

Ю.А. Абрамов, А.А Киреев

**ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИЕ ОГнетушащие И
ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СРЕДСТВА ПОВЫШЕННОЙ
ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К
ПОЖАРАМ КЛАССА А**

Рекомендовано
учёным советом
Национального университета
гражданской защиты Украины
(протокол № 4 от 24.11.2014)

Харьков – 2015

УДК УДК 614.8

Гелеобразующие огнетушащие и огнезащитные средства повышенной эффективности применительно к пожарам класса А / Ю.А. Абрамов, А.А. Киреев. – Харьков.: НУГЗУ, 2015. – 254 с.

Илл.: 54. Табл.: 44. Библ.: 235.

Монография содержит теоретические основы по созданию нового вида гелеобразующих огнетушащих и огнезащитных средств, использование которых обеспечит существенное повышение эффективности тушения пожаров класса А.

Монография рассчитана на научных и практических работников, а также студентов, аспирантов и докторантов, занимающихся проблемами пожарной безопасности.

Рецензенты: докт. техн. наук, проф. Осипенко В.И.
докт. техн. наук, проф. Прохач Э.Е.

@ Абрамов Ю.А., Киреев А. А., 2015
@ НУГЗУ, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	3
ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	6
ВВЕДЕНИЕ	9
РАЗДЕЛ 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ОГNETУШАЩИХ СРЕДСТВ И ТЕНДЕНЦИЙ ИХ РАЗВИТИЯ	10
1.1. Классификация огнетушащих средств	10
1.2. Жидкофазные огнетушащие средства и области их применения	12
1.2.1. Вода	12
1.2.2. Водные растворы	15
1.2.3. Композиции различных добавок к воде	22
1.2.4. Органические жидкости	24
1.3. Водо-пенные средства пожаротушения	24
1.4. Особенности газофазных огнетушащих средств	26
1.5. Твёрдофазные огнетушащие составы	28
1.6. Аэрозольные огнетушащие составы	30
1.7. Нетрадиционные средства и способы пожаротушения. Комбинированное пожаротушение	32
1.8. Сравнительная характеристика различных видов огнетушащих средств	34
1.9. Пути повышения огнетушащих и огнезащитных свойств средств тушения пожаров	37
РАЗДЕЛ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ ОГNETУШАЩИХ СИСТЕМ	42
2.1. Определение областей быстрого гелеобразования гелеобразующих систем	42
2.2. Физико-химические параметры компонентов гелеобразующих систем и гелеобразных слоев	51
2.2.1. Определение вязкости растворов	51
2.2.2. Определение плотности растворов	53
2.2.3. Определение поверхностного натяжения и смачивающей способности растворов составляющих ГОС	54
2.2.4. Определение кислотности и коррозионных свойств ГОС и их компонентов	57
2.3. Определение охлаждающего действия гелеобразующих систем и их компонентов	59
2.3.1. Термодинамический анализ охлаждающего действия ГОС.	59
2.3.2. Экспериментальное определение охлаждающего действия ГОС методом дифференциальной сканирующей калориметрии.	70

