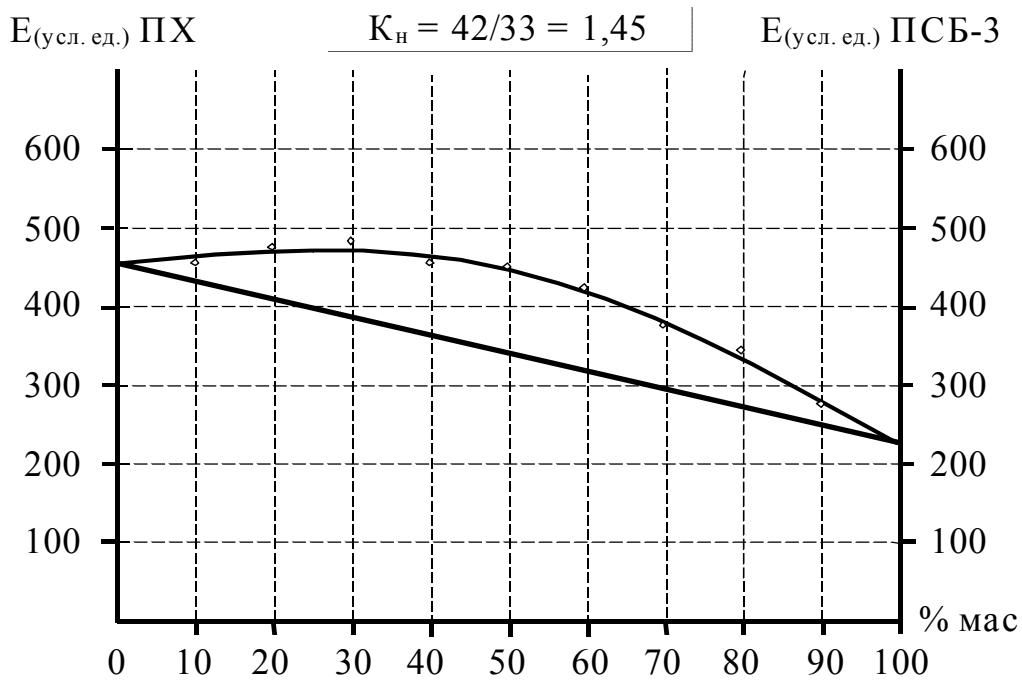


Рисунок 4.10 – Діаграма вогнегасної ефективності порошкової суміші із ПХ і ПСБ-3 при співвідношенні $\frac{N_2}{O_2} = 4$.

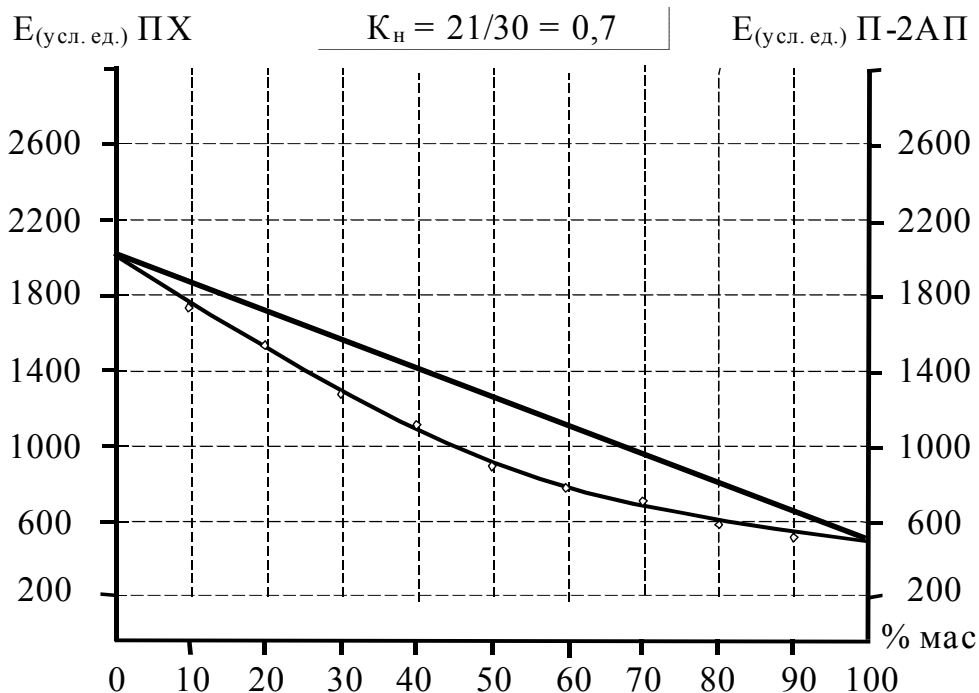


Рисунок 4.11 – Діаграма вогнегасної ефективності порошкової суміші із ПХ і П-2АП при співвідношенні $\frac{N_2}{O_2} = 6$.

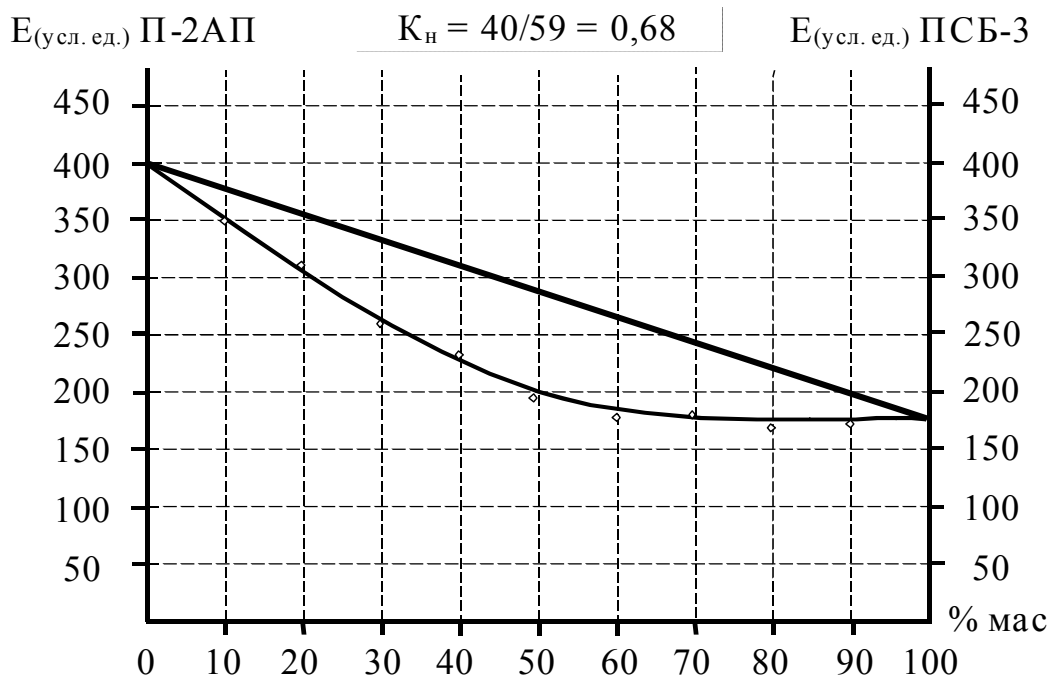


Рисунок 4.12 – Діаграма вогнегасної ефективності порошкової суміші із П-2АП і ПСБ-3 при співвідношенні $\frac{N_2}{O_2} = 2,44$.

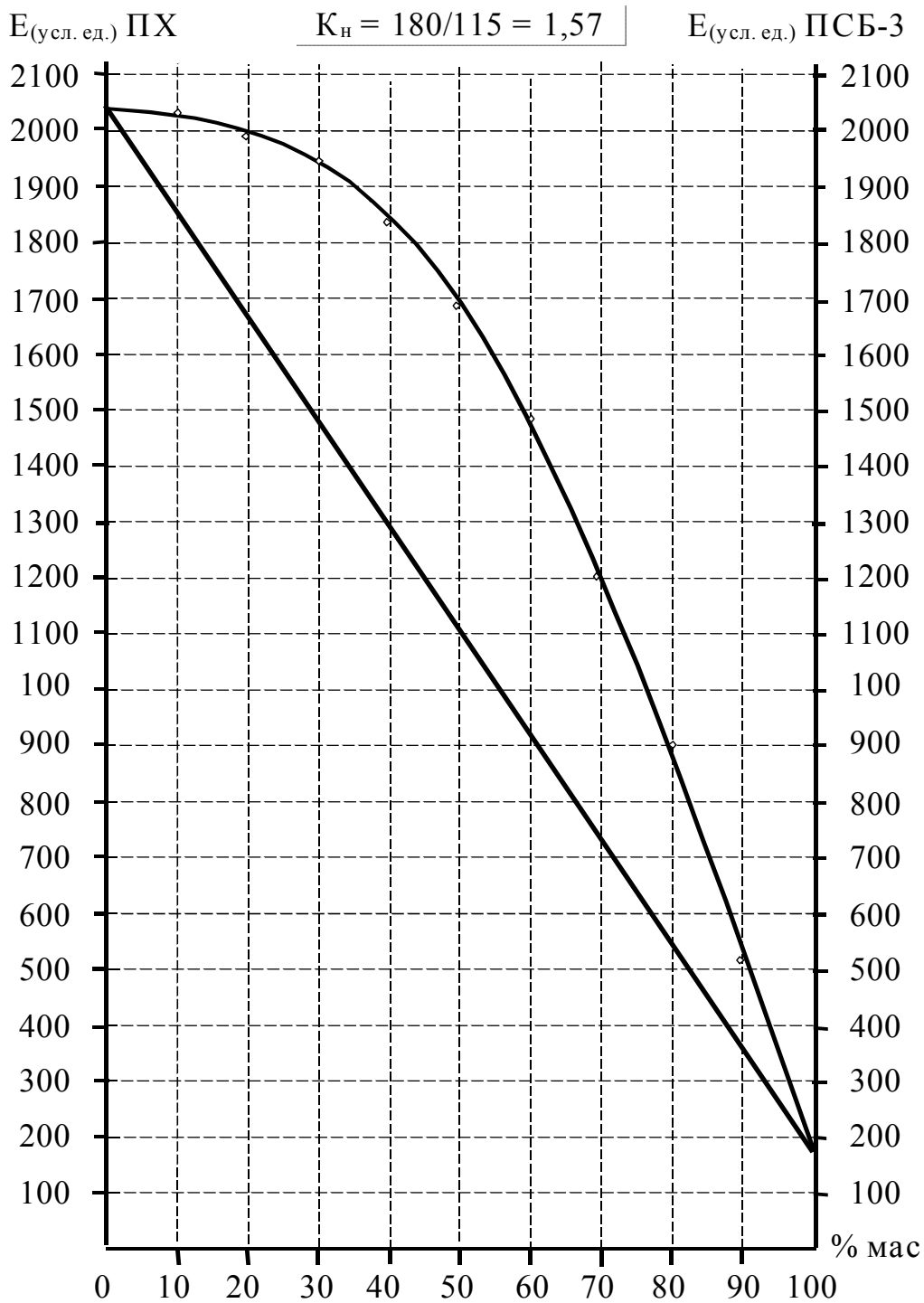


Рисунок 4.13 – Діаграма вогнегасної ефективності порошкової суміші із ПХ і ПСБ-3 при співвідношенні $\frac{N_2}{O_2} = 2,44$.

Таблиця 4.10 – Вогнегасна ефективність бінарної порошкової суміші із ПХ та П-2АП

Об'єм- не співвідн шення N ₂ /O ₂	Вогнегасна ефективність, ум. од.											Параметри моделі			Похи- бка, R ²
	Вміст в суміші комп. В, %														
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	a ₀	a ₁	a ₂	
2,44	2040	1886	1666	1428	1428	1250	1000	833	666	526	400	2,037×10 ³	-17,556	9,58×10 ⁻³	0,993
2,88	909	833	769	714	666	666	666	666	666	666	625	909,685	-7,797	-2,786×10 ⁻³	0,997
3,32	416	384	370	370	345	333	333	333	333	333	345	412,301	-2,277	0,016	0,966
3,76	417	385	384	345	333	322	322	333	322	333	345	417,371	-2,872	0,022	0,952
4,0	454,5	416,6	384,6	357,4	333,3	303	303	303	303	303	303	457,246	-4,537	0,038	0,991
6,0	2000	1666	1428	1250	1000	833	714,2	625	588	500	434	1,974×10 ³	-29,593	0,145	0,997
9,0	3333	2857	2500	2000	1666	1250	1000	909	833	833	714	3,394×10 ³	-56,195	0,298	0,995
12,0	3846	3120	2500	2000	1666	1111	1180	1111	1040	1000	1000	3,786×10 ³	-71,534	0,448	0,989

Таблиця 4.12 – Вогнегасна ефективність бінарної порошкової суміші із ПХ та ПСБ-3

Об'єм- не співвідн шення N ₂ /O ₂	Вогнегасна ефективність, ум. од.											Параметри моделі			Похиб- ка, R ²
	Вміст в суміші комп. В, %														
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	a ₀	a ₁	a ₂	
2,44	2040	2000	1925	1875	1818	1694	1428	1200	909	500	175	1,993×10 ³	4,108	-0,224	0,997
2,88	1000	1111	1000	1111	1000	1111	909	833	666	526	370	1,004×10 ³	6,621	-0,131	0,958
3,32	417	435	435	454	476	476	434	370	323	263	212	405,217	3,808	-0,059	0,969
3,76	417	435	454	454	476	476	417	371	323	263	217	411,629	3,528	-0,056	0,976
4,0	454,5	454,5	470	470	455	450	430	385	322	277	222	434,083	2,654	-0,048	0,993
6,0	2000	2000	2000	1800	1666	1666	1428	1250	833	714	434,7	2,049×10 ³	-2,321	-0,141	0,986
9,0	3333	3333	3333	2500	2500	2000	1800	1666	1250	833	500	3,693×10 ³	-30,993	-4,47×10 ⁻³	0,977
12,0	3846	3333	3333	2500	2500	2000	1666	1250	1000	714	500	3,867×10 ³	-40,576	0,064	0,983

Статистичний аналіз чисельних величин коефіцієнта неадитивності (K_н), проведені з комп'ютерним програмним забезпеченням свідчить про наявність лінійної залежності його величин від зміни

концентрації кисню (співвідношення азоту до кисню N_2/O_2) в газоповітряному середовищі, тобто:

$$K_H = K_0 + K_1 \cdot \left(\frac{N_2}{O_2} \right), \quad (4.25)$$

де: K_0 і K_1 відповідно вільний член та кутовий коефіцієнт лінійної залежності.

На діаграмі рис. 4.13 чітко видно дві області чисельних значень коефіцієнтів неадитивності :

- область А, де $K_H > 1$;
- область В, де $K_H < 1$.

Таблиця 4.13 – Результати експериментів з визначення коефіцієнта неадитивності (K_H) для бінарних порошкових сумішей в залежності від об'ємного співвідношення азоту до кисню в горючій суміші

№ п/п	Об'ємне співвідноше ння азоту до кисню	K_H для бінарних сумішей		
		КСІ + ПСБ-3	КСІ + П-2АП	П-2АП + ПСБ-3
1.	2,44	$1,57 \pm 0,03$	$0,90 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,02$
2.	2,88	$1,52 \pm 0,03$	$0,85 \pm 0,02$	$0,64 \pm 0,02$
3.	3,32	$1,5 \pm 0,03$	$0,85 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,02$
4.	3,76	$1,45 \pm 0,03$	$0,82 \pm 0,02$	$0,65 \pm 0,02$
5.	4	$1,45 \pm 0,03$	$0,79 \pm 0,02$	$0,64 \pm 0,02$
6.	6	$1,30 \pm 0,03$	$0,70 \pm 0,02$	$0,60 \pm 0,02$
7.	9	$1,10 \pm 0,03$	$0,58 \pm 0,02$	$0,53 \pm 0,02$
8.	12	$0,86 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,01$

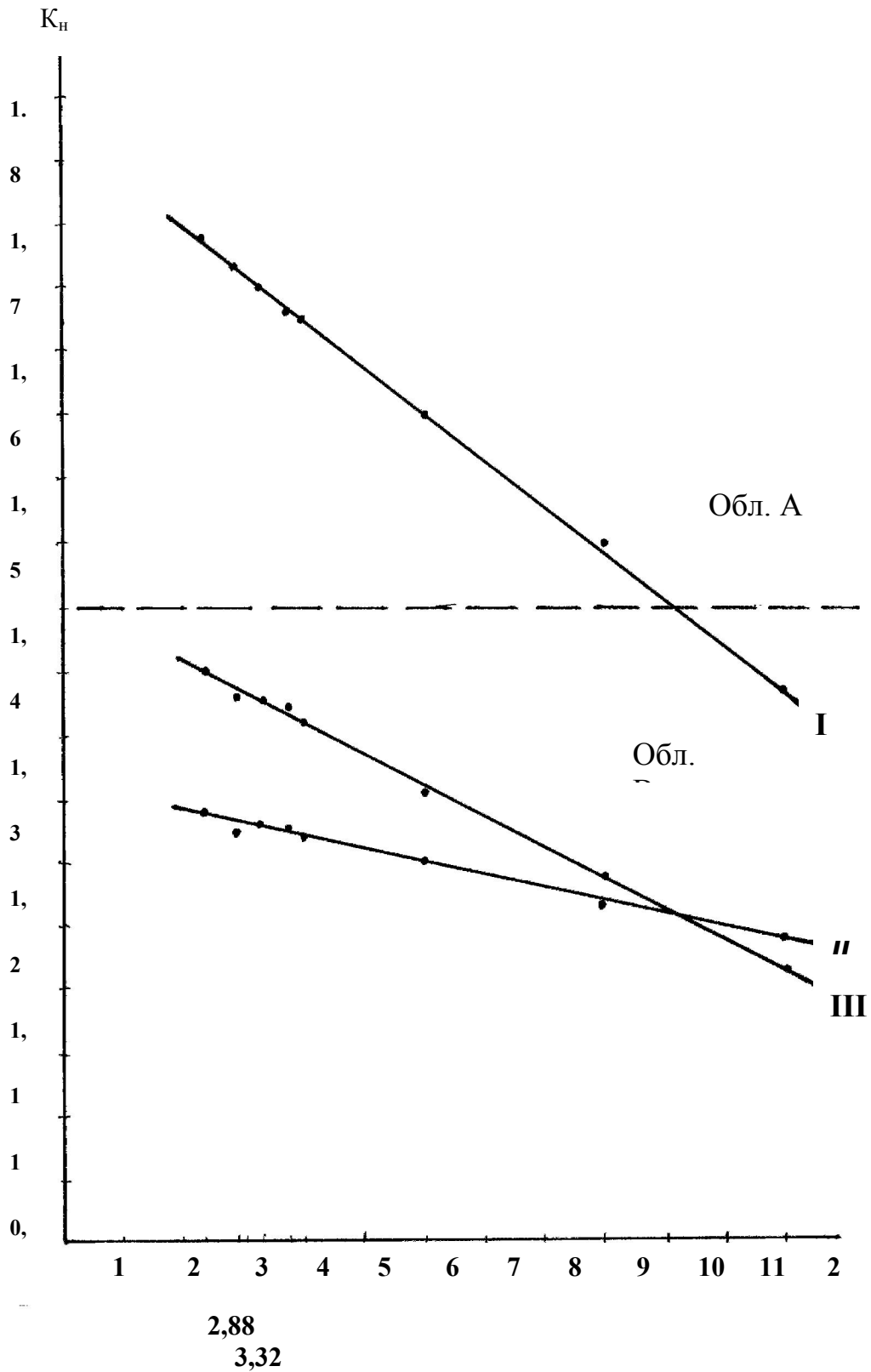


Рисунок 4.13 – Залежність K_H від об'ємного співвідношення азоту до кисню в горючій газоповітряній суміші для бінарних порошкових сумішей: I – ПХ+ПСБ-3; II – П-2АП+ПСБ-3; III – ПХ+П-2АП.

Область А є тією областю значень коефіцієнта неадитивності, де бінарна порошкова суміш має синергізм, а область В – де досліджені порошкові суміші проявляють антагонізм вогнегасної дії в порівнянні з вогнегасною ефективністю окремих її компонентів.

З графіків рис. 3.10 чітко видно характерну особливість, що для усіх досліджених бінарних порошкових сумішей коефіцієнт неадитивності (K_n) зменшується при збільшенні об'ємного співвідношення азоту до кисню, і навпаки - K_n збільшується при зростанні цього співвідношення, тобто зі збільшенням концентрацій кисню в газоповітряній суміші бінарні порошкові суміші покращують свою вогнегасну ефективність. Проте, як видно з діаграм (див. рис. 3.6 - 3.9) і графіків рис 3.10, неадитивні синергетичні властивості має одна з вивчених сумішей, а саме - суміш, що складається з ПХ і ПСБ-3, причому пік її вогнегасної ефективності знаходиться в області наближення до рівнозначних мас обох компонентів в суміші, тобто коли порошкова суміш 50% на 50% їх маси змішана з вищевказаних порошків. Мабуть, при застосуванні такої порошкової суміші при гасінні киснезбагаченого полум'я продукти їх термічного розпаду, що інтенсивно утворюються, ефективніші, ніж при застосуванні окремих порошків.

Прояв антагонізму вогнегасної дії досліджених сумішей (П-2АП і ПСБ-3 та ПХ і П-2АП), мабуть, відбувається тому, що продукти термічного розпаду кожного компонента не повністю інгібують полум'я, а частково реагують між собою, внаслідок чого вогнегасна ефективність суміші зменшується порівняно з ефективністю кожного окремого порошку.

Таким чином, для інгібування полум'я киснезбагачених газоповітряних середовищ найефективніше застосовувати бінарну порошкову суміш, що складається 50% на 50% мас порошків на калійхлоридній і бікарбонатній основі.

Експериментально встановлена лінійна закономірність зростання вогнегасної ефективності порошків (ПХ > П-2АП > ПСБ-3), що серійно виробляються, при інгібуванні полум'я в умовах послідовного зниження концентрації кисню в газоповітряному середовищі.

Досліджено і експериментально підтверджено наявність поліноміальної залежності зміни вогнегасної ефективності

порошків (ПХ > П-2АП > ПСБ-3) при інгібуванні газоповітряного полум'я в середовищах з підвищеним вмістом кисню і встановлено, що порошки на калійхлоридній основі є найбільш ефективними в цих умовах.

Проведені дослідження при гасінні газоповітряного полум'я зі змінною концентрацією кисню бінарними сумішами порошків, при побудові діаграм «склад суміші – властивість», дозволяють при аналізі їх геометричних характеристик виявляти неаддитивність їх спільної інгібувальної дії.

Встановлено і експериментально підтверджено, що бінарна суміш порошків на основі бікарбонату натрію і на калійхлоридній основі має значний синергетичний ефект при інгібуванні газоповітряного полум'я з підвищеним вмістом кисню, а бінарні суміші на основі фосфатів амонію і хлориду калію, фосфатів амонію і бікарбонату натрію проявляють антагонізм при інгібуванні газоповітряного полум'я зі змінним вмістом кисню.

Контрольні питання до розділу 4

1. Методи визначення вогнегасної ефективності порошків.
2. Порядок визначення вогнегасної ефективності порошків методом бомби постійного об'єму.
3. Порядок визначення вогнегасної ефективності порошків методом вертикальної труби.
4. Порядок визначення вогнегасної ефективності порошків методом поверхневого гасіння.
5. Порядок визначення вогнегасної ефективності порошків методом пальника Бунзена.
6. Особливості визначення вогнегасної ефективності порошків в умовах збільшеної та зменшеної концентрації кисню в газоповітряному середовищі.
7. Залежність вогнегасної ефективності порошків від швидкості виходу газоповітряної суміші із сопла пальника Бунзена.
8. Залежність вогнегасної ефективності порошків від концентрації горючого газу в газоповітряній суміші.
9. Методика визначення вогнегасної ефективності бінарних порошкових сумішей.
10. Визначення вогнегасної ефективності бінарних порошкових сумішей за діаграмою «вогнегасна ефективність-концентрація компонентів».

11. Визначення вогнегасної ефективності бінарної порошкової суміші за коефіцієнтом неадитивності (K_n).

12. Залежність вогнегасної ефективності порошоків від зменшення концентрації кисню в газоповітряному середовищі.

13. Залежність вогнегасної ефективності порошоків від збільшення концентрації кисню в газоповітряному середовищі.

14. Математична модель коефіцієнта неадитивності бінарних порошкових сумішей.

15. Залежність вогнегасної ефективності бінарних порошкових сумішей при зниженні концентрації кисню в газоповітряному середовищі.

16. Залежність вогнегасної ефективності бінарних порошкових сумішей при збільшенні концентрації кисню в газоповітряному середовищі.

РОЗДІЛ 5

ПРОТИПОЖЕЖНИЙ ЗАХИСТ ОБ'ЄКТІВ ЗІ ЗМІННОЮ КОНЦЕНТРАЦІЄЮ КИСНЮ

5.1. Пожежа та її розвиток

5.1.1. Класифікація пожеж

Згідно з ДСТУ 2272:2006 пожежею називається позарегламентний процес знищування або пошкодження вогнем майна, під час якого виникають чинники, небезпечні для живих істот і довкілля.

Отже, пожежа – це будь-яке неконтрольоване горіння, незалежно від того, що горить, де горить, із якою динамікою і в якому масштабі. Ясно, що пожежі бувають різні і, щоб їх характеризувати, потрібна певна класифікація.

У пожежній безпеці пожежі класифікують за умовами масо- і теплообміну і за видами горючих матеріалів.

За умовами масо- і теплообміну розрізняють дві великі групи: пожежі на відкритих просторах (пожежі I класу) і пожежі на закритому об'єкті (пожежі II класу).

Пожежі I класу умовно поділяють на ті, що поширюються (клас I а), ті, що не поширюються (клас I б) і масові (клас I в).

Пожежі, що поширюються (клас I а) – це пожежі, розміри яких, тобто межі яких (ширина фронту, периметр, радіус, подовженість флангів і т. ін.) із часом поширюються. При цьому пожежа може поширюватися в різних напрямках із однаковою швидкістю, а може і з переважанням якогось напрямку. Залежить це від умов теплообміну, розмірів факела полум'я, критичних теплових потоків (тих, що викликають підігрів матеріалу до займання), напрямку і швидкості вітру і т. ін.

Пожежами, що не поширюються (локальними, клас I б), називаються пожежі, розміри яких із часом лишаються незмінними. Така пожежа спостерігається тоді, коли займання інших об'єктів від променевого тепла об'єкта, що горить, виключене. До подібних пожеж відноситься, наприклад, горіння окремого резервуару на складах нафти або нафтопродуктів.

Пожежі, що не поширюються, можуть переходити в пожежі, що поширюються. Наприклад, викид палаючої нафти з резервуару,

охопленою пожежею, в інші резервуари робить пожежу, що не поширюється, пожежею, що поширюється.

Окремим типом пожеж I класу є пожежа масова (I в). Під масовою пожежею розуміють сукупність окремих і суцільних пожеж у населених пунктах, на великих складах горючих матеріалів і на промислових підприємствах. Розглядають таку пожежу, як уже говорилося, як підклас пожеж на відкритих просторах, хоча це і не зовсім точно, адже вона може включати й окремі пожежі в огороженні.

Окрема пожежа – це пожежа, що виникла в окремій будівлі або споруді.

Суцільна – це одночасне інтенсивне горіння переважної більшості будівель та споруд на даній ділянці забудови.

Масова пожежа може перейти у вогняний шторм – особливу форму пожежі, яка характеризується утворенням єдиного спільного турбулентного факела полум'я. У такому факелі спостерігається потужний, направлений вгору конвективний потік продуктів горіння і нагрітого повітря; оточуюче повітря затягується до кордонів вогняного шторму зі швидкістю 14 м/с і більше.

Пожежі в огороженні ділять на закриті і відкриті. (Не треба плутати відкриті пожежі в огороженні з пожежами на відкритих просторах.)

Відкриті пожежі (клас IIa) розвиваються при повністю або частково відкритих отворах (вікон, дверей, вентиляції і т. ін.). Відкриті пожежі характеризуються великою швидкістю поширення горіння з переважним напрямком у бік відкритих отворів. У свою чергу, відкриті пожежі поділяють на дві групи.

До першої відносять пожежі у приміщеннях висотою до 6 м, у яких отвори розташовано на одному рівні і газообмін проходить у межах висоти цих отворів (житлові приміщення, адміністративні будинки, лікувальні і навчальні заклади і под.)

До другої групи – пожежі у приміщеннях висотою більше 6 м, у яких отвори в огороженні розташовано на різних рівнях, а відстані між центрами припливних і витяжних отворів можуть бути досить значними. У таких приміщеннях спостерігаються великі перепади тиску по висоті і, відповідно, великі швидкості руху газових потоків; а звідси і велика швидкість вигорання пожежного навантаження. До таких приміщень відносяться машинні зали, цехи промислових підприємств, видовищні заклади тощо.

Закриті пожежі (клас II б) проходять при повністю закритих отворах. Коли газообмін здійснюється тільки внаслідок інфільтрації повітря і продуктів згоряння крізь нещільності огородження – крізь щілини у дверях, вікнах тощо. При закритих пожежах швидкість вигорання не залежить від фізико-хімічних властивостей і розподілу в приміщенні горючих матеріалів, а лімітується витратою повітря, яке надходить крізь щілини. Виняток становлять особливо небезпечні кисневмісні горючі матеріали (целулоїд, порох і т. ін.), для горіння яких повітря або взагалі не потрібне, або потрібне в дуже невеликих кількостях.

Закриті пожежі можуть бути розділені на три групи: у приміщеннях із зашклюденими віконними отворами (житлові та громадські будівлі); у приміщеннях із дверними отворами без зашклюдення (склади, виробничі приміщення і под.); у замкнених об'ємах без віконних отворів (підвали промислових будівель, трюми морських суден тощо).

Залежно від виду матеріалів і речовин, які горять, пожежі поділяють на класи А, В, С, Д та Е, причому класи А та В поділяються на 2 підкласи, а клас Д – навіть на три (див. табл. 5.1.).

До пожеж класу А відносяться пожежі з горінням твердих речовин, за винятком металів. Якщо ця тверда речовина здатна тліти (папір, деревина, ганчір'я), пожежа відноситься до класу А1. Якщо речовина не здатна тліти (пластмаса), – до класу А2.

До пожеж класу В відносяться пожежі з горінням рідин, які легко спалахують. Якщо горить рідина, не розчинна у воді (бензин, нафта і т. ін.), то пожежа відноситься до класу В1. Якщо ж горюча речовина розчинна у воді (спирт, ацетон), – до класу В2.

До пожеж класу С відносяться пожежі з горінням газоподібних речовин (водень, метан, газ з газової свердловини і т. ін.).

До пожеж класу Д відносяться пожежі з горінням металів. Якщо горить легкий метал – алюміній, магній або їх сплави, пожежа відноситься до класу Д1; якщо горить лужний метал (натрій, калій і т. ін.), – до класу Д2; якщо горить металовмісна сполука (метилнатрій, діетилмагній, ферум сульфід і т. ін.), – до класу Д3. (Див. таблиця 3.1, стор. 83)

До пожеж класу Е відносять пожежі електроустаткування.

Пожежна статистика класифікує пожежі також за розмірами і матеріальними збитками, за тривалістю пожежі тощо. Але теорії це вже не стосується.

5.1.2. Пожежна навантага і її розподіл

Кожна пожежа – це насамперед горіння. Головними умовами розвитку горіння є: наявність горючої речовини, надходження в зону хімічної реакції окисника і безперервне виділення тепла, необхідного для підтримки горіння. При виникненні горіння відповідними умовами є: наявність горючої речовини, наявність окисника і джерела запалювання, у тому числі запалювання самозайманняю

Наявність горючого матеріалу – категорія кількісна, яку можна оцінити в цифрах. Характеризується вона, по-перше, типом горючого матеріалу і, по-друге, пожежною навантагою. Тип горючого матеріалу визначає кількість тепла, яке виділяється при горінні одиниці маси матеріалу, тобто це – теплота згоряння матеріалу. А пожежна навантага – кількість цього матеріалу на одиниці площі.

Часто, у тому числі в стандартах, пожежна навантага визначається як величина, яка одночасно відбиває тип горючого матеріалу і його кількість.

Характеризуючи тільки кількість, під пожежною навантагою розуміють масу всіх горючих і важкогорючих матеріалів, які є в приміщенні або на відкритому просторі, віднесену до площі підлоги приміщення або площі, яку займають ці матеріали на відкритому просторі. Загальноприйнятого позначення цього показника немає. Позначають і $m_{п.н.}$, і $P_{г.н.}$. Ми будемо позначати, як у більшості підручників, $P_{г.н.}$ (маса горючої навантаги). Отже, згідно з визначенням

$$P_{г.н.} = \frac{P}{F}$$

де: P – маса горючих та важкогорючих матеріалів, кг;

F – площа підлоги приміщення або відкритої місцевості, м².

До складу пожежної навантаги входять всі горючі і важкогорючі матеріали, які є на даному майданчику: обладнання, меблі, двері, віконні рами, сировина, готова продукція, навіть стіни і перекриття, якщо їх зроблено з горючих або важкогорючих матеріалів.

Пожежна навантага у приміщеннях поділяють на постійну та тимчасову. До постійного відносять горючі та важкогорючі матеріали будівельних конструкцій, технологічне обладнання та ін. До тимчасової – сировину, готову продукцію, меблі тощо, тобто те, що можна без особливих зусиль і наслідків пересувати з місця на місце.

Повна пожежна навантага визначається як сума постійної і тимчасової.

У багатоповерхових будинках пожежна навантага для кожного поверху визначається окремо. Маса горючих елементів горищного перекриття входить до пожежної навантаги горища.

Приблизна пожежна навантага для деяких приміщень приймається таким:

- для житлових, адміністративних і промислових будівель у цілому, вона не перевищує 50 кг/м^2 (якщо це, природно, не дерев'яна будівля);

- для окремих квартир вона менше:

- для однокімнатної – 27 кг/м^2 ;

- для двокімнатної – 30 кг/м^2 ;

- для три кімнатної – 40 кг/м^2 ;

- у будинках III ступеня вогнестійкості пожежна навантага складає 100 кг/м^2 ;

- у виробничих приміщеннях, пов'язаних із виробництвом і обробкою горючих речовин і матеріалів, цей показник складає від 250 до 500 кг/м^2 ;

- у складських приміщеннях, сушильнях і т. ін. – досягає 1000-1500 кг/м^2 ;

- у приміщеннях, де розташовані лінії сучасних технологічних процесів, та у високостелажних складах – 2000-3000 кг/м^2 .

Якщо горючі матеріали – тверді, велике значення мають подрібненість і розташування пожежної навантаги. Матеріали подрібнені, розташовані на стелажі і з великими проміжками, горіти будуть набагато інтенсивніше, ніж матеріали, розміщені на підлозі та ще й складені щільно один біля одного. Так, окремі аркуші паперу згоряють за секунди. У той же час рулон паперу або щільно складені книжки майже не горять. Розміри зазору, необхідного для вільного горіння, залежать від розмірів самого предмета, що горить, і від його поверхні. Для того, щоб із всіх боків

горів сірник, достатньо зазорів у 3 мм. А для поверхні дерев'яного щита розмірами 2 x2 м може виявитися недостатнім і зазор у 15 мм.

На практиці вільною для горіння вважають поверхню, яка розташована від іншої на відстані у 20-50 мм. Для оцінки вільної поверхні пожежної навантаги введено коефіцієнт поверхні K_{Π} . Коефіцієнтом поверхні називають відношення площі поверхні горіння $F_{\Pi.Г.}$ до площі пожежі F_{Π} :

$$K_{\Pi} = \frac{F_{n.г.}}{F_n}$$

Рідина горить тільки з поверхні. Тому для рідин $F_{\Pi.Г.} = F_{\Pi}$ і $K_{\Pi} = 1$.

Тверді матеріали мають змогу горіти одночасно, і по горизонтальній, і по вертикальній, і по нахиленій поверхні. Тому для них $K > 1$. Так, для куба з гранню "а": $F_{\Pi} = a^2$, а $F_{\Pi.Г.} = 5a^2$; $K=5$.

На практиці такий коефіцієнт спостерігається, наприклад, для складів деревини. Для меблів і подібних об'єктів він здебільшого дорівнює 2–4. Для більшості видів пожежної навантаги K_{Π} підрахований завчасно і зведений у спеціальні таблиці.

Відбиваючи вираз пожежної навантаги у теплових одиницях, ДСТУ 2272:2006 визначає його як "кількість теплоти, яка може виділитися при повному згорянні всіх матеріалів, що перебувають у замкненому об'ємі, включаючи поверхні стін, перегородок, підлог та стель."

Відповідно, питома пожежна навантага – це "пожежна навантага на 1 кв. м. площі (для будинків і споруд – на 1 кв. м. підлоги)".

5.1.3. Пожежна навантага і пожежонебезпека об'єкта

Розробка аналітичних методів оцінювання рівня пожежної небезпеки об'єктів, що проводиться в багатьох країнах світу, обумовлена трьома головними причинами: намагання до отримання максимально економічного рішення; спробами в деякій мірі полегшити процес проектування об'єктів і систем їх

протипожежного захисту шляхом забезпечення мінімально допустимого рівня пожежної безпеки при заданому ступені ризику; можливістю аналізу небезпечних ситуацій на об'єкті з урахуванням спрощеної методики проектування.

Аналіз літературних джерел показує, що методи, які використовуються для визначення безпеки виникнення пожежі можуть бути поділені на три групи.

До першої відносять методи оцінювання рівня пожежної безпеки, що ґрунтуються на індексації безпеки. Вони дозволяють розраховувати умовний рівень пожежовибухонебезпеки і використовуються в основному для порівняльної класифікації об'єктів за ступенем безпеки.

Друга група включає детерміновані методи оцінювання допустимого рівня безпеки, у відповідності з яким визначають параметри, що характеризують допустимі значення пожежовибухонебезпечності речовин і матеріалів, технологічних процесів і об'єктів.

Третя група об'єднує статистично – імовірні методи, які більше всього застосовують для розрахунку імовірності виникнення пожежі (вибуху) на об'єкті, так як враховують випадковий характер пожежонебезпечних подій і дозволяють оцінити фактичний рівень пожежної безпеки технологічних апаратів, процесів, приміщень і будівель, а також об'єктів в цілому.

Під час проектування, будівництва і експлуатації об'єкта можна провести розрахунок його пожежної навантаги.

5.1.3.1. Розрахункова пожежна навантага

5.1.3.1.1. Розрахункову пожежну навантагу P_v в МДж·м⁻² для будівель і споруд або їх частин визначають за формулою:

$$P_v = P_0 \cdot a \cdot b \cdot c, \quad (5.1)$$

де P – пожежна безпека, що визначена за п.п. 5.1.3.1.2 - 5.1.3.1.5,

a – коефіцієнт швидкості згорання речовин і матеріалів в залежності від їх густини і густини їх укладки, що визначається за п.п. 5.1.3.1.2.1 і 5.1.3.1.2.2;

b – коефіцієнт швидкості згорання речовин і матеріалів в залежності від параметрів будівлі або її частини, що визначається за п.5.1.3.1.2.3;

c – коефіцієнт щодо наявності протипожежної техніки та визначається за п.п. 5.1.3.1.2.4. та 5.1.3.1.2.5.

5.1.3.1.1.2. Пожежну навантагу (P) в МДж·м⁻² розраховують за формулою:

$$P = P_n + P_s, \quad (5.2)$$

де P_n – тимчасова пожежна навантага (середня), МДж·м⁻²;

P_s – постійна пожежна навантага МДж·м⁻².

5.1.3.1.1.3. До тимчасової пожежної навантаги включають речовини і матеріали, що обертаються у виробництві, в тому числі технологічне і санітарно – технічне обладнання, ізоляція, матеріали, що знаходяться на видаткових складах, меблі та інш., і здатні горіти.

5.1.3.1.1.4. До постійної пожежної навантаги включають речовини і матеріали, що знаходяться у будівельних конструкціях і здатні горіти.

5.1.3.1.1.5. Тимчасову і постійну навантагу розраховують за формулами:

$$P_n = \frac{\sum_{i=1}^J M_i \cdot H_i}{S} \quad (5.3)$$

$$P_s = \frac{\sum_{i=1}^K M_i \cdot H_i}{S} \quad (5.4)$$

де M_i – маса i -ї речовини або матеріалу, кг;

H_i – кількість тепла, що виділяється одним кілограмом при згоранні i -ї речовини або матеріалу, МДж·м⁻²;

S – площа будівлі і споруди або їх частини, м²;

J – число видів речовин і матеріалів тимчасової пожежної навантаги;

k – число видів речовин і матеріалів постійної пожежної навантаги.

5.1.3.1.2. Визначення коефіцієнтів a , b , c .

5.1.3.1.2.1. Коефіцієнт a розраховують за формулою

$$a = \frac{P_n \cdot a_n + P_s \cdot a_s}{P_n + P_s} \quad (5.5)$$

5.1.3.1.2.2. Коефіцієнт a_n для тимчасової пожежної навантаги і коефіцієнт a_s для постійної пожежної навантаги розраховують за формулами:

$$a_n = \frac{\sum_{i=1}^J M_i \cdot H_i \cdot a_{mi}}{\sum_{i=1}^J M_i \cdot H_i}; \quad (5.6)$$

$$a_s = \frac{\sum_{i=1}^K M_i \cdot H_i \cdot a_{mi}}{\sum_{i=1}^K M_i \cdot H_i}; \quad (5.7)$$

де a_{mi} – коефіцієнт для іонної речовини або матеріалів.

Примітка. Величина коефіцієнта a_s може бути прийнята значенню 0,9.

5.1.3.1.2.3. Коефіцієнт b визначають в залежності від площі підлоги приміщення, висоти приміщення, площі і висоти світлових і аераційних отворів.

Коефіцієнт b може бути визначений за формулою, що наведена в п.5.1.3.1.2.6.

5.1.3.1.2.4. Коефіцієнт c визначає зменшення розрахункової пожежної навантаги в результаті дії протипожежної техніки, а саме: автоматичної пожежної сигналізації, установок автоматичного

пожежегасіння, пожежних кранів у системі внутрішнього протипожежного водопроводу і інше.

5.1.3.1.2.5. У випадку, коли в будинках або спорудах відсутня протипожежна техніка або коли коефіцієнт її ефективності в розрахунках не враховується, то в формулі (5.1) включається коефіцієнт $c = 1$.

5.1.3.1.2.6. Значення коефіцієнта в (без розміру) розраховують за формулою:

$$b = \frac{S \cdot K}{S_0 \cdot h_0^{1/2}}, \quad (5.8)$$

де S – загальна площі приміщень, m^2 ;

S_0 – загальна площа отворів і прорізів в зовнішніх стінах і покритті приміщень, m^2 ;

h_0 – висота прорізів в стінах і покритті приміщень, m ;

k – коефіцієнт, що встановлюється за формулою (5.10) та (5.11); у випадку застосування таблиць значення коефіцієнта k визначають в залежності від допоміжного значення n .

$$n = \frac{S_0}{S} \cdot \left(\frac{h_0}{h_s}\right)^{1/2}, \quad (5.9)$$

де n – допоміжне значення для визначення величини коефіцієнта k ;

h_s – висота приміщення.

Якщо в приміщеннях, що розглядаються, відсутні світлові прорізи і фонарі (при наявності люків димовидалення і припливно – витяжної вентиляції), значення n приймають рівним 0,0005.

Коефіцієнт k розраховують за формулами:

$$k = 2,31 F_0 \cdot 0.84; \quad (5.10)$$

для F_0 більше 0,03.

$$k = (0,3 F_0^{0.8} - 0,002 F_0^{-1} + \log F_0 + 2,25) \frac{1}{5,5} \quad (5.11)$$

де F_0 – параметри вентиляції, яку розраховують за формулою :

$$F_0 = \frac{S_0 h_0^{1/2}}{S_k} \quad (5.12)$$

де S_k – площа огороджуваних будівельних конструкцій, m^2 .

Формули (5.10) і (5.11) складені при теплопровідності огороджуваних конструкцій $\lambda = 1,16 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ і при інтенсивності тепловидалення $5530 \text{ Дж г}^{-1}\cdot\text{м}^{5/2}$ при згоранні пожежної навантаги.

5.1.3.2. Оцінювання пожежонебезпеки об'єкта

На теперішній час поширеним методом оцінювання пожежонебезпеки об'єкта є метод Гретенера. Цей метод понад 30 років проходив адаптацію, коректування як самим автором, так і спеціалістами багатьох країн.

Він дозволяє:

- оцінити потенційну небезпеку виникнення пожежі;
- оцінити реальну пожежонебезпеку приміщень (об'єктів);
- визначити необхідні заходи для протипожежного захисту об'єкта;
- визначити вимоги до вогнестійкості будівельних конструкцій.

Основним показником пожежної небезпеки будинку (його частини), приміщення згідно з цим методом є числове значення параметра пожежної небезпеки «П» та рівня пожежної небезпеки «У», які розраховуються по наступним рівнянням:

$$П = P \cdot A / Z = O_n / Z \quad (5.13)$$

$$У = П / П \quad (5.14)$$

де P – потенційна небезпека, яка враховує вплив всіх основних факторів, що сприяють виникненню і розвитку пожежі; A – фактор активації, що відображає імовірність виникнення пожежі; O_n – загроза виникнення пожежі; Z – фактор протипожежного захисту, який враховує вплив наявних на об'єкті протипожежних заходів; $П_d$

– допустиме значення пожежної небезпеки об'єкта, величина якого враховує загрозу для людей.

Якщо розраховане значення Π не перевищує Π_d і, відповідно, $U < 1$, то об'єкт вважається досить захищеним. В іншому випадку, тобто при $U > 1$, об'єкт має підвищену пожежну небезпеку.

Потенційна небезпека «Р» розраховується як добуток наступних факторів :

$$P = q \cdot c \cdot r \cdot k \cdot i \cdot e \cdot g, \quad (5.15)$$

де q – фактор пожежної навантаги; c – фактор горючості; r – фактор димоутворення; k – фактор токсичності; i – фактор нерухомої пожежної навантаги; e – фактор поверхневості або висоти приміщення; g – фактор розмірів і форми площі об'єкта.

Протипожежний захист «З» розраховується як добуток факторів, що відображають наявність на об'єкті протипожежних заходів:

$$Z = N \cdot S \cdot F, \quad (5.16)$$

де N – нормативні заходи, розраховуються як добуток факторів, що відображають виконання заходів, передбачених діючими в країні нормативами по протипожежному захисту; S – спеціальні заходи; F – будівельні захисні заходи.

$$N = n_1 \cdot n_2 \cdot n_3 \cdot n_4 \cdot n_5, \quad (5.17)$$

де n_1 – враховує наявність і стан вогнегасників; n_2 – враховує наявність і стан системи внутрішнього пожежегасіння; n_3 – враховує надійність внутрішнього протипожежного водопроводу; n_4 – враховує наявність і стан системи зовнішнього пожежегасіння; n_5 – враховує наявність персоналу, що пройшов пожежний інструктаж.

Спеціальні заходи «S», розраховуються як добуток факторів, що відображають наявність спеціальних заходів з виявлення пожежі та боротьби з нею:

$$S = s_1 \cdot s_2 \cdot s_3 \cdot s_4 \cdot s_5 \cdot s_6, \quad (5.18)$$

де s_1 – враховує наявність засобів виявлення пожежі; s_2 – враховує наявність засобів передачі сигналу пожежної тривоги на пульт пожежного спостереження; s_3 – враховує організацію сил і засобів пожежних підрозділів, які обслуговують об’єкт; s_4 – враховує час прибуття пожежних підрозділів на об’єкт при пожежі в залежності від відстані до об’єкту; s_5 – враховує наявність і тип пожежегасіння; s_6 – враховує наявність систем димовидалення.

Будівельні захисні заходи «F», розраховуються як добуток факторів, що відображають вогнестійкість будівельних конструкцій:

$$F = f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \cdot f_4 \text{ ,,} \quad (5.19)$$

де f_1 – враховує вогнестійкість несучої конструкції; f_2 – враховує вогнестійкість зовнішніх стін; f_3 – враховує вогнестійкість стель; f_4 – враховує вплив стін, дверей і вікон, що обмежують протипожежний відсік.

Допустиме значення пожежонебезпеки Π_d , розраховують як добуток:

$$\Pi_d = 1,3 \cdot K_{л}, \quad (5.20)$$

де 1,3 – чисельне значення «нормальної» пожежної небезпеки; $K_{л}$ – коефіцієнт, що враховує підвищену загрозу для людей у будинках з їх масовим перебуванням.

Для спрощення процедури розрахунку і вхідних даних, проміжних і заключних результатів, а також заключення (висновку) запропонований типовий бланк.

БЛАНК ОЦІНКИ ПОЖЕЖОНЕБЕЗПЕКИ ОБ'ЄКТА

Об'єкт:	Адреса:
Тип будівлі (одноповерхова, багатоповерхова, крупнооб'ємна):	
Довжина ділянки $J = \dots$ М, ширина $b = m$, площа $J \cdot b = \dots$ м ² , $J/b =$	
Вид використання	
Горючі матеріали: $m_1 = \dots$ кг (), $m_2 = \dots$ кг () $m_3 = \dots$ кг ()	
Рухома навантага $Q_n = m_1 \cdot Q_{01} + m_2 \cdot Q_{02} + m_n \times Q_{0n} / J \cdot b$ МДж/ м ²	$q =$
Горючість (ВО, ЛВ _{ос} , ЛВ, ТВ, ТГ, НГ)	$c =$
Димоутворення (високе, помірне, мале)	$r =$
Токсичність (мала, помірна, висока, надзвичайно висока)	$k =$
Нерухома навантага (конструкції негорючі, захищені, горючі)	$i =$
Поверх N... , висота ... м, (підвальне, одноповерхове, багатоповерхове)	$e =$
Форма приміщення (площа $J \cdot b = \dots$ м ² , $J/b =$	$g =$
Активація (невелика, нормальна, підвищена, велика, дуже велика)	$A =$
Загроза виникнення пожежі $Q_n = c \cdot r \cdot k \cdot i \cdot e \cdot g \cdot A$	Q_n
Ручні вогнегасники (достатньо, ні або недостатньо)	$n_1 =$
Внутрішні гідранти (достатньо, ні або недостатньо)	$n_2 =$
Водопостачання (резервуар, скважина, басейн; $< 0,2$; $> 0,2$ $> 0,4$ МПа)	$n_3 =$
Довжина мобільного водопроводу (< 070 м, $70 - 100$ м, > 100 м)	$n_4 =$
Співробітники, що пройшли інструктаж (є, не має)	$n_5 =$
Нормативні заходи $N = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5$	$N =$
Виявлення пожежі (охорона, АПС, сигнал з АУП)	$s_1 =$
Передача сигналу в пожежну службу (по телефону, автоматично)	$s_2 =$
Пожежна служба (об'єктова, пожежна частина, опорний пункт)	$s_3 =$
Час прибуття пожежних (< 15 хв; $15 - 30$ хв; > 30 хв)	$s_4 =$
Установки пожежогасіння (спринклерні, дренчерні, газові, порошкові)	$s_5 =$
Установка для видалення диму і тепла (є, не має)	$s_6 =$
Спеціальні заходи $S = s_1 + s_2 + s_3 + s_4 + s_5 + s_6$	$S =$

Межа вогнестійкості: Несучі конструкції (>1,5 години; 1,5 – 0,5 години, < 0,5 години) Стіни (> 1,5 години; 1,5 - 0,5 години, < 0,5 години) Стелі (> 1,5 години; 1,5 – 0,5 години, < 0,5 години) Відносна площа отворів ($S_c = \dots \text{ м}^2$, $S_{пр} = \text{ м}^2$, $S_{пр}/ S_c = \%$, Будівельні заходи $F = f_1 + f_2 + f_3 + f_4$	$f_1 =$ $f_2 =$ $f_3 =$ $f_4 =$ $F =$
Пожежонебезпека об'єкта $\Pi = O_n / N \cdot S \cdot F$	$\Pi =$
Загроза людям ($P_{нат} =$, $N_{поверх} =$ Кількість людей =) Допустима пожежна небезпека $\Pi_d = 1,3 K_L$	$K_L =$ $\Pi_d =$
Рівень пожежної небезпеки $Y = \Pi / \Pi_d$	$Y =$
Висновок: Рекомендація:	

Експерт _____

Підпис _____

ПІБ _____

Дата «___» _____ 20

М.П.