2.3.3. Экспериментальное определение охлаждающего действия ГОС в условиях, приближённых к реальным	76
2.3.4. Моделирование динамики охлаждения ТГМ гелеобразными слоями	84
2.4. Термические свойства гелеобразующих систем	92
2.5. Оценка минимального размера капель огнетушащих гелеобразующих систем	97
РАЗДЕЛ 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОГNETУШАЩИХ И ОПЕРАТИВНЫХ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ	106
3.1. Оперативные огнезащитные свойства гелеобразующих систем	106
3.1.1. Определение оперативных огнезащитных характеристик гелеобразующих систем экспресс-методом	106
3.1.2. Оперативные огнезащитные параметры гелеобразующих составов при защите от зажигательного оружия	112
3.1.3. Определение оперативных огнезащитных свойств гелеобразных слоёв на установке ОТМ	118
3.2. Определение показателя огнетушащей способности гелеобразующих систем и выбор их параметров	124
3.2.1. Тушение лабораторного модельного очага пожара класса А	124
3.2.2. Тушение модельного очага пожара класса А с высокой плотностью укладки	144
3.2.3. Тушение модельных очагов пожара класса А из ДВП и ДСП	148
3.3. Определение времени повторного воспламенения горючих материалов потушенных с помощью ГОС	149
3.3.1. Определение времени повторного воспламенения горючих материалов потушенных с помощью ГОС экспресс-методом	152
3.3.2. Определение времени повторного воспламенения древесины потушенной ГОС	156
3.3.3. Определение времени повторного воспламенения модельных очагов пожара класса А	165
3.4. Определение массовой скорости выгорания древесины, обработанной ГОС	169
РАЗДЕЛ 4. УСЛОВИЯ И ПАРАМЕТРЫ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ НЕДОПУЩЕНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ПРЕКРАЩЕНИЕ ГОРЕНИЯ ТВЁРДЫХ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ	174
4.1. Определение условий локализации пожара	176
4.2. Определение условий и параметров, обеспечивающих	185

тушение пожара	
4.3. Учёт совместного влияния огнетушащих и огнезащитных свойств гелеобразующих средств на параметры пожаротушения	205
4.3.1. Учёт совместного влияния огнетушащих и оперативных огнезащитных свойств гелеобразующих средств на параметры пожаротушения для пожаров с постоянной площадью	206
4.3.2. Учёт совместного влияния огнетушащих и оперативных огнезащитных свойств гелеобразующих средств на параметры пожаротушения для пожаров с линейным законом роста площади от времени	208
4.3.3. Учёт совместного влияния огнетушащих и оперативных огнезащитных свойств гелеобразующих средств на параметры пожаротушения для пожаров с квадратичным законом роста площади от времени	213
РАЗДЕЛ 5. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ГОС ДЛЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ И ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ	216
5.1. Токсикологические, экологические и эксплуатационные характеристики компонентов ГОС и гелеобразных слоёв.	216
5.2. Средства подачи огнетушащих ГОС	219
5.3. Рекомендации по тушению пожаров с помощью ГОС	226
5.3.1. Локализация пожаров с помощью ГОС	226
5.3.2. Ликвидация пожаров с помощью ГОС	229
5.3.3. Ликвидация пожаров с помощью ГОС без стадии локализации пожара	231
5.3.4. Тушение пожаров с использованием автономных установок АУТГОС и АУТГОС–П	232
5.4. Экономический эффект от использования ГОС	233
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	236

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГОС	гелеобразующая система (средство)
ГОС(1)	гелеобразующая система (средство) CaCl ₂ (42%)+Na ₂ O·2,7 SiO ₂ (28%)
ГОС(2)	гелеобразующая система (средство) (NH ₄) ₂ SO ₄ (5%)+NH ₄ H ₂ PO ₄ (22%)+ Na ₂ O·2,7SiO ₂ (12%)
ДВП	древесно-волоконистые плиты
ДСП	древесно-стружечные плиты
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
ОВ	огнетушащее вещество
ПАВ	поверхностно-активное вещество
ПДК	предельно допустимая концентрация
ТГМ	твёрдые горючие материалы
<i>P</i>	расход ОВ, [кг·с ⁻¹]
Φ	$\Phi = m/S$, удельный расход ОВ на тушение или огнезащиту, [кг·м ⁻²]
Φ_0	$\Phi_0 = m_0/S$, показатель огнетушащей способности - минимальный удельный расход ОВ на тушение, [кг·м ⁻²]
<i>a</i>	скорость увеличения площади горения, [м ² ·с ⁻¹]
<i>a*</i>	коэффициент температуропроводности, [м ² ·с ⁻¹]
$Bi \equiv \frac{\alpha \cdot h}{\lambda}$	критерий Био
<i>b</i>	коэффициент при квадратичном члене в уравнении зависимости площади горения от времени [м ² ·с ⁻²]
<i>c, d, f</i>	коэффициенты в уравнении зависимости времени воспламенения и времени повторного воспламенения от удельного расхода ОВ, размерности соответственно [с], [м ² ·с·кг ⁻¹], [м ⁴ ·с·кг ⁻²]
<i>c_p</i>	удельная теплоёмкость, [Дж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹]
<i>c*</i>	удельная объёмная изобарная теплоёмкость защищаемого тела, [Дж·м ⁻³ ·К ⁻¹]
<i>F</i>	критерий Фишера
<i>H</i>	высота пламени, [м]
<i>h</i>	глубина зоны огнезащиты, [м]
<i>h_g</i>	толщина плёнки геля, [м]
ΔH	изменение энтальпии [Дж·кг ⁻¹] или [Дж·моль ⁻¹]