Оцінювання відбувається в наступному порядку:

1. Безпосередньо на об'єкті визначається і вноситься в бланк вихідні характеристики об'єкта .
2. Визначаються і вносять в бланк відомості про пожежі служби, що обслуговують об'єкт . Ці дані подає або адміністрація об'єкта, або пожежна служба.
3. Визначається рухома пожежна навантага Q_n і фактор q , для чого спочатку визначають теплоти згорання горючих матеріалів, що обертаються на об'єкті, та розраховують Q_n (вираз в бланку є).
4. Визначають групу горючості розраховують фактор «с».
5. Визначають димоутворювальну здатність і розраховують значення фактори «r», яке вносять в бланк .
6. Визначають групу токсичності і розраховують значення фактора токсичності «k».
7. Визначають фактор нерухомої пожежної навантаги «i» і його значення вносять в бланк.
8. В залежності від типу будівлі і поверхів визначають фактор «e», значення також заносять в бланк .
9. Визначають фактор розміру і форми приміщення (будівлі).
10. Визначають фактор активації «A».

11. Розраховують загрозу виникнення пожежі:

$$Q_n = q \cdot c \cdot k \cdot i \cdot e \cdot g \cdot A$$

12. За даними, що зібрано на об'єкті, визначають фактори нормативних заходів $n_1 - n_5$, які вносять в пункт 3 бланка.

13. Розраховують фактор нормативних заходів:

$$N = n_1 \cdot n_2 \cdot n_3 \cdot n_4 \cdot n_5$$

14. За даними служби з техніки безпеки об'єкта до пункту 4 бланка заносять визначені фактори $S_1 - S_2$ і розраховують фактор спеціальних заходів $S = s_1 \cdot s_2 \cdot s_3 \cdot s_4 \cdot s_5 \cdot s_6$.

15. За даними вогнестійкості, що зібрані на об'єкті і занесені в пункт 5 бланка визначають значення факторів $f_1 - f_4$ і розраховують значення $F = f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \cdot f_4$.

16. Розраховують пожежонебезпеку об'єкта: $\Pi = Q_n / N \cdot S \cdot F$.

17. Визначають категорію приміщення і коефіцієнт загрози людям $K_{\text{л}}$. Розраховують допустиму пожежонебезпеку: $\Pi_{\text{д}} = 1,3 \cdot K_{\text{л}}$.

18. Розраховують рівень пожежної небезпеки: $У = \Pi / \Pi_{\text{д}}$

19. Робиться висновок щодо пожежонебезпеки об'єкта.

20. За договором із замовником визначаються додаткові заходи для зниження пожежонебезпеки об'єкта до «нормального» рівня.

5.1.4. Основні параметри, які характеризують розвиток пожежі, динаміка пожеж

Пожежі не бувають повністю однаковими. Ми вже бачили, що горіння, яке лежить в основі пожежі, може бути дефлаграційним і детонаційним, кінетичним і дифузійним, гомогенним і гетерогенним, полум'я може бути ламінарним і турбулентним. Відрізняються й умови пожеж: місце і форма розташування пожежної навантаги, умови тепло- і газообміну і т. ін.

Для того, щоб пожежу описати і порівняти з іншими, необхідні певні параметри, за якими пожежі можна було б характеризувати. Ми розглянемо найбільш інформативні з них.

Тривалістю пожежі $\tau_{\text{п}}$ (хв) називають час із моменту її виникнення до повного припинення горіння.

Площею пожежі $F_{\text{п}}$ (м^2) називають площу проекції зони горіння на горизонтальну або вертикальну площину. У більшості випадків зону горіння проектують на горизонтальну площину. Проекцію на вертикальну площину використовують при горінні газових фонтанів, тонких вертикальних об'єктів (перегородок,

стендів) тощо. У багатоповерхових будинках площу пожежі визначають як суму площ пожеж на окремих поверхах.

Температура пожежі T_{Π} (К) або t_{Π} ($^{\circ}\text{C}$). Температура пожежі в закритому об'єкті – це середня об'ємна температура у приміщенні, тобто температура, до якої нагріваються продукти згорання всередині приміщення. Температура пожежі на відкритому просторі – це температура полум'я. Температура на відкритому просторі в загальному випадку більша за температуру пожежі в огороженні.

Лінійна швидкість розповсюдження полум'я v_p , або швидкість поширення полум'я. Під лінійною швидкістю розповсюдження полум'я розуміють швидкість поширення полум'я по поверхні горючого матеріалу, тобто відстань, яку проходить фронт горіння за одиницю часу. Залежить цей параметр від природи горючої речовини і ступеня її подрібненості, початкової температури, умов газообміну. Під час навіть однієї пожежі лінійна швидкість розповсюдження полум'я не лишається постійною, тому користуються приблизними середніми значеннями. Найбільшою v_p є для газів, які не вимагають великої підготовки до горіння. У рідинах вона трохи менша: їх треба підігріти до температури кипіння і випарити. Найменша швидкість розповсюдження полум'я спостерігається у твердих речовинах: їх перед горінням треба нагріти, розплавити або розкласти і випарувати.

Теплота пожежі Q'_{Π} (кДж/с) характеризує кількість тепла, що виділяється в зоні горіння в одиницю часу:

$$Q'_{\Pi} = \beta_{\text{ХН}} \cdot v_{\text{М}} \cdot F_{\Pi} \cdot Q_{\text{Н}},$$

де: $\beta_{\text{ХН}}$ – коефіцієнт хімічного недопалу;

$v_{\text{М}}$ – зведена масова швидкість вигорання, $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$;

F_{Π} – площа пожежі, м^2 ;

$Q_{\text{Н}}$ – нижча теплота згорання, $\text{кДж}/\text{кг}$.

Зведена теплота пожежі Q_{Π}^1 ($\text{кДж}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$) показує, яка кількість тепла виділяється за одиницю часу з одиниці площі пожежі: $Q_{\Pi} = \beta_{\text{ХН}} \cdot v_{\text{М}} \cdot Q_{\text{Н}}$.

Коефіцієнт хімічного недопалу обирається залежно від кількості повітря, необхідного для повного спалювання одиниці маси горючого матеріалу.

$V_{\text{пов}}, \text{ м}^3/\text{кг}$	$\beta_{\text{хн}}$
> 10	0,80 – 0,90
5 - 10	0,90 – 0,95
< 5	0,95 – 0,99

Параметр “теплота пожежі” характеризує розміри пожежі. Зведена теплота пожежі характеризує інтенсивність виділення тепла одиницею площі даної пожежі. Близький до останнього ще один параметр – теплонапруженість. Він характеризує потужність горіння в зоні пожежі і показує, яка кількість тепла виділяється за одиницю часу одиницею об’єму пожежі: $Q_{\text{п}}^{\text{об}} = Q_{\text{п}}/V_{\text{пож}}$, кДж/м³·с.

Інтенсивністю газообміну $I_{\text{Г}}$ (кг/м²·с) називається кількість повітря, що надходить за одиницю часу до одиниці площі пожежі. Розрізняють потрібну $I_{\text{Г}}^{\text{потр}}$ і фактичну $I_{\text{Г}}^{\text{ф}}$ інтенсивність газообміну. Потрібна – показує, яка кількість повітря повинна подаватися за одиницю часу до одиниці площі пожежі для забезпечення повного спалювання матеріалу. В умовах пожежі повне згоряння ніколи не досягається, навіть тоді, коли є надлишок повітря. Тому цей параметр є теоретичним, свого роду точка відліку. Фактична інтенсивність газообміну відбиває фактичну доставку повітря до пожежі. Цей параметр визначає повноту згоряння, густину задимлення, інтенсивність розповсюдження пожежі та ін. Обидва параметри інтенсивності газообміну мають сенс тільки при застосуванні до пожеж в огороженнях (до внутрішніх пожеж), коли доступ повітря можна оцінити за розмірами отворів. У випадку пожежі на відкритому просторі оцінити приток повітря неможливо.

Інтенсивність, або густина, задимлення z характеризує погіршення видимості і ступінь токсичності атмосферного повітря в зоні задимлення. Цей показник визначається за товщиною шару диму, крізь який вже не видно світла еталонної лампи, або за

кількістю твердих частинок, яка міститься в одиниці об'єму. Вимірюється z у $г/м^3$.

Крім тих параметрів пожежі, що перелічені, користуються ще такими, як: периметр пожежі, фронт поширення горіння, висота полум'я, інтенсивність випромінювання та ін. Значення кожного з них зрозуміле з назви параметра.

Кожен із параметрів пожежі не є таким, що існує сам по собі. Кожен із них залежить від інших і, у свою чергу, впливає на інші. Наприклад, температура пожежі залежить і від типу матеріалу, і від умов газообміну. Умови газообміну не в останню чергу залежать від розмірів пожежі та кількості горючої речовини, яка ще не згоріла. Остання залежить від швидкості вигорання матеріалу і величини пожежної навантаги. Швидкість же вигорання залежить від швидкості хімічної реакції окиснення, яка, у свою чергу, експоненціально залежить від температури, і т. д.

Крім того, що параметри пожежі взаємопов'язані, вони під час пожежі ще й не лишаються постійними, вони динамічні.

Під динамікою пожежі розуміють зміну основних параметрів пожежі в часі і просторі. Динаміка пожежі відображає її розвиток. Дослідити зміну в часі і просторі всіх параметрів неможливо, а оскільки вони взаємопов'язані, то і не потрібно. Як основні при вивченні динаміки пожежі використовують такі її параметри, як площа пожежі, її температура та інтенсивність задимлення. Ці параметри найбільш легкі для виміру і найбільш інформативні. Решту можна визначити, аналізуючи основні.

5.1.5. Зони пожежі

Простір, у якому відбувається пожежа, а також простір навколо пожежі умовно поділяють на три зони: горіння, теплової дії, задимлення. Чітких меж ці зони, як правило, не мають.

Зоною горіння називається частина простору, в якій відбуваються завершення підготовки горючих речовин до горіння і власне горіння. Підготовка являє собою підігрів, розплавлення, випаровування або розклад речовин. Зона горіння включає об'єм парів і газів, обмежений з одного боку самою зоною горіння, а з другого – поверхнею речовини, що горить. Із цієї поверхні пари та гази і попадають в об'єм зони горіння.

У випадку гетерогенного горіння і тління зона горіння співпадає з поверхнею горіння.

На пожежі зона горіння є єдиною зоною, яка продукує тепло. Інші дві зони тепло тільки розсіюють. Таким чином, саме в зоні горіння температура найвища. Сама ця зона теж не однорідна. Горіння відбувається не у всьому об'ємі, а лише у фронті горіння. Фронт горіння – вузька смуга, товщиною в частки міліметра. Саме в цій смузі і розвивається максимальна температура. Всередині факела вона нижча, а біля поверхні горючого матеріалу ще нижча.

Зоною теплової дії називається частина простору, яка примикає до зони горіння і в якій тепла дія веде до помітної зміни стану матеріалів та конструкцій і робить неможливим перебування в ній людей без спеціального теплового захисту.

Якщо в зоні теплової дії є горючі матеріали, то під дією тепловипромінювання і конвекції із зони горіння йде підготовка цих матеріалів до горіння: підігрів, плавлення, розклад і т. ін.

Зона теплової дії на пожежі в закритому об'єкті буде меншою за розмірами, ніж для пожежі на відкритому просторі. Причина в тому, що стіни будівлі відіграють роль екранів. Тепловипромінювання і конвекція крізь отвори невеликі; крім того, дим, що виділяється при пожежі в закритому об'ємі, різко знижує інтенсивність випромінювання, оскільки є середовищем, яке добре поглинає променеву енергію.

Важливою характеристикою зони теплової дії є напрям передачі тепла. При пожежах на відкритому просторі енергетично найбільш потужною є верхня частина зони. На цих пожежах тепловипромінювання направлене у всі боки, а конвекція – тільки вгору. При пожежах в закритому об'єкті енергетично найпотужнішим може виявитися будь-яке місце. Зона теплової дії тут може складатися з окремих ділянок. На одних із них буде діяти тільки тепловипромінювання, на інших – тільки конвекція. А на деяких – і тепловипромінювання, і конвекція.

Практично важливим є знання меж зони теплової дії.

Ближньою межею зони теплової дії є зона горіння.

Дальня межа зони теплової дії визначається за двома показниками: за температурою або за інтенсивністю тепловипромінювання. За температурою зона теплової дії закінчується там, де температура вже не перевищує 60-70 °С. За інтенсивністю тепловипромінювання, інтенсивністю променевого теплового потоку, за цю межу приймають таку відстань від зони

горіння, де променеве тепло, діючи на незахищені частини тіла людини (обличчя, руки), вже викликає больові відчуття не миттєво, а через деякі проміжки часу, сумірні з оперативним часом, тобто часом, необхідним для активних дій із впливу на параметри пожежі. Дальня межа теплової дії визначає межу, за якою вже неможливі тривале перебування людей і виконання ними активних дій без спеціального спорядження. Експериментально встановлена дальня межа зони теплової дії для пожежі в закритому об'єкті при середній інтенсивності її розвитку оцінюється приблизно в 3500 Вт/м^2 . Знаючи допустимі (граничні) значення інтенсивності випромінювання і температури, можна знайти відстань, що забезпечує безпечну роботу пожежної техніки і людей.

Зоною задимлення називається частина простору, що примикає до зони горіння і заповнена димовими газами в концентраціях, які створюють загрозу для життя та здоров'я людей або перешкоджають діям пожежників. Зона задимлення може включати в себе частково зону горіння і цілком або частково зону теплової дії. Як правило, зона задимлення більша за інші дві зони пожежі.

Дим – це аерозоль із дрібними частинками твердої речовини і рідини, що суспендовані в суміші повітря з газоподібними продуктами повного і неповного згорання. Такий аерозоль дуже рухливий.

Особливе значення зона задимлення має при пожежах в закритому об'єкті. Складні конструкції будівель сприяють тому, що дим накопичується всередині будівлі, а це маскує місце горіння і заважає веденню активних дій.

При пожежах на відкритому просторі розміри і положення зони задимлення переважно залежать від розмірів площі пожежі і від метеорологічних умов. Найбільші розміри ця зона має при швидкості вітру від 2 до 8 м/с. При відсутності вітру або швидкості його до 2 м/с конвективними потоками дим піднімається вгору і не перешкоджає діям пожежників. При швидкості, більшій 8 м/с, дим стелиться по землі, але він сильно розведений повітрям і не має великої густини.

Межі зони задимлення визначаються ступенем видимості; концентрацією кисню, яка для забезпечення життєдіяльності людини не повинна бути нижчою за 12-15%; наявністю токсичних продуктів розкладу і токсичних продуктів горіння; а також температурою. При

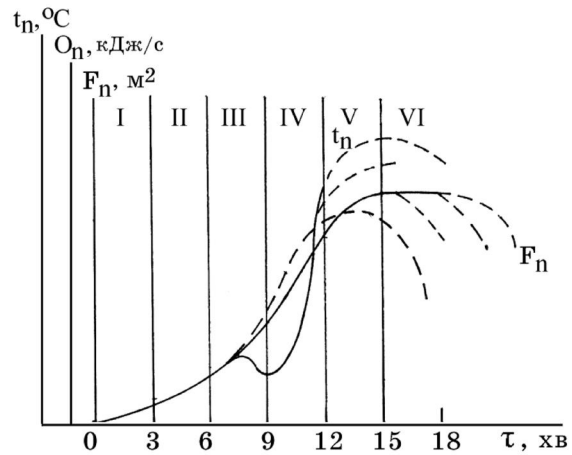
великій вологості повітря температура у 60-70 °С створює важкі умови існування людини, особливо коли треба ще й фізично працювати.

5.2. Пожежі на закритому об'єкті (внутрішні пожежі)

За ГОСТ 12.1.004-91 «Пожарная безопасность. Общие требования. Межгосударственный стандарт» під об'єктом захисту, тобто об'єктом, де відбувається пожежа, визначається будівлі, споруди, приміщення, процес, технологічна установка, речовина, матеріал, транспортний засіб, вироб, а також їх елементи і сукупності. Якщо пожежа відбувається на закритому об'єкті вона називається внутрішньою пожежею, на відміну від зовнішніх пожеж, які відбуваються у відкритому просторі.

Найбільш поширеним типом пожеж на закритому об'єкті є горіння твердого горючого матеріалу. Для пожеж на закритому об'єкті важливе значення набуває таке поняття, як динаміка пожежі. Під динамікою пожежі розуміють зміну основних параметрів пожежі в часі і просторі. Важливим фактором динаміки внутрішніх пожеж є перемінний вміст кисню, частіше всього зниження об'ємної концентрації його до 16-17%. У розвитку внутрішніх пожеж виділяють декілька етапів або фаз.

Більшість пожеж в огороженні починається з виникнення горіння на відносно невеликій ділянці. Полум'я поволі поширюється по поверхні деревини, тканини, пластмаси чи чогось іншого. Конвекція піднімає продукти горіння догори, а на їх місце надходять нові порції повітря. Тепло, що випромінюється від ділянки, яка горить, прогріває поверхню навкруги і прогріває матеріал, що горить, углибину. Це викликає посилений розклад горючого матеріалу і посилене горіння продуктів розкладу. У тому місці, де матеріал прогрівся до температури займання, він теж починає горіти.



Рисунко 5.1 – Умовний розподіл часу пожежі на закритому об'єкті за фазами.

Ця перша фаза пожежі – загоряння – реалізується протягом 1-3 хвилин і приводить до деякого підвищення загальної температури в приміщенні (рис. 5.1).

Після неї починається друга фаза, другий етап розвитку пожежі – прогрівання. Поверхневий шар прогривається на більшій площі, прогрів углибину йде з більшою швидкістю. Цей етап продовжується 3-5 хв.

За другою йде третя фаза – бурхливий ріст усіх параметрів і початок об'ємного горіння. Температура в приміщенні зростає до 250-300°C. Полум'я займає весь об'єм приміщення, і поширення полум'я відбувається не тільки по поверхнях, а й по тих ділянках, яких дістає факел полум'я.

При температурі 200-300°C тріскається і розвалюється віконне скло. Наслідків тут два. По-перше, вогонь і продукти горіння крізь отвори вибиваються назовні; а по-друге, крізь ті ж отвори на місце продуктів горіння поступає свіже повітря. Отже, коли скло розлітається, інтенсивність газообміну різко зростає.

Починається IV фаза пожежі – інтенсифікація пожежі. Інтенсифікація газообміну, приток свіжого прохолодного повітря можуть на початку IV етапу привести до деякого зниження температури. Але згодом заміна частини продуктів згоряння на свіже повітря, збільшення концентрації кисню викликають різке збільшення швидкості поширення пожежі, швидкості і повноти вигорання горючого матеріалу. А слідом різко зростають швидкість і кількість виділення тепла, що викликає підвищення температури до 500-600°C.

Далі процес інтенсифікується і стабілізується. Пожежа поступово захоплює всю площу, температура піднімається до 800-900°C. Стабілізація пожежі (V фаза) настає на 12-25-ій хвилині і продовжується, якщо пожежу не загасити, 20-30 хвилин, до вигорання основної частини пожежної навантаги.

Шоста фаза – це зниження інтенсивності пожежі. Найбільш летючі фракції вже виділилися і згоріли; деревина на 5-10 мм вглиб вже обвуглилася, і шар вугілля заважає глибшому прогріванню. Велика кількість продуктів горіння знижує концентрацію кисню в приміщенні з 21 до 16-17% (об.), а із зниженням концентрації кисню зменшується і швидкість горіння. Зниження температури і

збільшення оптичної густини диму, який перешкоджає передачі тепла випромінюванням, ведуть до ще помітнішого уповільнення горіння.

Наступна, VII, фаза – це вже догорання, яке виглядає як тління із поступовим зниженням виділення тепла і температури.

Кожна фаза пожежі характеризується певним тепловим та газообміном.

Теплообмін. Розподіл тепла і температури при пожежі на закритому об'єкті має більш складний характер, ніж при пожежі на відкритому просторі. Цей розподіл залежить від типу горючого матеріалу; маси пожежної навантаги і його розташування; від розмірів і форми приміщення; наявності, розмірів і форми отворів. З аналізу фаз такої пожежі видно, що зміна температур тут має певні закономірності, причому можна виділити три періоди:

- початковий період, який характеризується відносно невисокою температурою;
- основний період, коли згоряє 70-80% загальної пожежної навантаги і під кінець якого температура досягає максимуму;
- заключний період, коли пожежна навантага здебільшого вигоріло і температура поступово знижується.

Для того, щоб можна було порівняти температурні режими конкретних пожеж на закритому об'єкті, введено поняття стандартної температурної кривої; це – крива, яка описується рівнянням:

$$t_{\text{п}}^{\text{СТ}} = 345 \lg (8\tau + 1), \text{ де}$$

$t_{\text{п}}^{\text{СТ}}$ – температура стандартної пожежі, °С;

τ – час від початку пожежі, хв.

Можна користуватися спрощеним виразом:

$$t_{\text{п}}^{\text{СТ}} = \tau^{0,15}.$$

Обидва рівняння задовільно описують перші періоди гіпотетичної стандартної пожежі (рис.5.2, крива 2), але не враховують останньої фази (крива 1). Температурні криві реальних пожеж відрізняються від стандартної.

Залежно від типу пожежного навантаження і його розташування, відношення площі пожежі до площі підлоги $\frac{F_p}{F_{підл}}$ і відношення площі отворів до площі пожежі $(\frac{F_{пр}}{F_p})$, складаються конкретна швидкість виділення тепла і конкретні умови газообміну.

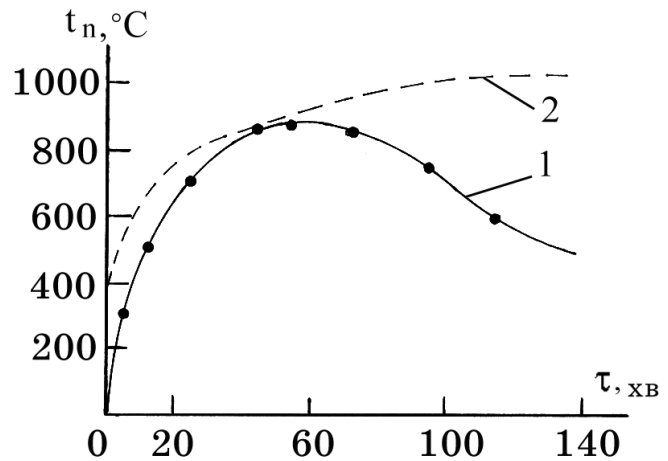


Рисунок 5.2 – Стандартна температурна крива пожежі в закритому об'єкті.

Ці умови можуть бути більш або менш сприятливими для пожежі. Отже, і реальна температурна крива, крім того, що вона буде мати заключну фазу, буде відрізнятися від стандартної і величиною максимальної температури, і часом досягнення цієї температури. Пожежа може бути більш напруженою, ніж стандартна, або менш, і буде розвиватися швидше чи повільніше від стандартної. Чим більші відношення $\frac{F_p}{F_{підл}}$ і $\frac{F_{пр}}{F_p}$, тим швидше пожежа розвивається.

Витрати тепла, що виділяється при пожежі на закритому об'єкті ($Q_{п}$), розподіляються за кількома напрямками: на нагрів продуктів горіння, які видаляються з приміщення ($Q_{п.г.}^1$); на нагрів продуктів горіння, які залишаються у приміщенні ($Q_{п.г.}^{11}$); на нагрів конвекцією та випромінюванням обладнання і конструкцій приміщення ($Q_{кон.}$); на нагрів конвекцією та випромінюванням вихідних горючих матеріалів ($Q_{г.м.}$) та на тепло, що випромінюється за межі приміщення ($Q_{вип.}$).

Як показує практика, останні три з цих складових кількісно відносно невеликі. У відсотках від загальної $Q_{п}$ вони складають: $Q_{кон.} = 6-8\%$; $Q_{г.м.} = 1,5-3\%$; $Q_{вип.} = 3-4\%$. На нагрів же продуктів горіння йде 85-90% усього тепла, що виділяється. Але то – кількісно. Ступінь же небезпечності напряму з кількісними показниками не пов'язаний. Так

$Q_{п.г.}^1$ та $Q_{вип}$ – це тепло, що виноситься з приміщення і на температуру всередині практично не впливає. У той же час відносно мале $Q_{кон}$, нагріваючи стіни, перекриття і конструкції будівлі, веде до зниження їх міцності і руйнування.

Проте температуру в приміщенні визначає практично тільки $Q_{п.г.}^1$, тобто тепло, що йде на нагрів тих продуктів горіння, які лишаються в приміщенні. Температура в приміщенні розподіляється не рівномірно, а з урахуванням розташування місця виникнення пожежі відносно отворів і з урахуванням пожежної навантаги.

Так, наприклад, при виникненні пожежі в кутку кімнати з двома вікнами температурне поле у IV фазі буде виглядати приблизно так, як показано на рисунку 5.3.

В реальній практиці у більшості випадків стоїть завдання визначення середньооб'ємної температури у приміщенні. При наближених розрахунках можна користуватися значенням калориметричної температури, вважаючи, що дійсна температура становить 85-90% від калориметричної. При більш точних розрахунках користуються номограмами, складеними на основі статистичної обробки експериментальних даних. Вигляд однієї з таких номограм наведено на рисунку 5.4.

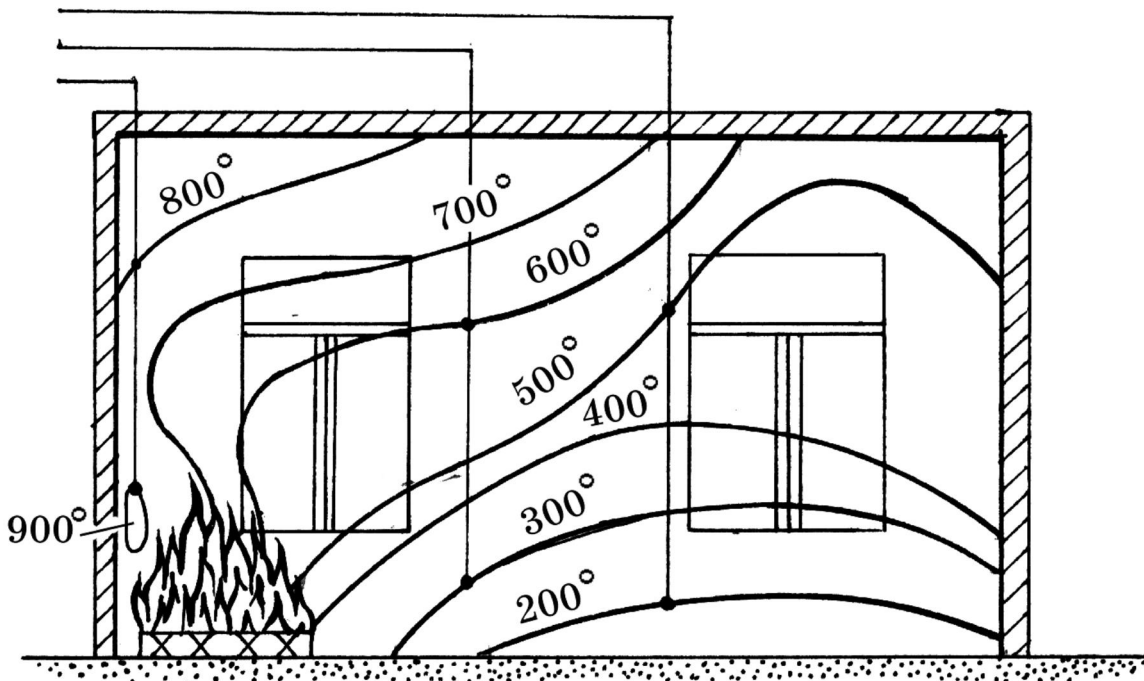


Рисунок 5.3 – Виникнення пожежі у приміщенні.

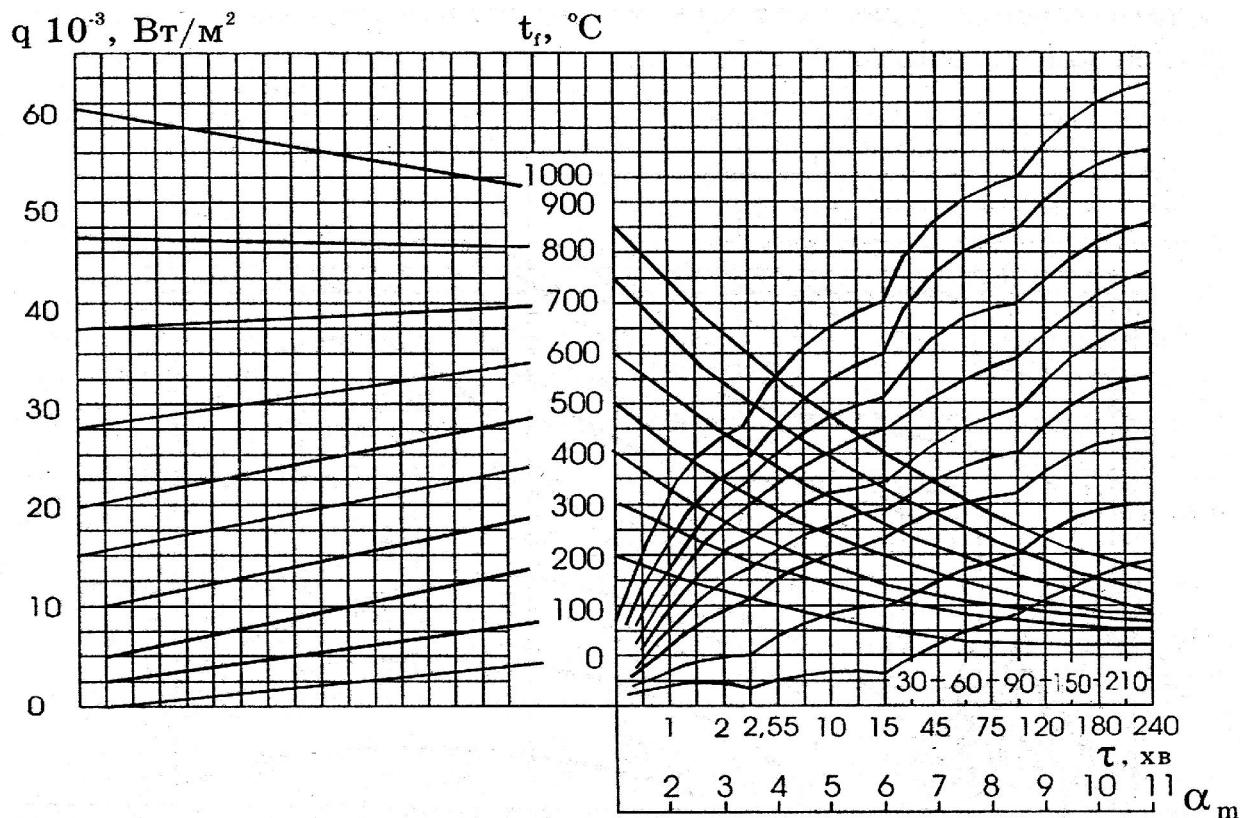


Рисунок 5.4 – Номограма для орієнтовного визначення дійсної температури пожежі

Газообмін. Виникнення пожежі викликає перерозподіл газових потоків. Продукти реакції горіння мають температуру, вищу, ніж оточуюче пожежу повітря. На відкритих просторах гарячі гази піднімаються вгору без обмежень. При пожежі на закритому об'єкті газообмін залежить від стадії пожежі.

У початковій стадії для окиснення використовується той кисень, що є в приміщенні, газообмін із повітрям, яке за межами приміщення, відсутній. Гарячі продукти горіння, яких поки що небагато, створюють направлений догори потік, у який включається і повітря, захоплене цим потоком. Рухаючись догори, потік нагрітих газів віддає частину тепла оточуючому середовищу та охолоджується. Оскільки у верхніх шарах приміщення в початковій фазі повітря ще холодне, воно охолоджує потік. Чим далі від місця пожежі, тим температура нижча. На деякій висоті підвищення температури в початковій фазі пожежі непомітне. Перемішуючись із рештою повітря приміщення й охолоджуючись, продукти згорання повертаються до місця пожежі. У наступній фазі з поширенням пожежі потік розігрітих газів стає більш потужним. Повітря прогрівається до самого перекриття. Нагріті гази частково

збираються під перекриттям, а частково видаляються крізь отвори. Частина суміші продуктів горіння з повітрям охолоджується стінами і стелею, опускається вздовж стін донизу і знов потрапляє в зону горіння. Таким чином, у приміщенні підтримується постійна циркуляція, яка веде до поступового підвищення середньооб'ємної температури.

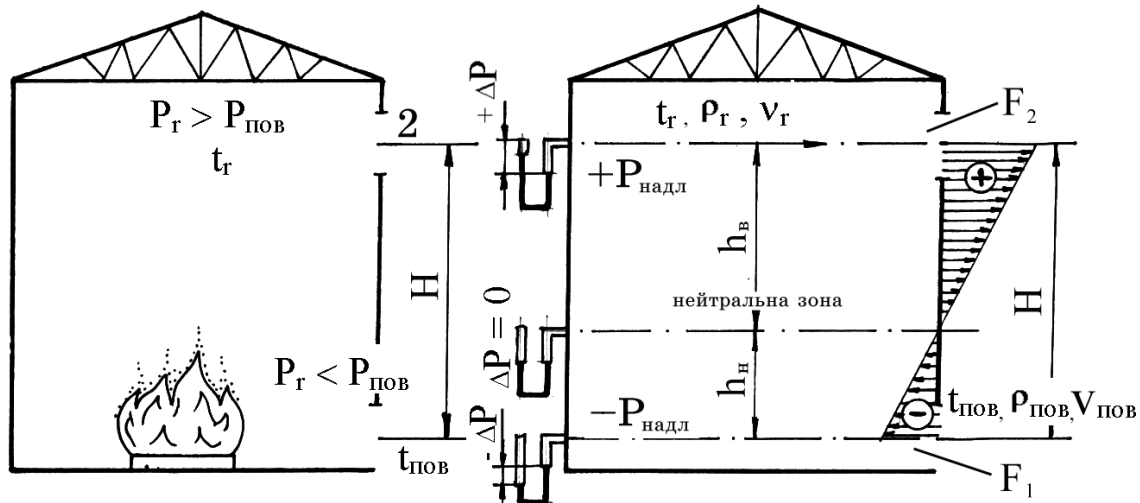


Рисунок 5.5 – Циркуляція повітря при пожежі у приміщенні

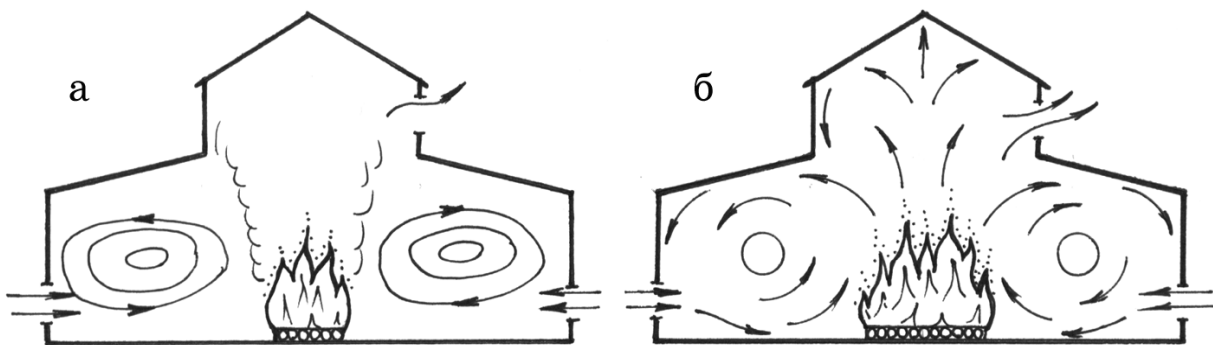


Рисунок 5.6 – Розподіл тиску при пожежі у приміщенні

Підвищення температури викликає зниження густини газу, а значить, враховуючи сталий об'єм приміщення, збільшення тиску. В результаті частина нагрітого газу витискається з приміщення. Крім того, різниця густини нагрітого газу (ρ_r) і густини зовнішнього повітря ($\rho_{пов}$) приводить до того, що стовп повітря має масу, більшу, ніж стовп нагрітих газів тих же розмірів. За законом сполучених ємностей повітря втікає у нижню зону

приміщення, відтісняючи нагріті газы догори. Різницю тиску стовпів зовнішнього повітря і нагрітих газів можна підрахувати з рівняння:

$$\Delta P = H \cdot \rho_{\text{пов}} - H \cdot \rho_{\text{Г}} = H(\rho_{\text{пов}} - \rho_{\text{Г}}),$$

де ΔP – напір;

H – висота стовпа.

Якщо повітря із зовнішнього середовища крізь нижній отвір втікає у приміщення, значить тиск біля нижнього отвору нижчий, ніж тиск назовні. З іншого боку, крізь верхні отвори нагрітий газ виходить із приміщення назовні. Отже, біля верхніх отворів тиск у приміщенні більший, ніж назовні. Але назовні він у даний момент однаковий: що внизу, що вгорі. Значить, у верхній частині приміщення тиск вищий, ніж тиск у нижній: $P_{\text{В}} > P_{\text{Н}}$, причому $P_{\text{Н}}$ повільно переходить у $P_{\text{В}}$. А раз так, то десь у приміщенні існує площина, для якої тиск дорівнює тиску назовні. Ця площина називається нейтральною зоною. Положення нейтральної зони залежить від відношення розмірів нижніх і верхніх отворів.

Надлишковий тиск у центрі нижнього отвору, вектор якого направлений іззовні всередину, дорівнює:

$$P_{\text{Н}} = h_{\text{Н}}(\rho_{\text{пов}} - \rho_{\text{Г}}).$$

Надлишковий тиск у центрі верхнього отвору, вектор якого направлений ізсередини назовні, дорівнює:

$$P_{\text{В}} = h_{\text{В}}(\rho_{\text{пов}} - \rho_{\text{Г}}).$$

Надлишкові тиски є не що інше, як напір, який створюється потоком повітря – внизу і потоком суміші газоподібних продуктів згоряння з повітрям – вгорі:

$$P_{\text{Н}} = \frac{v_{\text{Н}}^2 \cdot \rho_{\text{пов}}}{2g}; \quad P_{\text{В}} = \frac{v_{\text{В}}^2 \cdot \rho_{\text{Г}}}{2g},$$

де v – швидкість потоку.

Після підстановки значень P_H і P_B у попередні формули отримаємо:

$$h_H(\rho_{\text{пов}} - \rho_{\Gamma}) = \frac{v_H^2 \cdot \rho_{\text{пов}}}{2g}; \quad h_B(\rho_{\text{пов}} - \rho_{\Gamma}) = \frac{v_B^2 \cdot \rho_{\Gamma}}{2g}.$$

Отже, швидкість потоку газу в отворах можна визначити за формулами:

$$v_H = \sqrt{2gh_H \frac{(\rho_{\text{пов}} - \rho_{\Gamma})}{\rho_{\text{пов}}}}; \quad v_B = \sqrt{2gh_B \frac{(\rho_{\text{пов}} - \rho_{\Gamma})}{\rho_{\Gamma}}}$$

Поділивши вираз для h_H на вираз для h_B , отримаємо:

$$\frac{h_H}{h_B} = \left(\frac{v_H}{v_B}\right)^2 \frac{\rho_{\text{пов}}}{\rho_{\Gamma}}.$$

Основною складовою частиною суміші продуктів згоряння з повітрям є азот, не набагато зменшується і кількість у повітрі кисню. Власне продуктів згоряння – вуглекислого газу, води й інших – не так вже й багато. Тому без великої похибки можна вважати, що маса суміші, яка витікає крізь верхній отвір, дорівнює масі повітря, яка втікає крізь нижній отвір: $G_B = G_H$.

Але

$$G_B = \mu_B \cdot f_B \cdot v_B \cdot \rho_{\Gamma}, \text{ а } G_H = \mu_H \cdot f_H \cdot v_H \cdot \rho_{\text{пов}},$$

де μ - коефіцієнти витрати потоку крізь отвори;

f - площа отвору;

ρ - питома густина потоку;

v - швидкість потоку в отворі.

μ залежить від форми отвору; для відкритих дверей $\mu = 0,64$, для щілин у дверях $\mu = 0,6$, для дверей ліфта $\mu = 0,7$.

При приблизно однаковій формі отворів $\mu_B = \mu_H$ і

$$\frac{v_H}{v_B} = \frac{f_B \cdot \rho_z}{f_H \cdot \rho_{пов}}$$

Отже,

$$\frac{h_H}{h_B} = \left(\frac{f_B \cdot \rho_z}{f_H \cdot \rho_{пов}} \right)^2 \cdot \frac{\rho_{пов}}{\rho_z} = \left(\frac{f_B}{f_H} \right)^2 \cdot \frac{\rho_z}{\rho_{пов}}$$

Якщо знехтувати відстанню від стелі до центрів верхніх отворів і від підлоги до центрів нижніх отворів, то суму відстаней нейтральної зони від центрів верхніх та нижніх отворів можна вважати висотою приміщення. Тоді:

$$h_H = \frac{H}{\left(\frac{f_H}{f_B} \right)^2 \frac{\rho_{пов}}{\rho_z} + 1}; \quad h_B = \frac{H}{\left(\frac{f_B}{f_H} \right)^2 \frac{\rho_z}{\rho_{пов}} + 1}$$

Або, зважаючи на те, що густина газу зворотно пропорційна його температурі:

$$h_H = \frac{H}{\left(\frac{f_H}{f_B} \right)^2 \frac{T_z}{T_{пов}} + 1}; \quad h_B = \frac{H}{\left(\frac{f_B}{f_H} \right)^2 \frac{T_{пов}}{T_z} + 1}$$

Важливою характеристикою газообміну на пожежі є коефіцієнт надлишку повітря, відношення фактичної секундної масової витрати повітря до теоретично необхідної секундної масової витрати повітря:

$$\alpha = \frac{G^{\phi}_{пов}}{G^T_{пов}}$$

Теоретично необхідну секундну масову витрату повітря можна розрахувати за формулою:

$$G^T_{пов} = v_M \cdot F_{II} \cdot V^0_{пов} \cdot \rho_{пов}$$

де v_M - зведена масова швидкість вигорання, $\text{кг/с} \cdot \text{м}^2$;

$V^0_{пов}$ - об'єм повітря, теоретично необхідний для повного згорання 1 кг горючої речовини, $\text{м}^3/\text{кг}$.

Фактичну секундну масову витрату повітря розраховують за формулою:

$$G^{\phi}_{пов} = \mu \cdot v_n \cdot F_{пр} \cdot \rho_{пов}$$

де μ - коефіцієнт витрати повітря крізь отвір;

v_n - швидкість потоку в нижньому отворі, м/с ;

$F_{пр}$ - площа нижнього отвору, м^2 .

Отже,

$$\alpha = \frac{\mu \cdot v_n \cdot F_{пр}}{v_M \cdot F_{II} \cdot V^0_{пов}}$$

З практики відомо, що площа отвору суттєвий вплив на швидкість розвитку

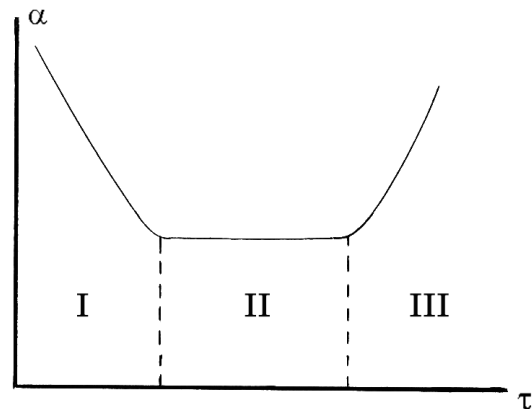


Рисунок 5.7 – Залежність коефіцієнта надлишку повітря від часу при пожежі на закритому об'єкті

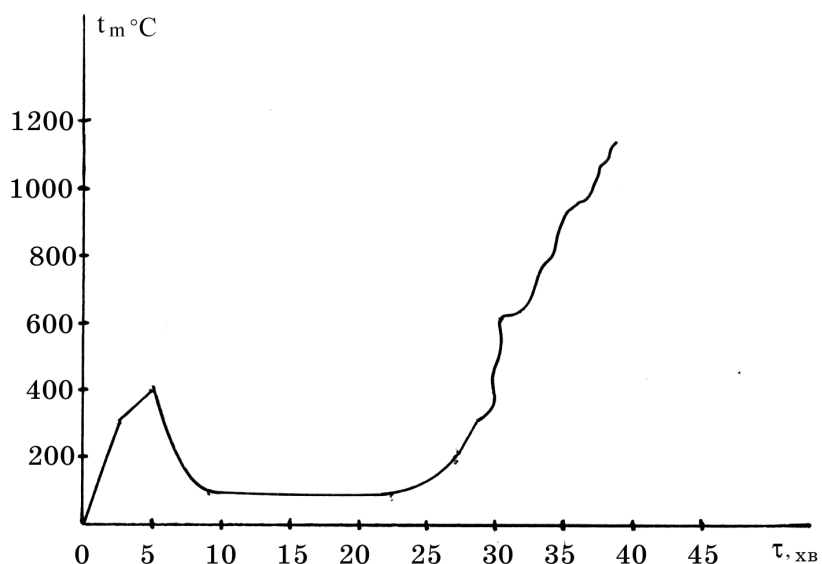


Рисунок 5.8 – Залежність температури пожежі в огороженні від часу.

пожежі чинить, коли вона менша за площу пожежі у 10 і більше разів.

У різних фазах пожежі коефіцієнт надлишку повітря не лишається постійним.

У початковій фазі, коли горіння проходить за рахунок тільки того кисню, що є в приміщенні, коефіцієнт надлишку повітря у міру вигорання кисню поступово знижується. У другій фазі, повітря, що поступає крізь щілини, підтримує коефіцієнт надлишку повітря на якомусь сталому рівні.

Після руйнування вікон (III фаза) цей коефіцієнт стрімко збільшується. Відповідні зміни спостерігаються й у температурному режимі.

У першій фазі пожежі температура зі збільшенням площі пожежі спочатку росте. А потім, у міру витрати кисню, падає. У другій фазі, температура деякий час лишається постійною. Після руйнування вікон вона стрімко зростає.

Кількісно газообмін при пожежі характеризують інтенсивністю газообміну. Інтенсивність газообміну – це кількість повітря, що доставляється до одиниці площі пожежі в одиницю часу. Фактична інтенсивність газообміну:

$$I_{\Gamma}^{\phi} = \frac{G^{\phi}_{нов}}{F_n} = \frac{\mu \cdot \rho_{нов} \cdot F_{np} \cdot v}{F_n},$$

або, якщо підставити вираз швидкості потоку повітря крізь нижній отвір:

$$I_{\Gamma}^{\phi} = \mu_n \cdot \rho_{нов} \cdot \frac{F_{np}}{F_n} \sqrt{2g \cdot h_n \cdot \left(\frac{\rho_{нов} - \rho_z}{\rho_{нов}} \right)}.$$

З останнього виразу видно, що I_{Γ}^{ϕ} залежить від параметрів пожежі і від конструкції приміщення, здебільшого від відношення площі отворів до площі пожежі.

У більшості випадків пожежа супроводжується виділенням диму. Густина диму залежить від природи горючих речовин і від умов газообміну. Кількість диму, що виділяється з даної площі пожежі, визначають за формулою:

$$V_d = \varphi \cdot v_M^1 \cdot V_{п.г.} \cdot F_{п.} \cdot \frac{T_n}{T_o},$$

де φ - коефіцієнт пропорційності, звичайно

v_M - зведена масова швидкість вигорання, кг/м² сек;

$V_{п.г.}$ - кількість продуктів згорання при спалюванні 1 кг даного горючого матеріалу, м³;

$T_{п.}$ - температура пожежі;

T_o - температура навколишнього середовища.

Кількість диму, що видаляється з приміщення (об'єм газової суміші), визначається за формулою:

$$V_{вид} = \mu_v \cdot F_v \cdot \sqrt{2g \cdot h_v \cdot \left(\frac{\rho_{нов} - \rho_z}{\rho_{нов}} \right)}$$

Концентрація диму, що видаляється з приміщення ($V_{вид}$), пропорційна концентрації диму в приміщенні (Z), але завжди менша останньої. Отже, у міру розвитку пожежі задимленість приміщення, концентрація диму в приміщенні зростають. Цю зміну концентрації розраховують за формулою:

$$\frac{dz}{d\tau} = \frac{V_d - V_{вид} \cdot z}{V_{приміщ}}$$

Можна розв'язати і зворотне завдання – вирахувати, за який час у даному приміщенні концентрація диму досягне певної величини:

$$\tau = \frac{V_{\text{приміщ.}}}{V_{\text{вид}}} = \ln \frac{1}{1 - \frac{V_{\text{вид}}}{V_{\text{д}}} \cdot z}$$

При пожежах на закритому об'єкті, до яких, зокрема, відносяться пожежі у приміщенні, найчастіше горять тверді горючі матеріали. Такі пожежі проходять певні фази, які відрізняються умовами газообміну і розподілом температури. Динаміку зміни температури при внутрішній пожежі можна характеризувати, порівнюючи її із стандартною температурною кривою. Інтенсивність газообміну при пожежах на закритому об'єкті залежить від природи горючого матеріалу, відношення площі отворів до площі пожежі і конструкції отворів. Тиск у нижній зоні приміщення нижчий тиску в зовнішньому середовищі, а тиск у верхній зоні приміщення вищий тиску в зовнішньому середовищі. Між нижньою і верхньою існує нейтральна зона, висоту якої можна розрахувати, знаючи загальну висоту приміщення, густину повітря і густину суміші продуктів горіння з повітрям за даних умов, а також сумарну площу верхніх і сумарну площу нижніх отворів. Концентрація диму в приміщенні в перших фазах пожежі поступово збільшується; темп росту задимленості визначається об'ємом приміщення, об'ємом диму, що виділяється в одиницю часу, та об'ємом диму, що видаляється в одиницю часу крізь отвори.

Кількість і величина отворів впливає на перемінний вміст кисню в закритому об'єкті, його об'ємна концентрація знижується до 16-17%. А зазначене зниження може привести до припинення горіння деревини, самозатухання пожежі. І це є природним явищем для внутрішніх пожеж. Але зниження вмісту кисню можна досягти й штучно, вводячи інертний газ, наприклад, азот, і таким чином можливо досягти флегматизування газового середовища в закритому об'єкті.

5.2.1. Механізм припинення горіння на закритому об'єкті

Механізм припинення горіння нейтральними газами, здебільшого, базується на законі діючих мас. Як стверджує цей закон (див. другий розділ), швидкість хімічної реакції, залежить від концентрацій реагуючих речовин. Чим менша ця концентрація, тим із меншою швидкістю йде реакція. Не становить винятку і реакція горіння. Чим менша концентрація горючої речовини і кисню, тим менша вірогідність виникнення горіння. А, якщо горіння вже

почалося, то зниження концентрації будь-якого з компонентів знижує швидкість поширення полум'я. Зниження концентрації горючої речовини до значення, нижчого НКМПП, або концентрації кисню – до значення, нижчого кисневого індексу, зменшує швидкість поширення полум'я до 0, тобто припиняє горіння. Горіння більшості речовин у повітрі припиняється при зниженні концентрації кисню до значення, меншого 12 – 15% (об.); хоча існують речовини, які горять і при меншому вмісті у суміші кисню (5% і менше): це – водень, ацетилен, лужні метали, гідриди металів і деякі металоорганічні сполуки.

У зниження швидкості поширення полум'я нейтральними газами (флегматизування горючої суміші) вносить свою частку і охолодження цими газами. На те, щоб нагріти інертний газ від початкової температури (біля 25 °С) до температури у зоні горіння, треба витратити тепло, кількість якого пропорційна кількості нейтрального газу, теплоємності цього газу і різниці вказаних температур. Але, у даному випадку, більше значення має ефект розведення реагуючих речовин, ефект зниження концентрацій реагуючих речовин.