ΔH_g	теплота, идущая на получение 1 кг пара из влажного геля, [Дж·кг ⁻¹]
I	интенсивность подачи ОВ, [кг·с ⁻¹ ·м ⁻²]
K	коэффициент использования ОВ
k	коэффициент поверхности горения
l	толщина огнезащитного слоя
m	масса, [кг]
Nu_T	критерий Нуссельта
Nu_D	диффузионный критерий Нуссельта
q_w	результатирующая плотность потока излучения, падающего на поверхность, [Дж·с ⁻¹ ·м ⁻²]
$P_{s.c}$	давления насыщенного пара воды над поверхностью водного раствора соли, [Па]
p	периметр пожара, [м]
Q	теплота процесса, [Дж]
q	удельный лучистый тепловой поток, [Дж·с ⁻¹ ·м ⁻²]
r	радиус пожара круговой формы, [м]
Re	критерий Рейнольдса
S	площадь горения, [м ²]
$S_{откр}$	открытая (доступная) площадь горения, [м ²]
$S_{пож}$	площадь пожара, [м ²]
S_0	начальная площадь пожара, [м ²]
s	скорость тушения, [м ² ·с ⁻¹]
T, t	температура, [К]
t_0	начальная температура, [К]
t_c	равновесная температура паров воды с гелем, [К]
t_{0g}	температура влажного геля
$\Delta t_{ef} \equiv t_f + \frac{q_w}{\alpha} - t_0$	эффективная температура внешней среды, [К]
V	объём, [м ³]
V_m	массовая скорость выгорания, [кг·с ⁻¹ ·м ⁻²]
v	линейная скорость распространения пожара, [м·с ⁻¹]
x_i	кодированная переменная
Δ	интервал варьирования переменных
λ^*	коэффициент теплопроводности защищаемого тела, [Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹]
ε	степень черноты
μ	вязкость, [Па·с]
σ	поверхностное натяжение, [Дж·м ⁻²]
τ	время, [с]

Ψ	средний угловой коэффициент излучения
ρ	плотность, [кг·м ⁻³]
ω	массовый %

ВВЕДЕНИЕ

Проблема тушения пожаров, несмотря на большое внимание к ней, до сих пор далека от решения. Основными горючими веществами в большинстве пожаров являются твёрдые горючие материалы. При тушении преобладающего большинства таких пожаров во всём мире в качестве огнетушащего вещества используется вода. Это объясняется наличием у воды ряда уникальных свойств, основными из которых является высокая охлаждающая и проникающая способности.

Кроме большого количества положительных свойств воды как огнетушащего вещества она имеет ряд недостатков. Одним из таких недостатков является низкий коэффициент использования воды при тушении пожаров класса А. Большие потери воды при тушении пожаров в основном обусловлены стеканием с вертикальных и наклонных поверхностей и явлением плёночного кипения. Кроме потерь огнетушащего вещества это приводит к заливанию нижних этажей и как следствие к большому косвенному ущербу. Для уменьшения потерь воды в процессе тушения используются ряд подходов. В одном из них используется введение в воду загустителей и смачивателей. Это позволяет несколько снизить потери воды за счёт стекания, но кардинально не решает проблему стекания таких растворов с вертикальных и наклонных поверхностей. Повысить коэффициент использования воды позволяет применение воды для тушения в виде распыленных струй, но такой подход не уменьшает потери воды за счёт эффекта плёночного кипения и увеличивает потери её в результате уноса мелких капель конвективными потоками.

Существенным этапом в решении проблемы уменьшении потерь воды при тушении пожаров явилось появление тиксотропных составов. При определённых условиях такие коллоидные водосодержащие композиции на защищаемых поверхностях могут терять текучесть. Это предотвращает стекание с вертикальных и наклонных поверхностей ОВ и соответственно уменьшает его потери. К недостаткам тиксотропных составов относится их высокая вязкость и большое время потери текучести. Кроме того, основные компоненты таких составов являются органическими горючими веществами. Поэтому после испарения воды из тиксотропных систем они теряют огнетушащие и огнезащитные свойства. Ещё одним недостатком таких систем является их высокая стоимость.

В связи с этим является актуальным создание огнетушащего средства, обладающего комплексом свойств, которых нет у существующих в настоящее время. В первую очередь необходимо обеспечить такому огнетушащему средству существенное уменьшение потерь за счёт стекания с вертикальных и наклонных поверхностей, а также сокращение потерь за счёт эффекта плёночного кипения. Одновременно с этим, такое огнетушащее средство должно проявлять высокое охлаждающее, ингибирующее, разбавляющее и изолирующее действие.

РАЗДЕЛ 1

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ОГNETУШАЩИХ СРЕДСТВ И ТЕНДЕНЦИЙ ИХ РАЗВИТИЯ

1.1. Классификация огнетушащих средств

Для обозначения различных веществ, применяющихся для тушения пожаров, используются близкие по смыслу термины „огнетушащие средства” [1-3], „огнетушащие вещества” (ОВ) [4-6] и „огнетушащие составы” [7-8]. В [4-5] даётся такое определение: „Огнетушащее вещество – это химическое вещество или однородная смесь по своим физико-химическим свойствам пригодная для применения с помощью технических средств для прекращения горения”. Согласно ДСТУ 2272 [5], используется также более широкий термин „средство пожаротушения”, который включает в себя техническое средство, вещество, материал или их комплекс, пригодное для использования при локализации и (или) ликвидации пожара. В связи с наличием в ГОСТе определение термина „техническое средство пожаротушения” можно трактовать термин „средство пожаротушения” как вещество или материал, пригодный для использования при локализации и (или) ликвидации пожара.

Более удачным термином для обозначения всего разнообразия веществ, используемых для целей пожаротушения, можно признать термин „огнетушащие составы”. Согласно [7]: „огнетушащий состав – смесь огнетушащих веществ, химически не связанных друг с другом”. Особенно преимущество такого термина будет проявляться при рассмотрении сложных огнетушащих композиций и при использовании комбинированных средств пожаротушения. В комбинированных огнетушащих средствах огнетушащий состав может представлять только одну из его составляющих. При этом термин «огнетушащее вещество» целесообразно оставить для однокомпонентных составов.

По агрегатному состоянию в условиях применения огнетушащие вещества принято разделять [4] на *твёрдофазные, жидкофазные* (иногда используется термин „жидкостные огнетушащие средства” [2]), *газофазные* (газовые) и *аэрозольные*. Выделение как отдельного вида аэрозольных огнетушащих при классификации по агрегатному состоянию веществ не является удачным, так как аэрозоль это один из видов дисперсных систем, а не разновидность агрегатного состояния. При использовании комбинированных методов пожаротушения используются сочетания различных по фазовому состоянию огнетушащих веществ [9]. К твёрдофазным огнетушащим веществам относят огнетушащие порошки. К жидкофазным ОВ воду, воду с модифицирующими добавками, рабочие растворы пенообразователей, эмульсии и суспензии. Одной из разновидностей жидкофазных ОВ являются пены (водопенные огнетушащие вещества). Газовые огнетушащие вещества по состоянию при хранении разделяют на сжиженные и несжиженные. Аэрозольные ОВ

(аэрозольобразующие составы) представляют собой компактные смеси окислителя, восстановителя и функциональных добавок, которые без доступа воздуха способны к горению с образованием огнетушащих аэрозолей. К аэрозольным ОВ также можно отнести диспергированные в воздухе твёрдую углекислоту и тонкораспыленные водные растворы.