Найважливішим показником при застосуванні флегматизуючих вогнегасних засобів є вогнегасна концентрація, тобто об'ємна частка у повітрі вогнегасного засобу, яка припиняє горіння. Крім того, важливими є такі показники, як токсичність і хімічна активність, зокрема корозійна здатність, а також, із огляду на охолоджуючу дію, теплоємність та теплопровідність.

Найбільше поширеними речовинами, які флегматизують суміш, є вуглекислий газ (карбон діоксид), азот, водяна пара і тонкорозпилена вода. Дуже рідко, у спеціальних закладах, там, де неможливе використання жодного з перерахованих флегматизаторів, використовують аргон. Аргоном можна гасити горіння будь-яких речовин, але це – газ дорогий і не дуже доступний.

Вуглекислий газ – безбарвний газ, який при надлишковому тиску зріджується. Температура кипіння диоксиду вуглецю (-78,5)°С, але із збільшенням тиску, як і у всіх інших випадках, ця температура росте. У заповнених балонах із цим газом для кожного 1 кг диоксиду вуглецю, передбачено приблизно 1,4 л об'єму. При цьому тиск суміші рідкої і газоподібної речовини у балоні становить:

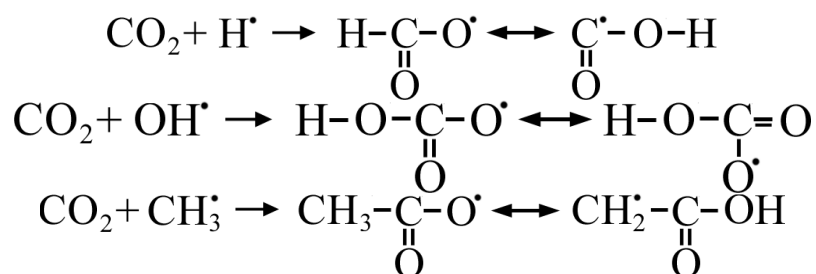
при 0°C - 3545 кПа (35 атм);

при 20°C - 6080 кПа (60 атм);

при 40°C - 14200 кПа (140 атм);

При швидкому збільшенні об'єму частина рідкого вуглекислого газу, випаровується, забираючи від решти рідини значну кількість тепла. Це викликає застигання рідини, із утворенням снігоподібного твердого карбон діоксиду, який має помітний, так би мовити “запас холоду”. По цій причині, деякі автори відносять вуглекислий газ до охолоджуючих засобів гасіння. Забираючи тепло від оточуючого середовища, такий сніг сублимується, тобто безпосередньо з твердого стану переходить у газоподібний, без проміжного переходу у рідину. Однак, швидкість такої сублимації дуже мала і ефектом охолодження у даному випадку нехтують. Газоподібного діоксиду вуглецю виділяється багато, з 1 кг твердої речовини за нормальних умов – біля 510 л газу, а при температурі горіння – більше 2000 л, так що, домінуючим і при гасінні газоподібним, і при гасінні снігоподібним діоксидом вуглецю є ефект розведення. Але зовсім скидати з рахунку ефект охолодження теж не можна. Теплоємність цього газу 0,84 кДж/кг·град. Отже, щоб нагріти 1 кг його з температури (-50-60)°C до температури 800-1000°C треба витратити біля 800 кДж тепла.

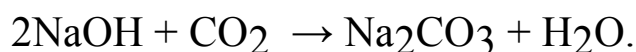
Крім всього іншого, вуглекислий газ, мабуть, спричиняє і інгібування процесів горіння. Останнє може проходити за рахунок вловлювання вільних радикалів з утворенням менш активних іон-молекулярних комплексів:



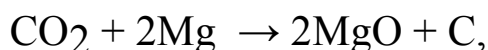
Для припинення вуглекислим газом горіння у повітрі водню або аерозолі бавовни, об'ємну концентрацію кисню треба знизити до 6-7%, тобто вогнегасна об'ємна концентрація карбон діоксиду у цьому випадку повинна складати 60-70%. Великих кількостей цього флегматизатора, вимагає також припинення

горіння ацетилену – 55-65%-ної об'ємної концентрації CO₂. Для більшості ж інших речовин достатнім є його 20-40%-ний вміст у повітрі. Так, горіння метану і бутану припиняється при 25-30%-ній об'ємній концентрації в атмосфері вуглекислого газу (16%-ній залишковій об'ємній концентрації кисню), горіння пропілену – при 32-35%-ному вмісті CO₂, горіння деревини – при 23-27%-ному, а бензини – при 19-20%-ному.

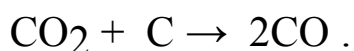
Із хімічної точки зору, диоксид вуглецю – сполука малоактивна. Він реагує з невеликою кількістю речовин. За нормальних умов, із малою швидкістю він може взаємодіяти з лугами і їх розчинами:



Але при температурах горіння реагує з сильними відновниками. Так, розпечені метали окиснюються вуглекислим газом до оксидів, з виділенням сажі:



розпечений кокс окиснюється до чадного газу:



Вуглекислий газ широко застосовується у побуті (сухий лід, газовані напої, вина типу шампанського і т.п.). Невеликий вміст у повітрі і в напоях не примушують замислюватися над шкідливістю цієї речовини. Між тим, вона – не зовсім безпечна. Крім того, що цей газ не підтримує дихання, він має помітні токсичні властивості. Чутливість окремих людей до вмісту вуглекислого газу у повітрі різна, але вже при об'ємній його концентрації біля 2%, у більшості людей спостерігається подразнення слизистих оболонок дихальних шляхів і очей. Подальше збільшення концентрації веде до почервоніння шкіри і, навіть, до її опіків. 4% і більше викликають головний біль, шум у вухах і підсилене серцебиття. Концентрація у 6% є граничною. Якщо людина потрапляє в атмосферу з таким вмістом вуглекислого газу зненацька, це може привести до летального наслідку. Якщо ж така концентрація набирається

поступово, організм встигає включати захисні механізми; рухи уповільнюються, людина дуже швидко стомлюється, але принаймні 40-60 хвилин перебувати у такій атмосфері може. При 10-20%-ному вмісті у повітрі вуглекислого газу, перебування без протигазу викликає швидку смерть. Протигаз теж не дає повного захисту. По-перше, у такій атмосфері поглинач фільтруючих протигазів дуже швидко насичується. А по-друге, обличчя протигаз захищає, а інші дільниці шкіри отримують досить відчутні “кислотні” опіки.

Корозійна активність. Розчин диоксиду вуглецю у воді являє собою слабку карбонатну кислоту, яка дисоціює за рівняннями:



На вироби з міді, латуні, золота і інших дорогоцінних металів така кислота не діє. Активні ж метали (чисте залізо, цинк), а також лужні в'язучі (бетон, цемент, вапняний розчин) досить помітно кородують або руйнуються. Хоча, слід зауважити, що в умовах пожежі вуглекислий газ швидко вивітрюється і, при охолодженні, коли водяна пара сконденсується, цього газу вже не буде.

До переваг вуглекислого газу, як гасячого засобу відносяться:

- невелика порівняно з азотом, а тим більше, з аргоном вартість;
- практично непомітна електропровідність, що дозволяє використовувати вуглекислий газ для гасіння пожеж електроустаткування, яке знаходиться під напругою;
- невисока хімічна активність, яка дозволяє застосовувати його майже скрізь, крім випадків гасіння у присутності лужних і лужно-земельних металів, розпечених інших металів, розпеченого вугілля;
- практично повна відсутність шкоди, яку ця сполука може заподіяти майну, будівлям і т.п.;
- швидке і безслідне видалення з місця застосування після припинення горіння.

Недоліки:

- утворює парниковий ефект на воверхні Землі, що створює екологічну небезпеку;
- не ефективний при гасінні тліючих речовин;
- вимагає зберігання під значним тиском, у товстостінних емностях, що приводить до не вигідного співвідношення маси гасячого засобу до маси тари при зберіганні або транспортуванні;

- має помітну токсичну активність;
- розчини карбон діоксиду у воді – карбонатна кислота – мають деяку активність, яка викликає корозію чорних металів і цинку та роз’їдає лужні солі – вапняки, цемент, бетон; кольорові метали дії карбонатної кислоти не піддаються.

Азот за ефективністю дії переважає вуглекислий газ. Молекулярна маса його менша (28 атомних одиниць маси, проти 44 атомних одиниць маси) і, значить, 1 кг азоту дає по об’єму більшу кількість газу (при нормальних умовах 800 л проти 510 л для вуглекислого газу). Теплоємність – теж більша (0,995 кДж/кг·град.). Але і теплопровідність азоту теж більша, крім того, інгібіруючих властивостей азот зовсім не має. Тому, при гасінні пожеж, азоту треба подавати більше, ніж вуглекислого газу. Для припинення азотом горіння суміші повітря з воднем або аерозолем бавовни об’ємну концентрацію кисню треба знизити до 4-5%, тобто вміст азоту у повітрі треба доводити до 95-96 % об’ємних; при горінні ацетилену – до 90-95%; горінні метану і бутану – 85-88% (зниження концентрації кисню до 13%); пропілену – 88-90%; деревини – 85-87% (зниження концентрації кисню у повітрі до 12,6%); бензину – 84-87%.

Застосовувати азот можна при гасінні, практично, будь-яких пожеж: його хімічна активність – ще нижча, ніж хімічна активність вуглекислого газу. Єдине, з чим азот може реагувати – це розпечені легкі метали (лужні, лужноземельні, алюміній і ін.), з якими він може утворювати вибухонебезпечні нітриди – Na_3N , Mg_3N_2 , AlN . Коли горять такі метали, для гасіння використовують аргон.

Як і вуглекислий газ, дихання азот не підтримує. При розведенні повітря азотом, летальний вихід спостерігається при зниженні вмісту кисню до 14-16% (об.). Але значної токсичної небезпеки він не становить. Розведення азотом продуктів горіння навіть знижує токсичність середовища за рахунок зниження концентрації токсичних оксидів вуглецю. Особливо чадного газу.

Корозійних властивостей азот не має.

Переваги його, як гасячого засобу: хімічна інертність, абсолютна неелектропровідність, відсутність токсичної дії.

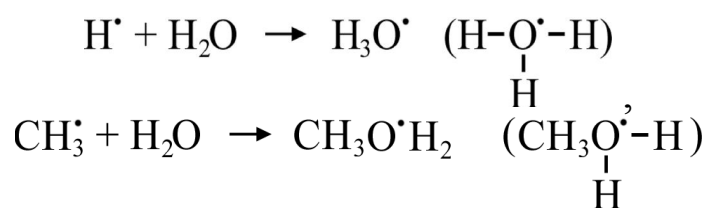
Недолік – вища, порівняно з вуглекислим газом, вартість. Крім того, при однаковому тиску в ємностях однакового об’єму, вуглекислого газу, зберігається більше ніж азоту. У стандартному балоні на 40 літрів при тиску 150-200 атм. знаходиться (150-

200)х40 = 6000-8000 л., або 6-8 м³ стисненого газоподібного азоту. У такому ж балоні при нормальному коефіцієнті заповнення (1,34 л/кг) знаходиться 40/1,3430 кг, що при нормальних умовах дасть $\frac{30 \cdot 22,4}{44} \approx 15\text{м}^3$ вуглекислого газу. Треба відзначити, що в останні роки, завдяки роботам українських дослідників з розділення повітря мембранним способом, вартість азоту суттєво знижується. Крім того, розроблено комплексні установки, які дають змогу отримувати азот в умовах окремої пожежної частини.

Водяна пара. При гасінні пожеж водяною парою у більшості випадків припинення горіння досягається вже при 35%-ній її концентрації у повітрі. В установках гасіння використовують насичену або відпрацьовану водяну пару. Ефективність застосування цього флегматизатора пояснюється низькою молекулярною масою води, в результаті чого 1 кг її при нормальних умовах дає до 1250 л пари. Насичена і відпрацьована пара має температуру близько 100°C, у зоні горіння температура близька до 1000°C, тож водяна пара, маючи теплоємність 2,52 кДж/кг•град, ще й охолоджує зону горіння.

Приблизно у тих же випадках, що і водяну пару, використовують тонкорозпилену (дрібнодисперговану) воду. У зоні горіння вона миттєво випаровується і перетворюється у пару, яка і розводить горючий газ або повітря.

Крім ізолюючої та охолоджуючої дії, можливо має значення і інгібірування водяною парою за рахунок дезактивації активних частинок за механізмами:



Вогнегасяча об'ємна концентрація водяної пари в середньому складає 35%.

У хімічному відношенні водяна пара активніша і за азот, і за вуглекислий газ. Вона реагує з металами (особливо розпеченими), елементоорганічними сполуками та багатьма іншими речовинами (наприклад, хлорсульфоною кислотою, кальцій карбідом і т.п.). Конденсуючись, водяна пара утворює з продуктами горіння

корозійноактивні розчини, наприклад ту ж карбонатну кислоту з вуглекислим газом, електроліти з солями металів і т.п.

Токсичності водяна пара не має, але при необережному поводженні може спричинити небезпечні опіки, особливо органів дихання.

Переваги водяної пари – невелика вартість, порівняно навіть із вартістю вуглекислого газу, не говорячи вже про азот, і тим більше, аргон.

Недоліки – незручність при використанні і неможливість оперативно застосувати там, де водяна пара не використовується постійно: тобто, якщо є паропровід, або можливість прокинути недалеко гнучкий товстий шланг – використовувати зручно, а якщо ні того, ні іншого немає – готувати водяну пару, означає витратити досить багато часу.

5.2.2. Умови флегматизування азотом пароповітряних сумішей легкозаймистої рідини

Відомо, що горючі рідини самі по собі не можуть горіти, цей процес відбувається внаслідок утворення над їх поверхнею пароповітряних сумішей, які здатні до поширення полум'я.

Існує безліч технологічних процесів, у яких можуть утворюватись пожежовибухонебезпечні газові суміші горючої речовини та окисника. У більшості випадків — це пароповітряні суміші, до складу яких входить пара органічних речовин (пальне, розчинники і т. ін.).

Для запобігання пожежам і вибухам у технологічних апаратах та приміщеннях, де можливе утворення таких сумішей, необхідно або здійснювати постійну вентиляцію об'єкта, який підлягає захисту, флегматизатором, або добавляти його у достатній кількості в горюче середовище. У першому випадку задана концентрація флегматизатора підтримується шляхом регулювання його витрати (якщо відома швидкість утворення горючої газової суміші), у другому — шляхом подавання розрахованої кількості флегматизатора до замкненого об'єму.

Застосування розрахункового та розрахунково-аналітичного методів визначення флегматизувальної кривої для газових сумішей «горюча речовина-окисник-газова вогнегасна речовина» розглянемо на прикладі розрахунку концентраційних меж поширення полум'я

пароповітряних сумішей ацетону та мінімальної флегматизувальної концентрації при флегматизуванні азотом.

Розглянемо перший метод.

Розрахуємо необхідні значення для апроксимації кривої флегматизування:

нижня концентраційна межа поширення полум'я:

$$- C_H = 2,74 \% \text{ (об.)};$$

верхня концентраційна межа поширення полум'я:

$$- C_B = 13,3 \% \text{ (об.)};$$

концентрація азоту в точці флегматизування:

$$- C_{di} = 39,3 \% \text{ (об.)};$$

концентрація ацетону в точці флегматизування:

$$- C_{fi} = 4,30 \% \text{ (об.)};$$

концентрація азоту в суміші, граничній за горючістю:

$$- Q_{dl} = 37,0\% \text{ (об.)};$$

концентрація ацетону в суміші, граничній за горючістю:

$$- C_{fl} = 3,64 \% \text{ (об.)}.$$

Залежності, за якими проводимо апроксимацію кривої флегматизування набувають такого вигляду:

від точки, яка відповідає нижній концентраційній межі поширення, до точки, що відповідає координаті суміші, граничній за горючістю:

$$C_f = 2,74 + [(3,64 - 2,74) / 37,0] \cdot C_d = 2,74 + 0,024 \cdot C_d;$$

- від точки, яка відповідає верхній концентраційній межі поширення, до точки, що відповідає мінімальній флегматизувальній концентрації:

$$C_f = 13,3 - [(13,3 - 4,30) / 39,3] \cdot C_d = 13,3 - 0,229 \cdot C_d;$$

- від точки, яка відповідає координаті суміші, граничній за горючістю до точки, що відповідає мінімальній флегматизувальній концентрації:

$$C_f = 3,64 + [(4,30 - 3,64) / (39,3 - 37,0)] \cdot (C_d - 37,0) = 3,64 + 0,287(C_d - 37,0).$$

Результати розрахунку наведені на рисунку 5.10 (крива 1).

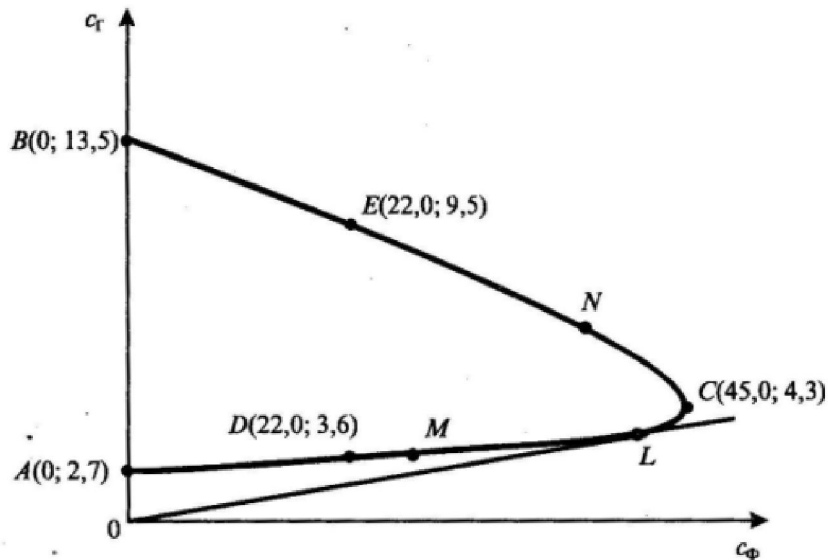


Рисунок 5.9 – Схема побудови концентраційних меж області флегматизування для системи «ацетон-повітря-азот»

Розглянемо розрахунково-аналітичний метод для виведення залежностей, якими описуються концентраційні межі області флегматизування для газових сумішей системи «ацетон-повітря-азот».

Щоб отримати аналітичні вирази для всіх чотирьох ділянок, необхідно експериментально визначити координати принаймні 5-ти точок: А, В, С, а також довільних точок D і E, які належать відповідно нижній і верхній гілкам кривої флегматизування.

За методикою ДСТУ 3958 з використанням метрологічно атестованого обладнання експериментально визначено c_r та c_ϕ для сумішей, яким відповідають точки А, В, С, D, E кривої флегматизування. Отримані результати наведено на рисунку 5.9 у вигляді координат відповідних точок. Для більшої достовірності отримуваних аналітичних залежностей експериментальна частина має бути виконана за єдиною методикою.

На основі експериментальних даних за допомогою розробленої комп'ютерної програми розраховані коефіцієнти a , b , p , t та виведено систему рівнянь, якою описується крива флегматизування суміші ацетону з повітрям у разі застосування азоту як флегматизатора:

$$c_{\Phi}(c_{\Gamma}) = \begin{cases} 73,33(c_{\Gamma} - 2,7); c_{\Gamma} \in [2,7; 2,88]; c_{\Phi} \in [0; 13,5] \\ -3,63(c_{\Gamma} - 4,6)^4 + 45,0; c_{\Gamma} \in [2,88; 4,6]; c_{\Phi} \in [13,5; 45,0], \\ c_{\Phi}(c_{\Gamma}) = \begin{cases} 5,5(13,5 - c_{\Gamma}); c_{\Gamma} \in [9,5; 13,5]; c_{\Phi} \in [0; 41,0] \\ -1,9(c_{\Gamma} - 4,6)^2 + 45,0; c_{\Gamma} \in [4,6; 6,0]; c_{\Phi} \in [41,0; 45,0]. \end{cases} \end{cases}$$

Для того, щоб побудувати дотичну до кривої флегматизування, знаходимо координати точки дотику з системи рівнянь:

$$\begin{cases} c_{\Phi} = -3,63 \cdot (c_{\Gamma} - 4,6)^4 + 45,0; \\ c_{\Phi} = k \cdot c_{\Gamma}; \\ k = 14,52 \cdot (c_{\Gamma} - 4,6)^3. \end{cases}$$

Розв'язання цієї системи проводимо за допомогою комп'ютерної програми. У результаті отримуємо координати точки дотику (43,5; 3,8) та чисельне значення $k = 11,45$.

Результати розрахунків області кривої флегматизування, що були розраховані розрахунково-аналітичним методом, наведені на рисунку 5.10 (крива 2).

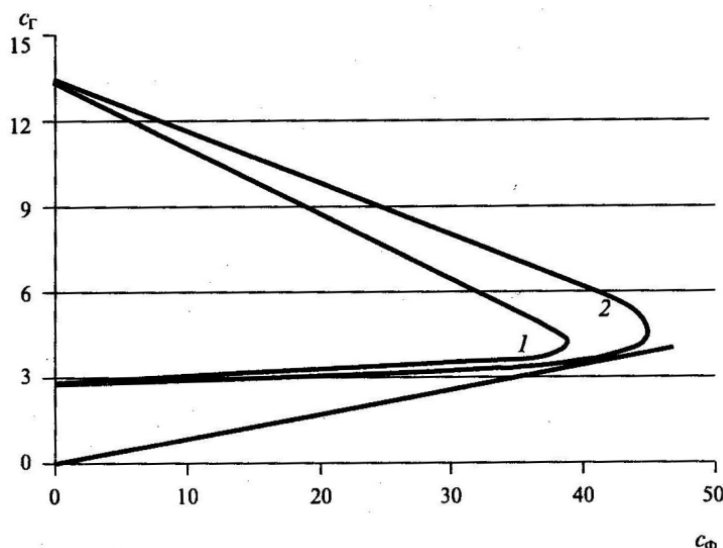


Рисунок 5.10 – Результати розрахунку концентраційних меж області флегматизування системи «ацетон-повітря-азот», розраховані за розрахунковим (крива 1) та розрахунково-аналітичним методом (крива 2)

5.2.3. Нетрадиційний спосіб отримання азоту

Одним з найважливіших заходів, спрямованих на забезпечення надійного протипожежного захисту об'єкта, є застосування установок автоматичного пожежогасіння. Найперспективнішими з них є установки, які використовують для попередження пожежі шляхом утворення найбезпечніших умов експлуатації об'єктів, зокрема, флегматизуванням середовища в технологічному обладнанні або в приміщенні. Такий підхід до проблеми протипожежного захисту відповідає вимогам концепції створення єдиної державної системи запобігання і реагування на аварії, катастрофи та інші надзвичайні ситуації.

Спосіб флегматизування характеризується порівняною легкістю автоматизації приведення в дію відповідних установок, що зазвичай являють собою систему балонів, споряджених флегматизатором, обладнаних запірною арматурою і трубопроводною розподільною мережею (аналогічно до систем газового пожежогасіння).

Під час створення систем флегматизування та об'ємного пожежогасіння інертними розріджувачами виникають дві проблеми: обмеженість можливостей застосування способу розмірами приміщень, що підлягають захисту, і необхідність враховувати можливість ураження людей внаслідок недостатньої концентрації кисню в газовому середовищі.

З одного боку, в приміщенні великого об'єму важко забезпечити подавання необхідної кількості газу протягом нормованого часу. Крім того, потрібна настільки велика кількість балонів з флегматизатором, що їх вартість, витрати на зберігання, обслуговування та інші витрати можуть перевищити вартість об'єкта, який підлягає захисту.

З іншого боку, необхідно враховувати допустиме граничне розбавлення повітря нейтральним газом, за якого можливе безпечне перебування людей, що відповідає зниженню вмісту кисню до 14-16% (об.), а летальна концентрація діоксиду вуглецю становить близько 10 % (об.). Тому вогнегасні концентрації азоту і діоксиду вуглецю, які близькі до 40 % (об.) і 30 % (об.) відповідно, перевищують безпечні значення.

Безпека проведення ряду технологічних процесів значною мірою залежить від організації постачання підприємства захисним газом (азотом). Відомо багато випадків, коли виробництво

зупиняють через відсутність захисного газу, що може бути обумовлено недостатньою потужністю чи несправністю зовнішнього джерела постачання азотом чи відсутністю відповідного запасу рідкого азоту. Тому необхідно всім підприємствам, безпека роботи яких залежить від постачання азотом, мати або власне джерело азоту, здатне цілком задовольнити всі потреби виробництва у будь-яких випадках, або мати склад азоту достатньої місткості.

Задача флегматизування газових горючих середовищ вирішується завдяки застосуванню азотно-кисневих сумішей, отриманих за мембранною технологією розділення повітря, яке не потребує використання великої кількості балонів.

Одним із основних напрямків профілактики пожежі є запобігання утворенню горючого середовища шляхом підтримання у приміщенні концентрації окисника в його суміші з горючою речовиною поза концентраційними межами поширення полум'я або підтримання достатньої концентрації флегматизатора в газовому середовищі об'єкта, що підлягає захисту.

Основним методом флегматизування є метод, заснований на розбавленні газового середовища інертними розріджувачами (азотом, діоксидом вуглецю, водяною паром).

Матеріали, які містять целюлозу, (деревина, картон, папір і т.п.) не здатні до полуменевого горіння, якщо вміст кисню у повітрі менший за 16 %. Така атмосфера (повітря, збагачене азотом) називається «гірське повітря». В ній людина може перебувати протягом тривалого часу.

Найбільш широко як установки флегматизування застосовуються балонні установки газового пожежогасіння з пневматичним, механічним, пневмомеханічним або електричним способом запуску. Використовуються також установки, які складаються з ізотермічної ємності для азоту з реконденсатором, випарника – газифікатора, запірної та запобіжної арматури, трубопроводу з насадками.

До цього часу пожежна безпека об'єктів в основному забезпечується системами протипожежного захисту. Розробка, застосування і розвиток установок флегматизування як елемента системи запобігання пожежі, стримується технічними та економічними труднощами. Тільки з появою можливості отримання азоту за допомогою нетрадиційних технічних засобів, розвиток установок флегматизування став можливим.