Выбор конкретного вида ОВ для тушения пожара определяется набором большого количества факторов: химическим составом и фазовым состоянием горючих материалов, особенностями их размещения, количеством этих материалов, условиями газообмена, особенностями объекта, на котором происходит пожар. Существенную роль играют химические свойства горючих материалов. При выборе огнетушащего вещества нужно учитывать возможность химической реакции между ним и горючим материалом. В ряде случаев при таких реакциях выделяются токсичные вещества или вещества, усиливающие горение.

В основу выбора типа ОВ положен класс пожара, для тушения которого оно предназначено. Одним из основных принципов классификации пожаров является отнесение его к тому или иному классу по фазовому состоянию основного горючего материала. Согласно действующему в Украине ГОСТ 27331-87 различают пожары *класса А* (твёрдые горючие материалы), *В* (жидкие горючие материалы), *С* (газообразные горючие вещества) и *Д* (горючие металлы). В настоящее время эта классификация дополнена классом *Е* (горение электрооборудования, находящегося под напряжением). В свою очередь эти классы пожаров подразделяются на подклассы А1: (ТГМ, склонные к тлению), А2 (ТГМ, не склонные к тлению), В1 (жидкости, нерастворимые в воде и твёрдые вещества, плавящиеся в условиях пожара), В2 (жидкости растворимые в воде), D1 (лёгкие металлы, за исключением щелочных и щелочноземельных), D2 (щелочные и щелочноземельные металлы) D3 (металлосодержащие соединения: металлоорганические, гидриды металлов).

В научных публикациях предлагаются более детальные классификации, учитывающие химический состав горючих веществ, пористость и смачиваемость ТГМ, плотность жидкостей.

Необходимо отметить, что при большинстве пожаров приходится иметь дело ни с одним горючим материалом, а с их разнообразными комбинациями. Кроме того, ряд материалов в условиях пожара могут изменять своё фазовое состояние: плавиться, размягчаться, испаряться. Всё это приводит к затруднениям в выборе ОВ и соответственно возникновению дополнительных проблем при тушении пожара.

Постепенно происходит, и в дальнейшем будет происходить всё большая детализация горючих материалов на подклассы и группы. Это связано с тем, что для каждого горючего материала существует огнетушащее вещество, которое наиболее эффективно тушит его. Так как число горючих материалов очень велико, то выбор ОВ производится для групп горючих веществ, сходных по своим свойствам.

В настоящей работе основное внимание будет уделено тушению твердых горючих материалов, поэтому в отсутствие специальных указаний тушение жидкостей и газов не рассматривается.

1.2. Жидкофазные огнетушащие средства и области их применения

Среди всех огнетушащих средств наибольшее распространение получили жидкофазные огнетушащие средства. Под жидкофазными огнетушащими средствами понимают такие вещества или их смеси, которые в условиях применения находятся в основном в жидком состоянии.

Использование жидкофазных огнетушащих средств во много раз превосходит использование всех остальных огнетушащих средств. Это обусловлено комплексом свойств жидкостей. В первую очередь жидкости имеют высокое охлаждающее действие, что связано с их высокими теплоёмкостями и теплотами испарения. По охлаждающему действию жидкости значительно превосходят газы. Теоретически порошковые огнетушащие составы также имеют высокое охлаждающее действие, однако, на практике при тушении твердых горючих материалов реализуется лишь незначительная часть их охлаждающего действия. Охлаждающее действие порошков в основном реализуется в охлаждении зоны горения, а не поверхности твердых горючих материалов. Частицы твёрдых веществ в значительном числе случаев не в состоянии обеспечить контакт с твёрдой поверхностью. В отличие от них жидкости могут смачивать твердые поверхности и проникать вглубь этих материалов.