Нетрадиційність таких технічних засобів полягає у використанні в установках для флегматизування пожежонебезпечних об'єктів мембранних систем розділення повітря.

Суть системи розділення повітря мембранним способом полягає у проходженні стисненого повітря найтоншими капілярами (порожністими волокнами), виготовленими з полімерного матеріалу, і отримання при цьому повітря, збагаченого на азот, — так званого «мембранного азоту». Залежно від величини тиску, площі поверхні капілярів і тривалості перебування повітря усередині капілярів можна досягти концентрації азоту в кінцевому продукті в межах 90-98 % (об.).

Для мембранної системи розділення повітря потрібне джерело стисненого повітря і виключається необхідність створення низьких температур, обслуговування рухомих вузлів агрегатів або регенерації матеріалів (наприклад, адсорбентів). До складу мембранної системи розділення повітря, як правило, входять: мембранні модулі; джерело стисненого повітря (компресор); фільтри для очищення повітря, що надходить на розділення; система контролю і керування (газоаналізатори, манометри, ротаметри); трубопроводи і запірна арматура; корпус. Принципову схему мембранної системи розділення повітря подано на рисунку 5.11.

Мембранний модуль представляє собою циліндричний апарат, що містить декілька мільйонів порожністих волокон, навитих на опорний стрижень (рис. 5.12). Кінці волокон залито в епоксидні блоки, які разом із циліндричними оболонками і торцевими кришками утворюють дві камери: для подавання стисненого повітря і для збирання потоку, збагаченого на азот. Інший потік повітря, збагачений на кисень, збирається у міжволоконному просторі й виходить в атмосферу або виводиться через патрубок у циліндричному корпусі до споживача (рис. 5.12).

Основною характеристикою мембранного модуля є його продуктивність за азотом при заданому тиску газорозділення і необхідної концентрації азоту. Очевидно, що цей показник залежить також від площі поверхні мембрани у модулі, тобто його габаритів.

Українським науково-дослідним інститутом штучного волокна (м. Київ) спільно з дослідним виробництвом розроблено технічні умови ТУ 6-06-31-620-88 Елемент газороздільний волоконний ГРВЭ-1 і розпочато серійне виробництво таких мембранних модулів.

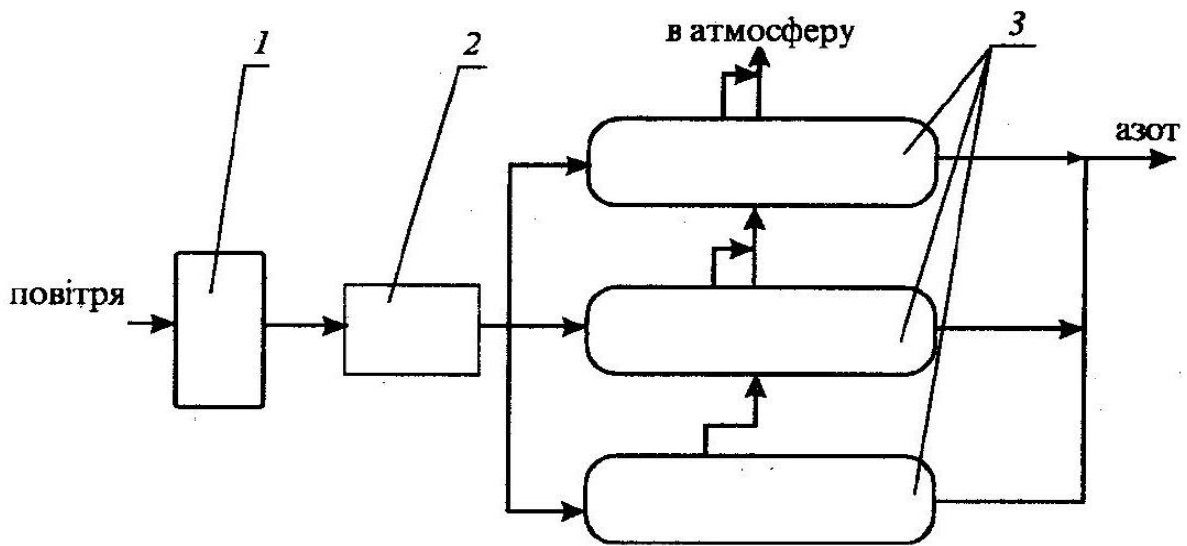


Рисунок 5.11 – Принципова схема мембранної системи розділення повітря:

1 – компресор; 2 – очисник повітря; 3 – мембранні модулі.

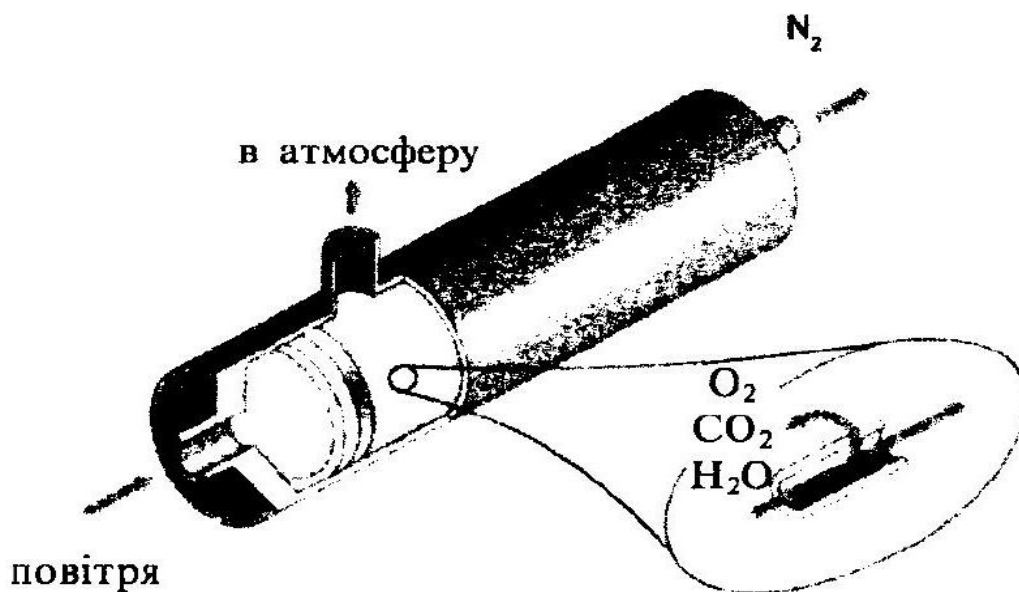


Рисунок 5.12 – Схема мембранного модуля.

Газороздільний волоконний елемент ГРВЭ-1, який виготовлено із порожнистих ниток на основі полі-4-метилпентану-1, призначено для розділення атмосферного повітря в різних кліматичних умовах на збагачену азотом газову суміш (нейтральний газ — НГ) і збагачену на кисень газову суміш (проникаючий газ). Технічні характеристики ГРВЭ-1 наведено в таблиці 5.1.

Елемент містить у собі газороздільну мембрану з порожнистого напівпроникного волокна та блоки-колектори, нероз'ємно закріплені на осі. Намотка порожнистих напівпроникних ниток на вісь елемента хрестова. Елемент має бути тривким — витримувати надлишковий тиск, МПа (кгс/см²) не менше 1,5 (15,0). Не допускаються такі дефекти: тріщини і сколи блока-колектора елемента; ушкодження захисного покриття елемента.

Елемент у складі газороздільного волоконного апарату (ГРВА) має бути практичним, стійким до дії зовнішніх факторів, зазначених у таблиці 5.2.

Таблиця 5.1 – Технічні характеристики ГРВЭ-1

Найменування показників	Норма
Довжина, мм	1680 ±3
Діаметр, мм	5ПЛ - °'056 -0,108
Маса, кг, не більше	33
Об'ємна частка кисню в НГ, %	4,0 ±0,5 10,0 ± 0,5
Об'ємна витрата НГ у м ³ /ч,-приведена до умов за ГОСТ 2939-63 — при об'ємній частці кисню в залишковому потоці (4,0-0,5) % і надлишковому тиску повітря на вході в елемент (0,600 ± 0,025) МПа ((6,00 + 0,25) кгс/см ²), не менша за — при об'ємній частці кисню в залишковому потоці (10,0—0,5) % і надлишковому тиску повітря на вході в елемент (1,000 ± 0,025) МПа ((10,00 ± 0,25) кгс/см ²), не менша за	4,0 30,0
Гідравлічний опір елемента при надлишковому тиску повітря на вході (1,000 ± 0,25) МПа (10,00 ± 2,5) кгс/см ²) і об'ємній витраті НГ, що відповідає об'ємній частці кисню в ньому (10,0-0,5)%, МПа (кгс/см ²)	0,35 ± 0,03 (3,5 ± 0,3)
Масова частка вологи в НГ, г/м ³ , не більше за	0,07

Примітки:

— величина підвищеної температури середовища уточнюється після стендових держвипробувань елемента, встановленого в ГРВА у складі ГРВУ. До завершення стендових держвипробувань допускається температура до 50 °С;

— стійкість елемента до дії факторів, зазначених у таблиці, перевіряється під час випробувань у складі ГРВА.

Таблиця 5.2 — Стійкість ГРВЭ-1 до дії зовнішніх факторів

Зовнішній фактор	Характеристика зовнішнього фактора	Максимальне значення (діапазон) зовнішнього фактора, ступінь жорсткості
Синусоїдальна вібрація	Амплітуда прискорення, м-с-2(g). Амплітуда переміщення, мм Діапазон частот, Гц	29,4 (3) ґрунт, тривкість IX 2 5 від 5 до 2000
Механічний удар багаторазової дії	Пікове ударне прискорення, м-с-2(g). Тривалість дії ударного прискорення, мс	59(6) опірність 20
Лінійне прискорення	Значення лінійного прискорення м с 2(g)	49,1 (5) Для вузлів кріплення 98,100) 1
Підвищений атмосферний тиск	Граничний, кПа (мм рт. ст.)	163,9(1230)
Знижений атмосферний тиск	Робочий, кПа (мм рт. ст.)	12(90)
Підвищена температура середовища	Робоча, °С Робоча короткочасна, °С Гранична, °С	60 70 85
Знижена температура середовища	Робоча, °С Гранична, °С	мінус 60 мінус 60
Підвищена вологість	Відносна вологість, за температури 35 °С, %	100
Соляний (морський) туман	Вологість у діапазоні, г-м ³ Дисперсність, мкм Температура, °С	від 2 до 3 20 35
Плісняві грибки	Відносна вологість, %, у діапазоні Температура, °С	від 95 до 98 29

Показники довговічності елемента встановлюються поетапно, їх значення повинні відповідати даним таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 — Показники довговічності ГРВЭ-1

Найменування показників довговічності	Значення показників		
	I етап — попередні випробування	II етап — Державні випробування	III етап — випробування після закінчення 3-х років експлуатації
Призначений ресурс, год	100	500	2000
Призначений термін служби, в тому числі — термін зберігання, років	2,5 2,0	3,5 2,0	6,0 2,0

Примітки:

- протягом перших десяти років експлуатації елемента у складі газороздільної волоконної установки (ГРВУ) призначений ресурс має бути доведений до 15 000 год, термін служби до 20 років;

- напрацювання елемента на відмову не повинне бути меншим за 50 000 год;

- тривалість безперервної роботи за об'ємної частки кисню в залишковому потоці (4,0-0,5) % і надлишкового тиску повітря на вході в елемент ($0,6 \pm 0,025$) МПа ($(6,0 \pm 0,25)$ кгс/см²) повинна бути не більшою за 25 год, а за об'ємної частки кисню в залишковому потоці (10,0 ± 0,5) % і надлишкового тиску на вході в елемент ($1,0 \pm 0,025$) МПа ($(10,0 \pm 0,25)$ кгс/см²) повинна бути не більшою за 1 год;

- елемент не повинен самозайматися або вибухати в усьому діапазоні умов експлуатації, в тому числі в разі впливу газу з об'ємною концентрацією 35 %.

Сучасні технології дозволяють виготовляти мембранні модулі з площею поверхні газорозділення до 2000 м². Існує три типорозміри мембранних модулів, технічні характеристики яких подано в таблицях 5.4 та 5.5

Таблиця 5.4 — Масогабаритні параметри модулів

Тип модуля	Площа поверхні газорозділення, м ²	Габаритні розміри, мм		Маса, кг
		Діаметр	Довжина	
ГРВЭ-1	2000	320	1820	4
ГРВЭ-3	900	320	940	25
ГРВЭ-4.031	500	250	850	14

Рекомендований робочий тиск на вході до мембранного модуля 0,8-1,0 МПа. Тиск на виході з модуля на 0,15-0,20 МПа нижчий за вхідний тиск і залежить від концентрації азоту.

Як приклад зробимо розрахунок установки, яка містить мембранну систему розділення повітря, для флегматизування пожежонебезпечного об'єкта об'ємом $V = 100 \text{ м}^3$.

Таблиця 5.5 — Технічні характеристики модулів під час одержання середовища, збагаченого на азот

Концентрація азоту, %	Продуктивність за азотом ($\text{м}^3/\text{год}$) для типів модулів				Частка потоку азоту від вхідного потоку повітря
	ГРВЭ-1	ГРВЭ-3	ГРВЭ-4.031		
	Тиск газорозділення, МПа				
	0,8	1,0	0,8	0,8	
90	20,0	30,0	9,0	4,9	0,57
92	15,6	24,0	6,0	3,5	0,49
94	12,4	19,1	4,0	2,4	0,44
96	8,5	12,4	2,5	1,5	0,35
98	4,0	7,1	1,2	0,6	0,21

Примітка.

Модулі ГРВЭ-3 і ГРВЭ-4.031 доцільно використовувати для отримання азоту з концентрацією, не більшою за 94 %.

Прийmemo необхідну концентрацію азоту $C_N = 92\%$, орієнтовну кратність заповнення приміщення для виведення його на режим флегматизування $k = 1,5$, тривалість виведення приміщення на режим флегматизування $\tau = 5$ год, тиск стисненого повітря на вході в мембранний модуль $P = 0,8$ МПа. Тоді необхідна продуктивність установки G становитиме:

$$G = \frac{V \cdot k}{\tau} = \frac{100 \cdot 1,5}{5} = 30 \text{ м}^3 / \text{год}$$

Для вказаних умов доцільно використовувати мембранний модуль ГРВЭ-3. Продуктивність такого модуля для даної концентрації за азотом становить до $6,0 \text{ м}^3/\text{год}$. Необхідна кількість модулів $30 : 6 = 5$, тобто прийmemo 5 модулів.

Для прийнятої концентрації азоту частка азотного потоку від вхідного потоку стисненого повітря становитиме 45 %. Тоді необхідна продуктивність джерела стисненого повітря

(компресора) має становити $30 : 0,45 = 66,6 \text{ м}^3/\text{год}$. Прийmemo продуктивність компресора $70 \text{ м}^3/\text{год}$.

Розрахунок вартості азоту (станом на 2005 р.), отриманого на мембранній установці, наведено в таблиці 5.6.

Вихідні дані для розрахунку:

1. Вартість електроенергії, грн/кВт- год	0,092
2. Витрата електроенергії на 1 м^3 стисненого повітря, кВт	0,16
3. Тиск газорозділення, МПа	0,8
4. Умови роботи мембранної установки	20 годин на добу 320 днів на рік
5. Працевитрати	1 апаратник на установку з 6 модулів при зарплаті 400 грн. на місяць
6. Коефіцієнт збільшення вартості мембранної установки (включаючи компресор, газоаналізатор та іншу контрольно-вимірювальну апаратуру) стосовно вартості мембранних модулів	2,5
7. Період амортизаційних відрахувань	6 років

За даними Дніпродзержинського ВО «Азот», вартість 1 м^3 криогенного азоту в балонах становить 1,842 грн. (без ПДВ). Виходячи з порівняння вартості балонного газу та газу, отриманого мембранним способом, можна зробити висновок, що він у 10-30 разів дешевший за криогенний.

Таблиця 5.6 — Розрахунок вартості азоту, отриманого на мембранній установці

Статті витрат	Концентрація азоту, %		
	92	95	97
1. Вартість електроенергії			
1.2. Коефіцієнт розділення потоку	0,55	0,30	0,20
1.3. Витрата ел. енергії на 1 м ³ азоту, кВт	0,29	0,53	0,80
1.4. Вартість ел. енергії, грн/1 м ³ азоту	0,027	0,049	0,073
2. Частка вартості установки			
2.1. Продуктивність 1 модуля, м ³ /год	14	9	5
2.2. Вартість модуля, грн	4 500	4500	4500
2.3. Вартість мембранної установки, віднесена до 1 модуля, грн	11250	11250	11250
2.4. Кількість азоту, отриманого за 6 років з одного модуля, м ³ ,	537600	345600	92000
2.5. Частка вартості установки в 1 м ³ азоту, грн.	0,021	0,032	0,058
3. Вартість обслуговування (установка на 6 модулів)			
3.1. Річний фонд оплати праці, грн.	2400	2400	2400
3.2. Нарахування (300%)	7200	7200	7200
3.3. Річна продуктивність установки, м ³	537600	345600	192000
3.4. Частка вартості обслуговування, грн/1м	0,018	0,028	0,050
4. Сумарна вартість 1 м ³ азоту, грн.	0,066	0,109	0,181

5.3. Припинення горіння вогнегасними порошками

Порошкові вогнегасні речовини (вогнегасні порошки) являють собою сухі дисперсні суміші їх речовин. Вони складаються з компонентів, які забезпечують гасіння полум'я, а також компонентів, які надають вогнегасним порошкам необхідних експлуатаційних властивостей. Вогнегасні порошки поділяють на декілька груп у залежності від їх придатності до застосування з метою гасіння пожеж різних класів.

Дія вогнегасних порошків на полум'я визначається рядом фізичних і хімічних факторів. Хімічні, у свою чергу, в залежності від природи порошку і виду полум'я, обумовлюють гасіння як гомогенним, так і гетерогенним інгібуванням (гальмуванням) реакцій горіння.

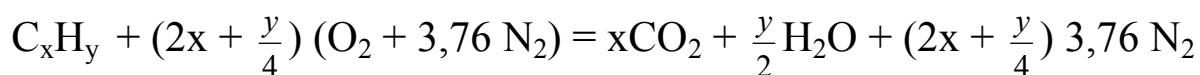
Гомогенне інгібування здійснюється шляхом втягування активних радикалів в іон-молекулярні комплекси з іонами,

молекулами, атомами солей, рекомбінації активних радикалів під впливом цих частинок, а також зміни теплових ефектів ряду хімічних реакцій у полі впливу іонів.

У разі гетерогенного інгібування частинки порошку діють як «пастки» активних центрів процесів, що відбуваються у полум'ї. При цьому може відбуватись адсорбція радикалів з наступною їх рекомбінацією в молекули, або адсорбція чи абсорбція атомів і радикалів з утворенням на поверхні частинок порошку більш або менш стійких проміжних сполук адсорбційного типу.

Найбільш простими об'єктами для опису є галогеніди лужних та лужноземельних металів і радикали вуглеводневого полум'я.

Загальноприйнятих уявлень про окиснення вуглеводнів під час їх горіння, особливо у фронті стаціонарного високотемпературного полум'я, немає. Загальну схему окиснення вуглеводнів у повітряному середовищі можна записати таким чином:

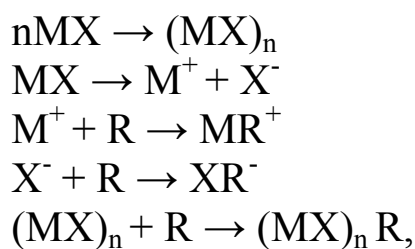


Це бруто – схема, з якої не видно механізму перебігу процесу, котрий фактично реалізується на проміжних стадіях через утворення радикалів O, OH, H, HO₂, CH₃, CO і т.ін.

Багато з цих радикалів характеризуються помітною вираженою полярністю зв'язків або комплексоутворювальною здатністю.

Моделювання гальмуючого впливу порошку на процес горіння може бути здійснене у рамках традиційних понять хімічної кінетики. Очевидно, що швидкість реакції пропорційна, за однакових інших умов, концентрації частинок, що беруть участь в елементарному хімічному акті.

У тому випадку, коли одна з реагуючих частинок (молекула, атом, іон), з одного боку, і радикали, з іншого боку, утворюють іон-молекулярний комплекс, загальна концентрація їх у реакційній сфері знижується. Залишаючись у рамках традиційного (Арреніусовського) опису, тобто вважаючи, що швидкість реакції підпорядковується закону дії мас моделювання іон-молекулярного комплексу, здійснюється за загальною схемою:



де М – метал, Х – галоген, R – радикал.

Кінетичні, стеричні та термодинамічні характеристики таких комплексів у літературі практично відсутні. Це пояснюється тим, що експериментальне вивчення молекулярних комплексів пов'язане з подоланням значних технічних труднощів, і тому його не завжди можна здійснити. З іншого боку розрахунки багато електронних систем за допомогою неемпіричних квантовохімічних методів пов'язані з математичними труднощами і потребують значної кількості часу на ПЕОМ. Ось чому дуже корисними є попереднє оцінювання тих чи інших параметрів за допомогою менш строгих, але простіших у змістовому і формальному відношеннях емпіричних та напівемпіричних методів.

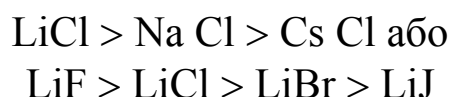
Оцінювання відносної міцності комплексів, утворених галогенідами металів та атомами, молекулами і радикалами, існування яких у вуглеводневому полум'ї є ймовірним, проводили за допомогою розрахунків міцності іон-молекулярних комплексів.

Під час досліджень іон-молекулярних комплексів основними є два питання: по-перше, щодо розташування іонів і молекул і, по-друге, щодо енергії їх взаємодії. Виходячи з припущення рівності енергії кулонівського притягання іона ефективному заряду атома у молекулах і радикалах ($E_{\text{кул}}$), було проведено розрахунки, результати яких показали, що міцність іон-молекулярних комплексів знаходяться в інтервалі значень енергій активації багатьох реакцій.

Адекватність проведеного моделювання проводилась у порівнянні з результатами, отриманими експериментально, а також даними неемпіричних розрахунків. Порівняння значень $E_{\text{кул}}$ з літературними даними щодо енергій дисоціації для кількох сотень іон-молекулярних комплексів показало, що два ряди цих величин відрізняються між собою не більше ніж на 17 %, тоді як інші напівемпіричні дані мають відхилення більш ніж на 100%. Такий підхід значно простіший у математичному відношенні, а це відкриває можливість оперативної оцінки $E_{\text{кул}}$ для іон-

молекулярних комплексів практично будь-якого ступеня складності й у будь-якій необхідній кількості.

Міцність іон-молекулярних комплексів радикалів вуглеводневого полум'я для іонів галогенідів лужних металів вища, ніж для молекул, причому вона зменшується від літію до цезію і від фтору до йоду:



Під час гомогенного інгібування, напевно, чим міцніший комплекс, тим ефективнішими будуть молекули або іони солей. Ряд ефективності іонів лужних металів тоді буде виглядати так: $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$. Гомогенне інгібування полягає не тільки у прямому зв'язуванні активних радикалів шляхом утворення міцних іон-молекулярних комплексів. Одним із шляхів гомогенного інгібування може бути рекомбінація активних радикалів у газовій фазі під час зіткнення з іонами і молекулами солей.

Як показали розрахунки, присутність іона прискорює процес рекомбінації радикалів і збільшує ефективність протікання рекомбінації, оскільки, наприклад, для відстані 2,34 Å, на якій відсутності іона валентний зв'язок дуже слабкий, $E_{\text{кул}}$, зумовлена впливом іона, суттєво зміцнює цей зв'язок.

Для успішного перебігу процесу рекомбінації суттєве значення буде відігравати міцність іон-молекулярного комплексу з першим рекомбінуючим радикалом. Тут, як і в разі гетерогенної рекомбінації, лімітуючою стадією є акт відривання прорекомбінованої частинки, а не процес приєднання. Зв'язок повинен бути не дуже міцним, щоб молекула рекомбінації змогла відірватися від іона. На вивільненому іоні знову може відбуватися рекомбінація нових радикалів. Тому можна очікувати, що, чим менша міцність іон – молекулярного комплексу, тим іон буде ефективнішим, а ряд іонів лужних металів за ефективністю буде виглядати так:



При цьому може виникнути така ситуація, коли міцність іон-молекулярного комплексу, наприклад, у літію та натрію занадто

велика, а в рубідію та цезію занадто мала для здійснення рекомбінації, тобто може бути деяке оптимальне значення міцності зв'язку. І таке значення скоріш за все виявиться у середнього іона ряду, а саме у калію.

У молекул ситуація може бути подібною, але вона ускладнюється впливом аніона (галогену).

Якщо розглянути з цих позицій ряд ефективності для аніонів (галогенів), то він матиме такий вигляд: $F < Cl < Br < I$. Проте, враховуючи, що міцність іон-молекулярних комплексів з галогенами вища, ніж з металами, рекомбінація радикалів з іонами галогенів буде здійснюватися важко.

Факт сильного впливу іонів на кінетику газофазових реакцій надійно підтверджено експериментом.

Вогнегасна здатність порошків галогенідів лужних металів може бути пов'язана з їх адсорбційними властивостями. Дані щодо адсорбційної здатності активних центрів $(MX)_n$ у літературі практично відсутні. Це пов'язано, в основному зі складністю експериментального визначення енергій адсорбції ($E_{адс}$). У зв'язку з цим проведено розрахунки величини $E_{адс}$ на поверхні MX . Ці дані потім використано для пояснення ряду експериментально виявлених фактів.

Результати розрахунків показують, що максимально адсорбційну здатність мають атоми M та X , які виступають над поверхнею MX на відстань, що дорівнює параметру кристалічної решітки. Для інших варіантів координації величина $E_{адс}$ значно менша. Так, для адсорбції O_2 на ідеально рівній поверхні $LiCl$, наприклад, в умовах контакту $Li :: O$, $E_{адс} = 8,37$ кДж/моль. Координація двох молекул O_2 до атома Li , а також молекул у другому шарі енергетично не вигідна. Для адсорбції O_2 на ребрах і кутах решітки $LiCl$ $E_{адс}$ становить 10,5 та 15,1 кДж/моль відповідно. Із співставлення значень $E_{адс}$ стає зрозумілою особлива роль виступаючих атомів M та X у процесі адсорбції (далі умовно назвемо їх активними центрами). На них можливо доволі міцна координація двох і більше частинок. Так, для $LiF \cdot 2O_2$ $E_{адс} = 87,1$ кДж/моль, для $OH \cdot NO_2$ $E_{адс} = 121$ кДж/моль.