Жидкофазные огнетушащие составы являются единственными, с помощью которых возможно успешное тушение глубокорасположенных слоёв горящих веществ (пролив). Это делает их эффективными при тушении тлеющих материалов. А ликвидация горения тлеющих материалов является одной из самых сложных проблем в области пожаротушения [6]. Жидкости также имеют преимущества эксплуатационного характера – их удобно хранить и легко подавать в очаг пожара.

1.2.1. Вода. Вода, по-видимому, является самым первым в истории огнетушащим средством. До настоящего времени вода остаётся основным огнетушащим средством. Её использование при тушении пожаров значительно превосходит использование всех остальных средств пожаротушения вместе взятых. Так водой тушат более 80% пожаров, водой со смачивателями – около 12%. [11]. Это объясняется наличием у воды уникального комплекса физико-химических свойств. Вода имеет высокое значение удельной теплоёмкости и аномально высокое значение теплоты испарения. Это делает воду веществом, обладающим чрезвычайно высоким охлаждающим действием [12]. Кроме того, вода является доступным, дешёвым и экологически безопасным веществом. Химические свойства воды также в большинстве случаев не препятствуют использованию её в качестве огнетушащего средства.

После испарения вода переходит в газообразное состояние. Пары воды обладают достаточно высоким разбавляющим и охлаждающим действием. Так теплоёмкость паров воды в 1,8 и 2,2 раза превышает теплоёмкости соответственно азота и углекислого газа. Это позволяет использовать воду как средство объёмного пожаротушения при тушении пожаров в закрытых помещениях. Особенно велико охлаждающее действие *распыленной и тонкораспыленной воды*. По размеру капель огнетушащей жидкости различают компактные (средний размер капель 1 – 6 мм), распыленные (0,1 – 1 мм) и тонкораспыленные (менее 0,1 мм) струи [4, 12]. Подачу воды в распыленном состоянии осуществляют с помощью специально сконструированных стволов, огнетушителей и распылителей автоматических установок пожаротушения [13-14].

Большие возможности даёт применение распыленной воды при тушении разных классов пожаров. В работе [15] отмечается, что с помощью тонкораспыленной воды можно эффективно тушить практически все виды горючих материалов, за исключением веществ, активно реагирующих с водой. Такой способ подачи воды существенно уменьшает потери вещества в процессе тушения. Так в работе [16] на основании огневых испытаний показано, что расход воды на тушение пожаров при применении тонкораспыленной воды снижается по сравнению с нормативными на 2–3 порядка. При подаче воды компактной струёй в каждый момент времени на небольшую площадь подаётся большое количество жидкости. Это количество во много раз превышает количество жидкости, которое может удержаться на этой поверхности. По данным работы [17] толщина водной плёнки на наклонных поверхностях гладких твёрдых материалов, определённая методом ультразвукового эхо-импульсного метода, составляет 0,3-0,4 мм. При подаче воды в виде тонкораспыленной струи жидкость подаётся на большую площадь. Это даёт возможность не допускать подачи на выбранную поверхность большого избытка воды, что приводит к возможности уменьшить потери воды за счет стекания.

Вода, распыленная под высоким давлением, благодаря большой скорости полёта капель, имеет повышенную проникающую способность, она может проникать в поры поверхностного слоя многих ТГМ. Одновременно тонкораспыленная вода в связи с быстрым испарением в значительной мере выполняет роль средства объёмного пожаротушения [12, 18]. Обзор результатов применения воды в тонкораспыленном состоянии за период с начала 90-х годов приведен в работе [19]. Анализ последних тенденций в пожаротушении указывает на расширение использования методов тушения с использованием тонкораспыленной воды и других жидкостных составов [20-21].

Однако практика реального пожаротушения часто не подтверждает высокие заявляемые огнетушащие характеристики тонкораспыленной воды. Это в основном касается тушения развитых пожаров с большими площадями горения. Теоретическое обоснование этого факта рассмотрено в работе И.М. Абдурагимова [22]. В этой работе отмечается, что физически не существует

способов подачи тонкораспыленной воды внутрь пламени, если размеры очага горения превышают (1–2) м. В основном это обусловлено уносом мелких капель водного аэрозоля конвективными потоками. К этому можно ещё добавить, что для мелких капель воды существенное значение имеет эффект плёночного кипения.

Относительно новой формой применения воды является использование перегретой воды (используется также термин «Температурно-активированная вода») [23-24]. В настоящее время ведутся исследования в этом направлении. Однако можно отметить, что во многом этому средству пожаротушения присущи такие же недостатки как и мелкораспыленной воде [22].

Однако вода не лишена некоторых отрицательных свойств, которые затрудняют её использование для целей пожаротушения. Высокая электропроводность воды и особенно водных растворов электролитов ограничивает её применение при тушении электроустановок, находящихся под напряжением. Относительно высокая температура замерзания воды усложняет использование воды при отрицательных температурах. Вода имеет плотность большую, чем плотность большинства горючих жидкостей, что затрудняет её использование для тушения таких жидкостей. Малая вязкость воды приводит к быстрому её стеканию с вертикальных и наклонных поверхностей. Высокое поверхностное натяжение ухудшает смачивающую способность воды. Последние два фактора существенно снижают коэффициент использования воды.

Кроме того, воду и водные растворы нельзя применять для тушения веществ, интенсивно реагирующих с ней (активных металлов, металлоорганических соединений, ряда карбидов и гидридов металлов, раскаленного угля и др.).

Еще одним из недостатков воды является ухудшение охлаждающего действия воды по отношению к твердым поверхностям, нагретым до температур более 165–170 С. При этих температурах между каплями воды и твердой поверхностью образуется паровая плёнка, которая затрудняет теплообмен. Феномен отрыва капли от нагретой поверхности получил название эффекта Лейденфроста. Причем этот недостаток воды как огнетушащего средства присущ компактным и особенно распыленным струям. Подробный анализ использования воды в пожарном деле приведен в работах [12, 25].

В целом можно заключить, что вода обладает уникальным комплексом свойств, которые делают её наиболее востребованным огнетушащим веществом. Однако ряд свойств воды снижает эффективность её использования. Необходимо отметить, что до настоящего времени в Украине нет стандарта, который устанавливает требования к водным огнетушащим веществам и методам их испытаний [4, 26].

Интегральным показателем, зависящим от ряда свойств огнетушащего вещества способов его подачи, является *коэффициент использования*. Под коэффициентом использования понимают отношение теоретически

рассчитанного количества ОВ, необходимого для тушения очага пожара к минимальному фактически израсходованному количеству ОВ [27]. До сих пор не существует общепринятых представлений о расчёте теоретически необходимого количества ОВ на тушение. Обычно считают, что при расчёте такого теоретически необходимого количества ОВ, отсутствуют потери за счёт стекания жидких веществ с вертикальных и наклонных твердых поверхностей. Также предполагается, что отсутствует унос капель жидкости конвективными потоками. Кроме того, считается, что жидкость подаётся строго равномерно по всей поверхности в минимально необходимом для тушения количестве. Вопрос о принципиальной невозможности в реальных условиях тушения избежать потерь жидкости за счёт отсутствия полного контакта жидкости с твёрдыми нагретыми поверхностями в большинстве случаев обходится.

В этом отношении можно отметить, что для определения возможности полного смачивания капельной жидкостью твёрдой поверхностью используется критерий Вебера [25, 27]:

$$We = \rho \cdot V^2 \cdot d / \sigma, \quad (1.1)$$

где ρ – плотность жидкости, V – скорость полёта капли, d – диаметр капли, σ – поверхностное натяжение жидкости. При условии $We > 80$ капля смачивает твёрдую поверхность, при $We < 80$ капля отскакивает от поверхности. Однако строго применимость критерия Вебера показана только на гладких металлических поверхностях. Распространение этого критерия на горячие пористые тела до сих пор не обосновано. Качественно вопрос об условиях контакта жидкостей с нагретыми поверхностями может быть решён на основании учёта эффекта Лейденфроста. В целом можно заключить, что необходимые для количественного расчёта теоретические количества ОВ, по вышеуказанным причинам, в настоящее время получить не возможно.