Узагальнюючи вищевикладене, можна зробити висновок, що як гетерогенне, і гомогенне інгібування ланцюгових реакцій горіння дають суттєвий внесок у процес придушення полум'я. При цьому процеси, що відбуваються на поверхні частинок, посилюють

абляцію речовини у газову фазу, що, у свою чергу, підвищує ймовірність перебігу газофазових реакцій інгібування.

Можна припустити, що в низькотемпературних зонах полум'я домінуватиме гетерогенне інгібування, а у високотемпературних – гомогенне. При цьому, спостерігається вибіркковість іонів (атомів), молекул, активних центрів твердих частинок у реакціях із радикалами різного виду, що дозволяє зробити припущення про можливість виникнення неадитивних ефектів під час інгібування полум'я у випадку використання сумішей неорганічних солей. З цього випливає, що для створення основ розроблення рецептур і способів виготовлення вогнегасних порошоків необхідні експериментальні дослідження процесів взаємодії вогнегасних порошоків, які складаються як з індивідуальних солей, так і їх сумішей, з полум'ям.

Експериментально досліджено ефективність придушення полум'я бінарними порошоківими сумішами у залежності від хімічної природи, співвідношення і дисперсності компонентів. Встановлено, що ефективність придушення полум'я сумішами гідро фосфату амонію та хлориду калію (або натрію) змінюються неадитивно. Від'ємне відхилення кривої ефективності від адитивної прямої стало свідченням антагонізму даних солей.

Від'ємне відхилення від адитивності виявлено і під час вивчення процесів придушення полум'я бінарними порошоківими сумішами, одним з компонентів яких був гідрофосфат амонію, а в ролі іншого – порошки таких солей, як K_2SO_4 , $NaHCO_3$ та $K_2C_2O_4$.

Неадитивно також змінюється ефективність сумішей порошоків $(NH_4)_3PO_4$ та KCl , $NH_4H_2PO_4$ та KCl .

У той же час властивості компонентів таких сумішей, як $KCl - (NH_4)_2SO_4$, $KCl - (NH_4)_2SiF_6$, $KCl - (NH_4)_2C_4H_4O_6$, $KCl - (NH_4)_6Mo_7O_{24}$, щодо придушення полум'я підсумовуються адитивно.

З урахуванням розглянутого механізму придушення полум'я порошками, а також лінійного характеру зміни дисперсності досліджуваних сумішей порошоків під час змішування компонентів, можна стверджувати, що виявлений ефект неадитивності є наслідком зміни інгібуваних властивостей сумішей. Властивості поверхні частинок порошоків у процесі приготування сумішей навряд чи зазнають будь-яких суттєвих змін. Отже, з точки зору гетерогенного механізму інгібування реакцій горіння, властивості

компонентів сумішей повинні підсумовуватись пропорційно до їх вмісту. Тому було висловлено припущення, що неадитивність спільної дії порошкових інгібіторів зумовлена змінами гомогенного режиму інгібірування.

Це підтверджують результати вивчення властивостей щодо придушення полум'я порошкових сумішей $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ та Al_2O_3 , NaHCO_3 та Al_2O_3 . Термічна стійкість робить Al_2O_3 неактивним у гомогенному режимі інгібірування реакцій горіння вуглеводнів, внаслідок чого ефективність вказаних сумішей змінюється пропорційно до концентрацій компонентів.

Дослідження бінарних порошкових сумішей хлориду калію з такими солями, як гідрокарбонат натрію, формиат натрію, ацетат натрію, фторид натрію, сульфат натрію, показало, що їх ефективність щодо придушення полум'я неадитивно підвищується, тобто спостерігається ефект синергізму.

Властивості щодо придушення полум'я сумішей солей з однойменним катіоном. ($\text{KCl} - \text{KBr}$, $\text{KCl} - \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{NaCl} - \text{NaF}$) підсумовуються згідно з правилом змішування, тобто адитивно.

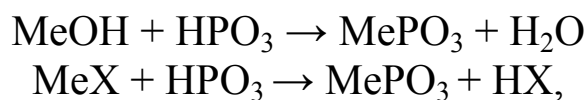
Неадитивно, але в бік зниження, змінюється ефективність придушення полум'я сумішами, що складаються з KCl і NaCl , KCl і $\text{NH}_4 \text{Cl}$.

Науковцями ВНДІПО (Росія) було вказано, що під час проходження фронту полум'я з частинками порошоків багатьох солей розміром (1-20) мкм відбуваються значні фазові перетворення. Це свідчить на користь існування гомогенного механізму інгібірування ними реакцій горіння. Дослідження гранулометричного складу порошоків KCl з різною питомою поверхнею показали, що вміст у них частинок розміром менше 24 мкм різко збільшується з ростом питомої поверхні S_n . Отже, під дією таких порошоків на полум'я підвищується концентрація KCl у газовій фазі, що є причиною тих ефектів, які спостерігаються.

Порошок KCl з питомою поверхнею $55 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ містить невелику кількість (1,2 % мас.) частинок розміром менше 20 мкм. Дослідження властивостей з придушення полум'я сумішами цього порошку з порошком $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ ($S_n = 650 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$), що їх ефективність змінюється пропорційно концентрації компонентів. Вивчення властивостей з придушення полум'я сумішами $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ і Al_2O_3 дозволило зробити висновок про рівноцінність, з точки зору ефективності придушення полум'я, крупної фракції

частинок порошоків солей (більше 20 мкм) і порошоків з термічно стабільних речовин ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ та ін.), неактивних у гомогенному режимі інгібування.

Таким чином, аномальні зміни ефективності придушення полум'я бінарними порошковими сумішами деяких солей зумовлені процесами, що відбуваються у газовій фазі за участю продуктів термічного розкладу компонентів. Вченими було запропоновано механізми таких явищ. Зокрема, антагонізм фосфатів амонію і солей лужних металів зумовлений взаємодією в газовій фазі активних сполук лужних металів та фосфору, які відповідають за інгібування, з утворенням малодисоційованих, а отже і менш активних форм за реакціями:



де Me – лужний метал, X – галоген.

Антагонізм компонентів у випадку придушення полум'я сумішами $\text{KCl} - \text{NaCl}$, $\text{KCl} - \text{NH}_4\text{Cl}$ зумовлений наявністю у них однойменних аніонів, що здійснюють, відповідно до закону дії мас, вплив на процес термічної дисоціації молекул солей. У результаті концентрація вільних атомів металів, відповідальних за інгібування реакцій горіння, знижується.

Характерною особливістю прояву виявленого ефекту синергізму є те, що він спостерігається лише за умови одночасної дії солей калію та натрію і тільки з різними аніонами. Напевно, механізми інгібування реакцій горіння вуглеводнів атомами калію і натрію різні, а одночасна їх дія підсилює сумарний ефект.

У Київському філіалі ВНДПО було розроблено експериментальну установку і метод визначення інгібувальної здатності, який базується на реєстрації зміни інтенсивності випромінювання активних OH – радикалів під час ведення інгібіторів у будь-якому агрегатному стані в полум'я рідкої або газоподібної горючої речовини. За допомогою цього методу виявлено, що інгібувальна здатність порошоків характеризується певною величиною зменшення інтенсивності випромінювання збуджених гідроксильних груп, за якої досягають гасіння, й показано, що внесок ефекту інгібування у процес придушення полум'я вогнегасними порошками залежить від їх дисперсності .

За результатами дослідження екранувальної здатності ряду вогнегасних порошків у діапазоні хвиль довжиною (2 - 25) мкм встановлено, що області максимального пропускання випромінювання порошками і максимумів випромінювання вуглеводневого полум'я співпадають. Запропоновано спосіб посилення екранувальних властивостей порошків. Показано, що екранування не дає суттєвого внеску у процес придушення полум'я.

Вогнегасні порошки – одні з найбільш ефективних засобів пожежегасіння, однак недостатнє знання основних факторів їх дії на вогнища пожеж різних класів призводило до неправильного застосування тих або інших марок порошків в умовах реальних пожеж. У свою чергу, це певною мірою дискредитувало саму ідею порошкового пожежегасіння. У зв'язку з цим актуальним є питання критерію вибору вогнегасних порошків як умови, виконання якої забезпечує гарантоване гасіння пожежі того або іншого класу.

Гасіння пожежі означає насамперед створення в зоні горіння умов, які виключають можливість процесу горіння в будь-якій формі (полуменеве горіння, жевріння, тління).

Розглядаючи умови виникнення вогнища пожежі та поширення полум'я, а також дію основних факторів, які приводять до придушення горіння, можна застосувати схему класичного трикутника пожежі: «горюча речовина – окисник – джерело запалювання». Розривання одного із зв'язків, а тим більше вилучення одного із компонентів трикутника, приводять до створення умов, за яких продовження горіння стає неможливим.

На підставі цієї схеми розглянемо основні фактори, запобігають горінню в разі дії вогнегасних порошків на вогнища пожеж. Найбільш поширений спосіб гасіння пожеж полягає в припущенні дії джерела запалювання.

У випадку горіння рідких речовин джерелом запалювання найчастіше є факел полум'я. В зв'язку з цим придушення полуменевого горіння у вогнищі пожежі класу В, як правило, приводить до гасіння пожежі. Гасильна дія порошків обумовлена кількома факторами: хімічним інгібуванням, вогнеперешкоджуванням, розведенням середовища в зоні полум'я продуктами розкладу порошку та екрануванням. Внески різних факторів у гасіння неоднакові. Хімічне інгібування (сповільнення) горіння супроводжується неповним згоранням частини горючої речовини і, як наслідок, приводить до зменшення потужності

тепловиділення з вогнища. Екранування зменшує потік променистої енергії від факела полум'я до горючої речовини.

Зменшення потужності вогнища та екранування можуть призвести до охолодження поверхні горючої (легкозаймистої) рідини і, як наслідок, до зниження швидкості її випаровування. Однак ефект охолодження поверхні горючої рідини не може відігравати вирішальну роль у гасінні, оскільки процес придушення полуменевого горіння проходить за проміжок часу від одиниць до десятків секунд, залежно від розмірів вогнища.

Враховуючи велику інерційність теплообмінних процесів, можна передбачити, що під час гасіння температура поверхні зменшиться незначно, тобто швидкості процесів придушення полум'я та охолодження вогнища несумірні.

Значно більший внесок у гасіння вносить вогнеперешкоджувальний ефект, який приводить до ускладнення поширення полум'я крізь вузькі канали, що утворюються об'ємною сіткою порошку, яка поглинає теплоту полум'я. Коли ми говоримо про теплову дію порошкового облака на полум'я, то ми повинні розуміти, що головний ефект одночасного мікротепловідведення (вогнеперешкод) слід розглядати як з чисто фізичного поглинання частинкою порошку в реакційній зоні полум'я, так і фізико – хімічного процесу в чисельних реакціях мікрооб'ємів, в результаті чого різко гальмуються реакції, що генерують активні центри полум'я і, внаслідок чого, відбувається різке зменшення теплоприходу (а не збільшення тепло відведення) в реакційну зону полум'я. Така подвоєна дія фізичного і фізико – хімічного факторів може створювати суттєву складову у гасінні полум'я. В результаті зіткнення атомів і радикалів, які відповідають за розвиток ланцюгових процесів горіння, з твердою поверхнею частинок відводиться найбільш цінний реакцій вид енергії – хімічна енергія вільних атомів, радикалів і збуджених частинок, які забезпечують високу реакційну здатність.

Виходячи з цього, можна зробити висновок, що для гасіння пожеж класу В доцільно використовувати високодисперсні вогнегасні порошки, вогнегасні порошки, що здатний випаровуватися або розкладатися в полум'ї з виділенням газоподібних продуктів, які мають високу інгібірувальну здатність.

Хімія горіння газів не відрізняється від хімії горіння рідин. Разом з тим існують деякі особливості пожеж класу С. Джерелом запалювання струменя газу, що витікає в стаціонарному режимі, є так зване «запалювальне» кільце, яке у випадку дифузійного режиму горіння утворюється в тому місці факела, де швидкість поширення полум'я по газовій суміші. У разі введення в зону запалювального кільця вогнегасного порошку в результаті його інгібірувальної дії швидкість поширення полум'я зменшується і кільце піднімається в зону, збіднену на горючу речовину. В свою чергу об'ємна «сітка» порошку не дозволяє поширюватися полум'ю назустріч горючому газу, який витікає. У зв'язку з цим, якщо інгібірувальна здатність порошку та його концентрація у факелі достатньо великі, джерело запалювання погасне внаслідок його переміщення в зону, де концентрація горючого газу менша за нижчу концентраційну межу поширення полум'я. Крім того, середовище в зоні горіння буде розводитись продуктами розкладу порошку, що призведе до порушення об'ємного співвідношення «горюча речовина – окисник». Отже, порошки, які призначені для гасіння газових фонтанів, повинні мати високу дисперсність та інгібірувальну здатність.

Горіння твердих тліючих матеріалів з багатьма параметрами значно відрізняється від горіння рідких і газоподібних речовин. У цьому випадку джерелом запалювання може бути дифузійне полум'я, але за його відсутності може відбутися також від осередків тління та гетерогенного горіння (жевріння), де температура досягає 700°C . Таким чином, для гасіння пожеж класу А потрібно придушити джерела запалювання всіх трьох видів: дифузійне полум'я, осередки жевріння і тління.

Механізм придушення дифузійного полум'я твердого горючого матеріалу нічим не відрізняється від механізму придушення полум'я горючих рідин і газів. Разом з тим, ефектів інгібування та вогнеперешкоджування недостатньо для гасіння матеріалів, як деревина, оскільки, на відміну від пожеж газоподібних і рідких речовин, може відбутися їх повторне займання. Отже, необхідно зменшити інтенсивність газовиділення з об'єму горючого матеріалу, щоб над поверхнею не утворювалася горюча газова суміш, яка здатна займатися, та ізолювати осередки жевріння і тління. Це досягається шляхом застосування вогнегасних порошків, які, маючи інгібірувальну здатність, можуть

також плавитися за температури не вище температури термічного розкладу твердого горючого матеріалу і покривати тліючу поверхню плівкою плаву. Від цього різко обмежується вихід в атмосферу горючих газів, і їх концентрація стає меншою за нижню концентраційну межу поширення полум'я. Гетерогенне горіння припиняється за рахунок розривання зв'язку «окисник – горюча речовина».

Фізико-хімічні процеси, які обумовлюють горіння металів, значно відрізняються від процесів, які відбуваються під час горіння вуглеводневих горючих речовин. Завдяки високій температурі поверхні металів, що горять, великій кількості тепла, що виділяється, високій реакційній здатності такі метали, як алюміній, магній, цирконій горять навіть в атмосфері азоту. Тому виникає необхідність застосування спеціальних прийомів гасіння і вибору вогнегасних речовин, які мають специфічні властивості.

Оскільки полуменеве горіння металів відбувається не за розгалужено – ланцюговим механізмом, як горіння вуглеводнів, а за механізмом прямого окиснення, процеси хімічного інгібування та вогнеперешкодження не впливають на ефективність гасіння. Малоефективні також процеси розведення середовища в зоні полум'я та екранування. Основними факторами, які приводять до гасіння пожеж металів, є охолодження речовини, що горить, і утворення на ній газонепроникної плівки, яка обмежує інтенсивність виділення парів і перешкоджає дифузії кисню до поверхні плаву. Плівка повинна бути стійкою протягом певного часу, оскільки охолодження металу до температур, за яких продовження горіння стає неможливим, відбувається протягом тривалого проміжку часу, величина якого залежить від маси металу і ступеня розвиненості його поверхні (моноліт, стружка, порошок).

Враховуючи основні фактори, які спричинюють гасіння пожеж металів, можна зробити висновок, що вогнегасні порошки, призначені для цих цілей, повинні виготовлятися з матеріалів, які не вступають в екзотермічні реакції з розплавленим металом та його парами, які характеризуються високими значеннями теплоти плавлення, здатні утворювати стійку плівку розплаву за високих температур. Необхідно відзначити, що дисперсність таких порошоків може бути значно менша, ніж порошоків, які призначені для гасіння вуглеводневих горючих речовин, що значно полегшує процес надання їм експлуатаційних властивостей.

У результаті аналізу впливу ряду факторів у разі гасіння пожеж різних речовин вогнегасні порошки, враховуючи їх фізико – хімічні властивості, можна поділити за принципом найбільшої доцільності їх застосування на групи, які відповідають класам пожеж.

Найбільш чисельною є група порошків загального призначення, які виготовляються з фосфорноамонійних солей: «П-2АП», «П-АПМ», «Пірант-А» та «Вексон-АВС», які можна застосувати для гасіння пожеж класів А,В і С. До цієї групи належить також порошки, які виготовляються на основі бікарбонату натрію («ПСБ-3» та «Вексон-ВС»). Вони призначені тільки для гасіння пожеж рідких і газоподібних горючих речовин. Якщо у зоні пожежі виявиться тліюча деревина, може відбутися повторне займання.

Вогнегасні порошки «ПГС», «МГС» та «П-2АК» належать до категорії порошків спеціального призначення. Порошок «ПГС» виготовляється з мінералу сильвініту, який являє собою суміш хлоридів калію та натрію. Він призначений для гасіння пожеж класу D1 (магній, алюміній та інші легкі метали, крім лужних). Порошок «МГС», який виготовляється на основі графіту, може з успіхом застосовуватися для гасіння пожеж натрію. Порошок не тоне у розплавленому металі й створює на його поверхні захисну плівку.

У зв'язку із викладеним можна зробити висновок про те, що під час вибору ефективного вогнегасного порошку необхідно враховувати багато факторів, які залежать від фізико – хімічних властивостей горючих речовин, умов горіння та гасіння.

Виходячи з результатів вивчення особливостей механізму придушення горіння різних речовин вогнегасними порошками, запропоновано критерій їх вибору для забезпечення максимальної ефективності застосування в конкретних випадках. Таким критерієм є властивість або сукупність властивостей, які забезпечують створення в зоні горіння умов, що виключають можливість продовження горіння в будь-якій формі (полуменеве горіння, жевріння, тління).

До важливих властивостей вогнегасних порошків, завдяки яким значно підвищується ефективність їх застосування і забезпечується гарантоване гасіння пожеж, поряд зі здатністю до вогнеперешкоджання та екранування, яка характерна для більшості

порошків із негорючих матеріалів, належать: здатність газифікуватися за температури горіння і тим самим спричинювати розведення та охолодження; здатність інгібувати реакції полуменевого горіння; здатність плавитися за температури термодеструкції твердого матеріалу і утворювати на його поверхні стійку за високих температур ізолювальну плівку.

На основі результатів вивчення взаємодії вогнегасних порошків з полум'ям можна сформулювати загальний принцип методології розроблення рецептур, який полягає в комплексному урахуванні хімічної та фізичної природи компонентів, їх фізико-хімічних характеристик, впливу як компонентів, так і продуктів їхнього розкладу на показники, які обумовлюють ефективність порошку в разі гасіння пожеж різних речовин і матеріалів.

Урахування хімічної природи компонента означає знання особливостей його дії на процеси, які відбуваються в полум'ї, а саме здатність інгібувати ланцюгові реакції горіння. З чисельних класів хімічних речовин таку здатність мають неорганічні й деякі органічні солі лужних металів (галогеніди, сульфати, роданіди, хромати, карбонати, оксалати, форміати, ацетати, тартрати, аллофанати та ін.). Інгібувальна здатність солей, у залежності від виду горючої речовини і температури полум'я, може змінюватись.

Серед фізичних властивостей компонентів враховується їх здатність утворювати розплавлену плівку за температури піролізу твердих горючих речовин, а також здатність до теплопоглинання під час фазових фізико – хімічних перетворень. З цього погляду найкращими показниками характеризуються фосфати і форміат амонію.

Важливою характеристикою є також гігроскопічність солей. Солі з високим показником гігроскопічності, такі як форміати амонію та калію, хоча вони є ефективними інгібіторами горіння, не можуть використовуватись як активний компонент вогнегасних порошків.

Однією з найважливіших фізико – хімічних характеристик компонентів вогнегасних порошків є дисперсність активної основи і добавок. Зі збільшенням дисперсності активної основи підвищується вогнегасна ефективність порошку. Змінюючи дисперсність порошку, можна керувати внеском гомогенного фактора у процес інгібування в разі придушення полум'я. Можна проводити рівноцінну заміну крупних частинок активної основи

(понад 50 мкм) на термічно стабільні речовини, не зменшуючи при цьому вогнегасну ефективність порошку в разі гасіння пожеж класів В і С. Для цього використовуються дисперсні алюмосилікати, які є відходами виробництв, завдяки чому можна зменшити собівартість продукції.

Зміна дисперсності термічно стабільних добавок суттєво впливає на показник вогнегасної здатності порошків у разі гасіння пожеж тліючих речовин. Зі збільшення дисперсності добавок погіршується коалесценція розплавлених частинок активної основи у разі утворення плівки на поверхні твердих речовин, що призводить до зменшення вогнегасної ефективності у разі гасіння пожеж класу А, або до повторного займання горючого матеріалу.

Вогнегасна ефективність порошків значною мірою залежить від масового співвідношення активної основи і термостабільних добавок, а також від співвідношення компонентів бінарних композицій (сумішей двох хімічних інгібіторів). У першому випадку добавка знижує вогнегасну ефективність порошку на величину, яка пропорційна її масовій частці. У другому випадку може спостерігатися як адитивна зміна вогнегасної ефективності, так і неадитивна (синергізм або антагонізм).

Знання механізму виникнення неадитивних ефектів дозволяє використовувати синергізм інгібування для створення вогнегасних порошків підвищеної ефективності або зменшувати вплив антагонізму, як це здійснено під час розроблення вогнегасного порошку П-2АК.

Взаємний вплив компонентів у бінарних композиціях може проявлятися не тільки у процесах інгібування, але і в разі утворення розплавленої плівки. За певного співвідношення компонентів завдяки перебігу хімічних реакцій між двома солями в розплавленому стані може збільшуватись швидкість утворення цієї плівки. Наявність при цьому ендотермічного ефекту також сприяє охолодженню поверхні.

В Україні вогнегасні порошки загального (багатоцільового) призначення марок «П-2АП» і «П-2АПМ» виробляються Костянтинівським державним хімічним заводом (м. Костянтинівка, Донецька обл.). Потужність заводу задовольняють сьогоденні потреби України в ньому.

Вимоги до вогнегасних порошків і методи їх випробувань регламентовано ДСТУ 3105-95 (ГОСТ 26952-97) «Порошки вогнегасні. Загальні технічні вимоги і методи випробувань».

5.4 Застосування порошкових вогнегасних речовин та їх бінарних сумішей для гасіння пожеж в умовах зменшення концентрації кисню в закритих об'єктах

Проведені експериментальні дослідження і аналіз отриманих результатів вказують на значне зростання вогнегасної ефективності вогнегасних порошоків, їх бінарних сумішей в середовищах з пониженим вмістом кисню, що може ефективно використовуватися при комбінованому пожежогасінні.

Відомо, що горіння більшості речовин припиняється при зниженні вмісту кисню в повітрі до 12-15% (о.), а для речовин, що характеризуються широкою областю займання (водень, ацетилен), металів (калій, натрій та ін.), деяких гідридів металів і металоорганічних з'єднань, тліючих матеріалів, - до 5% (о.) і менше. Так, наприклад, граничний вміст кисню при розбавленні повітря азотом для припинення горіння складає для:

- ацетилену - 6,5%; пропілену - 12,0%;
- бутану - 13,0%; калію - 5,0%;
- водню - 5,0%; натрію - 5,0%;
- метану - 13,0%; бавовни - 4,0%;
- бензину - 12,0-14,0%; деревини - 12,0-14,0%.0

Практичне досягнення таких мінімальних концентрацій кисню в закритих приміщеннях пов'язане з необхідністю забезпечення максимальної герметизації і обмеження розмірів відповідних об'ємів, оскільки інтенсивність подачі інертного газу для досягнення флегматизуючих концентрацій газоповітряного середовища знаходиться в прямій залежності від розмірів приміщень і їх герметичності.

При проектуванні систем об'ємного пожежогасіння, окрім норм витрати і інтенсивності подачі газу, важливе значення має вибір раціонального способу подачі газу. Таким чином, при облаштуванні систем об'ємного пожежогасіння інертними газами стикаються з двома основними проблемами:

- обмеження можливостей практичного застосування цього способу пожежогасіння розмірами приміщень, що підлягають протипожежного захисту;
- необхіднішою забезпечувати безпеку людей від задухи через нестачу кисню для дихання.

Перша проблема обумовлена тим, що при дуже великому об'ємі приміщення важко забезпечувати подачу необхідної кількості інертного газу за мінімальний (нормативний) час. Крім того, потреба великої кількості балонів з газом, що їх вартість, витрати на зберігання, обслуговування і інші можуть бути неадекватними вартості об'єму, що підлягає захисту.

Друга проблема полягає в тому, що граничне розбавлення повітря азотом, при якому не настає задуха, відповідає мінімальній концентрації кисню в повітрі 14-16% (об.). Тому, відповідно до норм проектування і облаштування систем об'ємного пожежогасіння, необхідно передбачати сигналізуючий пристрій, що попереджає людей про пуск системи гасіння в дію, для проведення своєчасної їх евакуації.

Проміжок часу між сигналом і пуском установки має бути достатнім для евакуації людей з приміщення, що значно збільшує час вільного розвитку пожежі. На деяких об'єктах в екстремальних умовах не можливо провести своєчасну евакуацію людей (наприклад, при пожежах в салонах літаків і інших літальних апаратів, в каютах морських суден і підводних човнів).

Враховуючи вищевикладене, пропонується комбіноване їх використання з системами порошкового пожежогасіння.

При цьому немає необхідності знижувати концентрацію кисню в об'ємах приміщень до небезпечних для життя людей меж, а досить при одночасному розбавленні повітря до порогових безпечних меж, рівних 14-16% (кисню), значно ефективніше застосовувати для пожежогасіння вогнегасні порошки та їх суміші. Як показали результати експериментальних досліджень, усі досліджені вогнегасні порошки значно покращують вогнегасну ефективність при розбавленні газоповітряного середовища азотом, але найбільш ефективним в цих умовах є порошок ПХ, а бінарна порошкова суміш з ПСБ-3 і ПХ в співвідношенні 1:1 (50% на 50%), маючи синергетичний вогнегасний ефект, набагато ефективніше, ніж окремо кожний компонент.

Цей чинник набуває особливого значення, коли об'єктивні і суб'єктивні обставини обмежують максимальну вогнегасну масу порошкових сумішей або інших вогнегасних засобів для забезпечення пожежогасіння конкретного об'єкту (літаки, морські судна, підводні човни і інші) або при їх використанні в технічних

засобах для подання в середовище пожежі (наприклад, в системах імпульсного пожежогасіння).

При використанні вищевказаної бінарної порошкової суміші не лише значно зростає ефективність стаціонарних і пересувних засобів порошкового пожежогасіння, але і значно покращуються тактичні можливості, при незмінних технічних параметрах, переносних (вогнегасники) і пересувних (автомобілі порошкового пожежогасіння, пересувні вогнегасники) технічних засобах пожежогасіння.

Значно перспективною є можливість комбінованого одночасного використання для пожежогасіння вогнегасних порошоків або синергетичних бінарних порошкових сумішей і незалежних джерел азоту.

В Українському науково-дослідному інституті волокон (м. Київ) розроблена технологія і устаткування для розділення повітря з допомогою полімерних мембран у формі порожнистих волокон, селективно проникних для кисню. На вході установки подається стиснуте повітря, а на виході з каналів отримують газовий потік, збагачений азотом. Регулюючи подачу повітря через канали волокон, отримують нейтральну газову суміш із заданим вмістом азоту і кисню.

Суть системи розділення повітря мембранним способом та мембранна система розділення повітря описані вище (стор. 214 – 221).

Таким чином, регулюючи заданий газовий склад повітря в об'ємі приміщень, можна одночасно ефективно застосувати для пожежогасіння пересувні та переносні засоби порошкового пожежогасіння. Особливо важливим є те, що при зниженні концентрації кисню в газовому середовищі приміщень до безпечних для життя людей величин знижується інтенсивність розвитку процесу горіння і забезпечуються необхідні умови для бойової роботи особового складу пожежної охорони для ефективного гасіння в середовищі горіння мінімально необхідною масою вогнегасних порошоків або бінарних синергетичних порошковими сумішами.

Останніми роками широко впроваджується для протипожежного захисту об'єктів новий високоефективний засіб об'ємного гасіння пожежі – генератори вогнегасного аерозолю (ГВА). Джерелом вогнегасної речовини використовується

аерозолеутворюючі вогнегасні склади (АВС), в якості яких застосовуються спеціальні твердопаливні або піротехнічні композиції, здатні до самостійного горіння без доступу кисню повітря з утворенням негорючих газів, високодисперсних солей і оксидів лужних металів.

Сучасні АВС є сумішшю полімерного пального, змішаного з неорганічним окисником.

В якості неорганічного окисника для АВС використовується нітрат калію (KNO_3), перхлорат калію ($KClO_4$) або їх суміші. Встановлено [94], що при використанні змішаного неорганічного окисника (KNO_3 з $KClO_4$) спостерігається ефект синергізму. Вогнегасна дія утвореного з АВС аерозолу в цьому випадку істотно вище, ніж вогнегасна дія аерозолу, що утворюються із неорганічних складів, виготовлених на одному з цих окисників.

Аналогічний ефект, але в дещо меншій степені, спостерігається також у тому випадку, якщо замість $KClO_4$ в змішаному окиснику використовується NH_4ClO_4 . Слід зазначити, що нині більшість застосованих на практиці АВС містять у своєму складі в якості окисника суміш KNO_3 з $KClO_4$. В процесі хімічних перетворень із наявних в складі АВС окисника і пального в полум'ї із KNO_3 утворюються в основному K_2O ; K_2CO_3 і інші з'єднання калію, а з $KClO_4$ утворюється KCl . Якщо в змішаному окиснику міститься NH_4ClO_4 , то на проміжних стадіях процесу горіння АВС утворюється хлористий водень, який реагує з кисневмісними сполуками калію з утворенням KCl . В результаті в обох випадках при згоранні АВС утворюється суміш газоподібних продуктів з високодисперсними частинками KCl і кисневмісних сполук калію.

За своїм хімічним складом ці або аналогічні їм речовини є основними компонентами вогнегасних порошків. Доведено ефект синергізму, що полягає в підвищенні вогнегасної ефективності порошків в суміші, що складається з карбонатів лужних металів і хлористого калію, при пожежогасінні в середовищах з нормальним вмістом кисню.

Характерно, що найбільше зростання вогнегасної ефективності порошкових сумішей спостерігається приблизно при тому ж молярному співвідношенні цих солей, що і співвідношення KNO_3 з $KClO_4$ в АВС. Це є підтвердженням того, що механізми вогнегасної дії порошкових сумішей і вогнегасного аерозолу, що утворюється з АВС, ймовірно, мають багато спільного.

Більш висока ефективність вогнегасного аерозолю, що утворюється з АВС, в порівнянні з порошковими сумішами ймовірно пояснюється більш високою дисперсністю часток (на 1-2 порядки) в аерозольній суміші в порівнянні з розмірами часток в вогнегасних порошках. Крім того, застосування АВС супроводжується деяким зниженням концентрації кисню в приміщенні, що також вносить певний вклад в процес пожежогасіння.

Це обумовлено витрачанням кисню на догорання газоаерозольної суміші, що виходить з генератора, і розбавленням повітря газоподібними продуктами, що утворюються при роботі ГВА, що переважно складаються з N_2 і CO_2 .

В відповідності з «Методичними рекомендаціями для застосування технічних засобів аерозольного пожежогасіння», ГВА використовуються як стаціонарні і автоматичні засоби пожежогасіння, а також в якості засобів локалізації при комбінованому пожежогасінні. ГВА мають значно кращу ефективність при об'ємному пожежогасінні пожеж класу А2 і класу В.

Встановлено, що засоби аерозольного пожежогасіння не ефективні при гасінні матеріалів, горіння яких відбувається в тліючому режимі. Такий режим горіння деревини взагалі практично неможливо загасити засобами аерозольного пожежогасіння.

Після виділення вогнегасного аерозолю при спрацюванні ГВА згасає лише полум'я, а жевріння деревини продовжується в результаті зниження концентрації аерозолю в об'ємі приміщення відбувається розгорання деревини і відновлюється полум'яне горіння. Тому при наявності в приміщенні матеріалів, горіння яких може проходити в полум'яному режимі, в реальних умовах застосування ГВА можлива лише локалізація пожежі в результаті застосування засобів аерозольного пожежогасіння.

Гасіння таких пожеж може досягатися тільки тоді, якщо буде забезпечено подачу вогнегасного аерозолю в об'єм приміщення, не пізніше, ніж через одну хвилину після виникнення займання. Таким чином, вогнегасний аерозоль не здатний повністю загасити в умовах реальної тривалості пожежі деревину і тліючі матеріали.

Ще одним серйозним недоліком ГВА при його спрацюванні є наявність полум'я і високотемпературного аерозольного факела.

Крім того, робота ГВА супроводжується сильним задимленням приміщення, що ускладнює можливість орієнтуватися в ньому.

В зв'язку з цими недоліками не допускається застосування ГВА на об'єктах з масовим перебуванням людей, а також на об'єктах, з яких неможлива швидка евакуація обслуговуючого персоналу.

Робота «полум'яних» ГВА супроводжується виділенням в об'єм приміщення великої кількості газоподібних продуктів, нагрітих до високих температур. Тому підвищення температури і тиску в приміщенні може бути причиною розкриття захисних конструкцій, і система не забезпечить гасіння пожежі.

Встановлено, що максимальний тиск в об'ємі приміщення, спостерігається в початковий період роботи генератора, а максимальна концентрація аерозолу, навпаки, реалізується у кінці роботи генератора. При цьому очевидно, що значення цих параметрів максимально залежать від показника негерметичності приміщення, і часу роботи ГВА. У найбільш несприятливих умовах температура газового середовища в приміщенні може досягати 400 °С, а підвищення тиску може досягати 30 кПа.

Тому коли очевидно, що застосування тільки ГВА не приведе до повної ліквідації пожежі, генератори можуть і повинні використовуватися як засіб локалізації пожежі, для зниження інтенсивності горіння і швидкості поширення зони пожежі, а також для отримання додаткового запасу часу на евакуацію людей з сусідніх приміщень, прокладання рукавних ліній і для прибуття додаткових сил і засобів підрозділів пожежної охорони.

Враховуючи вищевикладені позитиви та недоліки застосування ГВА та аналізуючи результати досліджень даної роботи про значне підвищення вогнегасної ефективності порошків в середовищах з зниженою концентрацією кисню, а також враховуючи наявність синергетичного ефекту при спільному застосуванні вогнегасних порошків на основі бікарбонату натрію (ПСБ-3) і на калійхлоридній (ПХ) основі рекомендується спільне комбіноване застосування, для пожежогасіння пожеж класів А, В, С і Е, генератор вогнегасного аерозолу і вогнегасних порошків або бінарних сумішей із порошків ПСБ-3 та ПХ в співвідношенні 1:1 (50% на 50%).

В практиці пожежогасіння це може здійснюватися таким чином.

Для забезпечення локалізації пожеж в максимально короткий проміжок часу при мінімальній кількості сил і засобів необхідно використати стаціонарні або переносні ГВА, а після зниження концентрації кисню в зоні пожежі і ліквідації полум'яного горіння гасити тліючі осередки порошком типу ПСБ-3 або бінарною сумішшю з ПСБ-3 і ПХ з переносних (вогнегасників) або пересувних (пожежних автомобілів) засобів порошкового гасіння. Така тактика гасіння пожеж є актуальною при гасінні великих та складних пожеж малочисельними гарнізонами пожежної охорони.

5.5 Застосування порошкових вогнегасних речовин та їх бінарних сумішей для гасіння пожеж в умовах підвищеного вмісту кисню в газоповітряному середовищі об'єктів.

Гасіння пожеж та запобігання вибухів в приміщеннях та об'ємах з підвищеним вмістом кисню нині представляє особливо важливу проблему, оскільки процес горіння в таких середовищах протікає з дуже високими швидкостями, температурами, в гомогенних газових середовищах дефлаграційне горіння часто переходить в детонацію, речовини і матеріали, не здатні горіти в повітряній атмосфері, в середовищах, збагачених киснем, стають горючими та легкогорючими що, у свою чергу, диктує більш жорсткіші вимоги до швидкості, надійності і ефективності засобів пожежогасіння.

При виборі вогнегасних речовин для конкретних умов пожежогасіння та протипожежного захисту враховують їх вогнегасну ефективність, їх токсичність і продуктів їх піролізу, сумісність з основними елементами засобів життєзабезпечення і ряд інших властивостей. У вітчизняній і зарубіжній практиці пожежогасіння найчастіше при локальному (поверхневому) гасінні використовується вода і водні розчини піноутворювачів в різних композиціях, а при об'ємному гасінні використовують інертні гази (N_2 , He, CO_2) і галоїдовуглеводні, як найбільш ефективні інгібітори горіння, особливо коли в їх молекулах є атоми бромю або йоду ($C_2F_4Br_2$; C_2H_5J ; C_2H_5Br). Проте вода і водні розчини піноутворювачів малоефективні для пожежогасіння в кисневозбагачених середовищах, а галоїдовуглеводні мають ряд недоліків. Окрім озонорозрушуючої дії, галоїдовуглеводні викликають інтенсивну корозію конструктивних матеріалів.

При їх дії на полум'я утворюються токсичні з'єднання, такі, наприклад, як газоподібні галоїдовуглеводні (HCl , HBr , HI), а також фосген (COCl_2), фторфосген (COF_2) та інші. Застосування порошкових сумішей для пожежогасіння в кисневозбагачених середовищах обмежується недостатнім вивченням і дослідженням їх вогнегасного механізму в цих умовах.

Проаналізувавши вищевикладене та результати експериментальних досліджень, можна зробити висновок, що для пожежогасіння в середовищах з підвищеною концентрацією кисню найбільш перспективними та ефективними в сучасних умовах є:

- вогнегасні порошки на калійхлоридній основі;
- бінарна порошкова суміш з ПХ і ПСБ-3;
- комбінована пожежогасіння ГВА і вогнегасні порошки або їх синергетичними сумішами.

Аналіз результатів експериментальних досліджень даної роботи показує, що необхідно вибірково підходити до вибору вогнегасних порошків для пожежогасіння в збагачених киснем середовищах враховуючи конкретні умови пожеж.

Порошки на основі бікарбонату натрію (ПСБ; ПСБ-3; ПСБ-3М), а також на основі амофосу (П-1А; П-2АП; П-4АП; П-2АПМ; П2-АШ) можуть ефективно використовуватися для гасіння пожеж в збагачених киснем середовищах при співвідношенні азоту до кисню не менше 2,35-2,45 чисельних значень, т. е. при концентрації кисню в газоповітряному середовищі в межах 28-30% (об). Найефективніше вищеперелічені порошки для пожежогасіння в збагачених киснем середовищах можна застосовувати при співвідношенні азоту до кисню в області чисельних значень, рівних 2,88, тобто при концентрації кисню в газоповітряному середовищі в межах 25,5-26% (об).

Порошки на калійхлоридній основі (ПХ; ПХК; ПГС) можна ефективно застосовувати для гасіння пожеж в збагачених киснем середовищах при співвідношенні азоту до кисню, не менше 2,05-2,15 чисельних значень, тобто. при концентрації кисню в газоповітряному середовищі в межах 31-33% (об). Найефективніше вищеперелічені порошки для пожежогасіння в збагачених киснем середовищах можна застосовувати при співвідношенні азоту до кисню в області чисельних значень, рівних 2,44, тобто при концентрації кисню в газоповітряному середовищі в межах 28,5-29% (об).

Аналіз результатів експериментальних досліджень показує, що бінарна суміш з порошків на основі бікарбонату натрію (ПСБ, ПСБ-3, ПСБ-3М) і на калійхлоридній основі (ПХ; ПХК; ПГС) при співвідношенні 1:1 (50% на 50%) мають значно кращу ефективність для пожежогасіння в збагачених киснем середовищах, чим індивідуальне їх застосування для цих же цілей.

Слід особливо виділити те, що усі вищеперелічені порошки можуть використовуватися з певною ефективністю тільки для інгібування процесу горіння в збагачених киснем середовищах і є малоефективними для флегматизації вибухонебезпечних збагачених киснем середовищ.

Такий висновок пояснюється тим, що при термічному розкладанні порошків у високотемпературній зоні полум'я газоподібні і пароподібні продукти термічного їх розпаду активно дезактивують вільні радикали, що виникають в полум'ї і інгібують процес горіння. Таким чином, в збагачених киснем середовищах значно зростає процес інгібування полум'я порошками по гомогенному механізму.

Як вже відзначалося вище, розвиток і створення нових технологій пожежогасіння, як і інші сфери людської діяльності, нерозривно пов'язані з науково-технічним прогресом усього суспільства. Поява перших аерозолеутворюючих сумішей співпала за часом із заборонаю виробництва і застосування озоноруйнуючих хладонів, у тому числі і як вогнегасних речовин.

Аналогом для створення аерозолеутворюючих складів стали відомі на даний час досить вивчені вогнегасні порошки, механізм дії яких на полум'я, згідно обґрунтованих тверджень багатьох дослідників, багато в чому аналогічний. Оскільки основа хімічного складу АВС і вогнегасних порошків і особливо порошків на калійхлоридній основі аналогічна, а розмір часток порошку приблизно в 10 разів більше середнього розміру часток аерозолю, то стає зрозумілою чому більш висока вогнегасна ефективність останнього.

В дослідях встановлено що, вогнегасна ефективність АВС зі збільшенням вмісту кисню в закритих об'ємах різко знижується, а при вмісті кисню 70% (об) ефект не досягався навіть при питомій витраті АВС 2000 г/м³. Подальше збільшення питомої витрати АВС в умовах експериментів, ставало, не можливим, оскільки, починаючи з цієї величини, спостерігалось швидке осідання

твердих часток аерозоля, а при спалюванні відповідних мас АВС за рахунок високого тепловиділення відбувалося займання елементів лабораторних установок (ущільнень, оглядового вікна з оргскла і інших деталей).

Особливо значним виявилось зниження ефективності АВС при гасінні вуглеводневих горючих речовин і матеріалів. Так, при збільшенні концентрації кисню з 20% до 30% (об) питомі вогнегасні витрати, наприклад, складу СБК-2 збільшували при гасінні гасу і оргскла в 6,3- 6,6 разів, а водню - в 3,3 рази. При вмісті кисню 60% (об) питомі вогнегасні витрати АВС для гасіння вуглеводнів і водню відрізняються не більше ніж на 20%.

Таблиця 5.7 – Результати експериментів з визначення питомих вогнегасних витрат АВС СБК-2 для дифузійного полум'я гасу, оргскла, водню при різному початковому вмісті кисню в закритому об'ємі

Вміст кисню, % (об.)	Питомі витрати АВС, г/м ³		
	гас	оргскло	водень
21/20,4/20,2 /19,4*	32	38	150
30/25,5/25,0/23,1	210	240	500
40/30,9/29,7/25,2	390	450	700
60/38,0/36,8/34,7	840	900	1020

Примітка.*1 значення - початковий вміст кисню в об'ємі; 2,3,4 - після спалювання відповідних мас АВС при гасінні відповідно гасу, оргскла і водню.

Динаміка припинення горіння та зменшення концентрації кисню в лабораторній камері після спалювання мінімальної вогнегасної маси АВС є обґрунтуванням про необхідність спільного комбінованого застосування АВС та вогнегасних порошоків для пожежогасіння в закритих об'ємах з підвищеним вмістом кисню.

Після спалювання відповідної маси АВС значний флегматизуючий ефект об'ємі лабораторної камери має місце при вихідних концентраціях кисню 30% (об.) і більше.

Так, після спалювання АВС концентрація кисню в об'ємі лабораторної камери, в залежності від виду горючої речовини зменшується:

- від 30% (об.) до 23-25,5% (об.);
- від 40% (об.) до 25-31% (об.);

- від 60% (об.) до 35-38% (об.);

Результати досліджень обґрунтовують, що при таких кінцевих концентраціях кисню в газоповітряних середовищах ефективно інгібують полум'я вогнегасні порошки на калійхлоридній основі, або їх бінарні синергетичні суміші з порошками на основі бікарбонату натрію. Таким чином для гасіння пожеж та ліквідації аварій в приміщеннях та обладнанні з концентрацією кисню в газоповітряному середовищі від 30 до 60% на першому етапі можна ефективно застосовувати АВС для зменшення концентрації кисню до 23-35% (об.), а для остаточного припинення горіння на другому етапі застосовувати вогнегасні порошки. Для такого комбінованого пожежогасіння доцільно і найбільш ефективно застосовувати вогнегасні порошки на комбінованій основі (ПХ; ПХК; ПГС), або на основі бікарбонату натрію (ПСБ; ПСБ-3; ПСБ-3М), тому що такі порошки синергетично сумісні з АВС.

Таким чином:

- Для підвищення ефективності пожежогасіння інгібуванням полум'я порошками пропонується здійснювати одночасну флегматизацію горючого середовища інертними газами або аерозолеутворюючими складами (АВС).

- Для досягнення локалізації пожеж в максимально короткий проміжок часу при обмеженні кількості сил і засобів рекомендується застосовувати стаціонарні або переносні ГВА, а після зниження концентрації кисню в зоні горіння для ліквідації полум'яного горіння і тліючих осередків застосувати порошки на основі бікарбонату натрію або їх бінарні суміші (50% на 50%) з порошками на основі хлориду калію.

- Порошки на основі бікарбонату натрію, а також на основі амофосу (діаммоній фосфату) можуть ефективно використовуватися для гасіння пожеж в збагачених киснем середовищах з концентрацією кисню до 28-30% (об.), а порошки на основі хлориду калію в аналогічних умовах ефективні при концентрації кисню до 31-33% (об.).

- Бінарні суміші з порошків на основі бікарбонату натрію і на калійхлоридній основі при співвідношенні 1:1 (50% на 50%) мають значно кращу ефективність, ніж індивідуальні їх компоненти, для пожежогасіння в середовищах з підвищеним вмістом кисню.

Контрольні питання до розділу 5:

1. Пожежі, особливості розповсюдження та їх класифікація.
2. Пожежна навантага, порядок її розрахунку та розміщення на об'єктах.
3. Особливості розрахунків та оцінки пожежонебезпеки об'єктів.
4. Основні параметри, які характеризують динаміку розвитку пожеж.
5. Визначення зон пожеж.
6. Пожежі в закритих об'ємах.
7. Визначення параметрів пожежі в закритих об'ємах.
8. Особливості механізму припинення горіння в закритих об'єктах.
9. Умови флегматизування пожеж інертними газами.
10. Нетрадиційні способи отримання азоту для протипожежного захисту об'єктів.
11. Особливості припинення горіння вогнегасними порошками.
12. Комбінований спосіб застосування вогнегасних порошків з інертними газами.
13. Комбінований спосіб застосування вогнегасних порошків з аерозоль утворюючими сумішами.
14. Особливості застосування вогнегасних порошків на об'єктах з підвищеною концентрацією кисню.
15. Комбінований спосіб застосування вогнегасних порошків з аерозоль утворюючими сумішами для пожежогасіння в умовах високих концентрацій кисню.

ЛІТЕРАТУРА

1. Абдурагимов И.М., Андросов А.С., Исаева Л.К., Крылов Е.В. Процессы горения: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1984.
2. Абдурагимов И.М., Говоров В.Ю., Макаров В.Е. Физико-химические основы развития и тушения пожаров – М.: ВИПТШ МВД СССР, 1980. – 255 с.
3. Апанович В.Н. и др. Средства порошкового пожаротушения. – М.: ВНИИПО МВД РФ, 1989.
4. Баратов А.Н., Вогман Л.П. Огнетушащие порошковые составы. – М.: Стройиздат, 1982. – 72 с.
5. Баратов А.Н., Иванов Е.Н. Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности. – М.: Химия, 1979. – 366 с.
6. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справочное издание. Книга первая. – М.: Химия, 1990. – 495 с.
7. Бронишевский Б.П., Шандыба В.А. Специальная химия: Учебное пособие. – М.: Учебно-методический кабинет МВД СССР, 1976.
8. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие. – М.: Химия, 1988.
9. ГОСТ 27331-87 СТ СЭВ 5637-86. Пожарная техника. Классификация пожаров.
10. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Химия, 1981.
11. ДСТУ 3958 – 2000 Газові вогнегасні речовини. Номенклатура показників. Загальні технічні вимоги. Методи випробувань. Київ: Держстандарт України. 2000.
12. ДСТУ 3105-95 (ГОСТ 26952-95). Порошки огнетушащие. Общие технические требования и методы испытаний.
13. Єлагін Г.І., Шкарабура М.Г., Кришталь М.А., Тищенко О.М. Основи теорії розвитку і припинення горіння. – Черкаси: ЧПБ, 2001. – 448 с.
14. Кимстач И.Ф., Девлишев П.П., Евтюшкин Н.М. Пожарная тактика. – М.: Стройиздат, 1984. – 591 с.

15. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. – М.: Наука, 1981. – 262 с.
16. Краснянский М.Е. Огнетушащие и взрывоподавляющие порошки. – Донецк: Донбасс, 1990.
17. Ксандопуло Г.И. Химия пламени. – М.: Химия, 1980. – 256 с.
18. Матвеева Г.И. Огнетушащие порошковые составы: Обзор описаний зарубежных изобретений. – М.: ВНИИПО, 1978.
19. Основы пожарной теплофизики / М.П. Башкирцев, Н.Ф. Бубырь, Н.А. Минаев, Д.Н. Ончуков. – М.: Стройиздат, 1984. – 200 с.
20. Откидач Д.М., Цапко Ю.В., Соколенко К.І. Флегматизування горючих газових середовищ. – Київ: Пожінформтехніка, 2005, – 196 с.
21. Повзик Я.С., Ключ П.П., Матвейкин А.М. Пожарная тактика. – М.: Стройиздат, 1990. – 334 с.
22. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. Справочник под редакцией А.Н. Баратова. – М.: Химия, 1987.
23. Пожарная безопасность. Общие требования: ГОСТ 12.1.004 – 91. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средств их тушения. Справ. изд. в 2-х книгах; кн.1 // А.Н.Баратов и др., – М.: Химия, 1990. – 496 с.; кн.2 – М.: Химия, 1990. – 384 с.
24. Пожарная опасность строительных материалов / А.Н. Баратов, Р.А. Андрианов, А.Я. Корольченко и др.; Под ред. А.Н. Баратова. – М.: Стройиздат, 1988. – 380 с.
25. Шрайбер Г., Порст П. Огнетушащие средства. – М.: Стройиздат, 1975. – 237 с.

Навчальне видання

Автори:
Жартовський Сергій Володимирович
Мирошник Олег Миколайович
Тищенко Євген Олександрович

Вогнегасні порошки та умови їх застосування

Навчальний посібник

Редактор – ЯУЖЕВА Олена Олександрівна
Коректор – РЯБОКОНЬ Вікторія Вікторівна
Дизайн обкладинки – РЯБОКОНЬ Вікторія Вікторівна

Підп. до друку 08.10.2020. Формат 60x84/16.
Папір офсетний. Times New Roman.
Ум. друк. арк. 14,5. Обл.-вид. арк. 10,3.
Вид. № 13-20. Тираж 50 прим.

Видавець Третьяков О.М.
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до
Державного реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів
видавничої продукції Серія ДК № 4862 від 11.03.2015 р.
Україна, 18001, м. Черкаси, вул. Слави, 1, к. 24.
Тел.: 067 4701314. E-mail: book_brama@ukr.net

Друк
Черкаський інститут пожежної безпеки
імені Героїв Чорнобиля НУЦЗ України
м. Черкаси, вул. Онопрієнка, 8