Кроме того, коэффициент использования во многом зависит от способа подачи ОВ, характера пожара и квалификации персонала. При тушении твердых горючих материалов коэффициент использования воды обычно варьирует от 0,01 до 0,1 (для компактных струй) и от 0,2 до 0,5 (для тонкораспыленных струй) [12, 28-31].

1.2.2. Водные растворы. Одним из путей совершенствования жидкофазных огнетушащих средств является использование водных растворов различных веществ. Использование водных растворов позволяет сохранить основные положительные свойства воды и улучшить ряд её характеристик как огнетушащего средства. Эти свойства водных растворов были известны с древних времён. Так, есть свидетельства, что ещё в четвёртом веке до нашей эры для тушения пожаров применялись растворы уксусной кислоты. Несколько позже для этих целей стали применяться растворы квасцов. В 1815 году в России Власовым С.П. было предложено для целей пожаротушения использовать многокомпонентные водные

системы, содержащие воду, поташ, квасцы, железный купорос и известь. В 1863 году Российским патентным ведомством Д. Ляпунову была выдана привилегия (патент) на «огнегасительный состав». Этот состав представлял собой раствор нашатыря, поваренной соли и поташа в воде [32].

Одним из существенных недостатков воды как огнетушащего средства является плохая смачивающая способность по отношению к гидрофобным материалам. Это приводит к ухудшению контакта воды с поверхностями твердых веществ и соответственно быстрому стеканию воды с них. Это свойство воды обусловлено высоким значением её коэффициента поверхностного натяжения. Связь коэффициента поверхностного натяжения жидкости со смачиванием и растеканием её по твердым поверхностям хорошо известна [33-34]. Известен также и путь улучшения растекания и смачивания водой твердых материалов – уменьшение коэффициента поверхностного натяжения. Для снижения величины поверхностного натяжения применяют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Вопрос применения ПАВ с целью повышения огнетушащей эффективности воды обобщен в работах [4, 12, 25, 33-35]. Влияние ПАВ на огнетушащие характеристики воды проявляется при небольших концентрациях. Это объясняется тем, что первые добавки ПАВ резко уменьшают поверхностное натяжение, в дальнейшем изменения поверхностного натяжения с ростом содержания ПАВ уменьшаются. Для большинства ПАВ при увеличении их концентраций свыше 2% поверхностное натяжение меняется незначительно.

В качестве ПАВ в пожарном деле используют растворы пенообразователей с концентрациями 0,2–2% (в некоторых случаях до 5 %). В таком случае говорят о применении *смачивателей*. Подбор смачивателей осуществляется эмпирически согласно методике, приведенной в [36]. За счёт снижения поверхностного натяжения растворы смачивателей лучше смачивают твердые горючие материалы и легче проникают в пористые материалы. Одновременно увеличивается скорость растекания воды. Вследствие этого материал охлаждается быстрее, несколько уменьшаются потери за счет стекания жидкости с твердой поверхности. Кроме этого применение смачивателей в большинстве случаев уменьшает вероятность повторного воспламенения. Тушить растворами смачивателей можно все материалы, которые тушат обычной водой. Ещё одной положительной стороной применения смачивателей является увеличение дисперсности капель распыляемой жидкости с уменьшением поверхностного натяжения воды.

Количественные оценки повышения эффективности использования добавок смачивателей к воде в целях пожаротушения существенно разнятся. Наиболее оптимистические оценки в большинстве случаев не находят независимых подтверждений. Так, заявленное в работе [37] повышение эффективности использования воды за счёт применения смачивателя «Sikl-eh» при тушении лесных пожаров в 5 раз в дальнейшем не нашло независимого подтверждения. Более объективными оценками повышения эффективности использования воды с добавками смачивателей можно

признать повышения коэффициента использования ОВ в 2–3 раза. Эти данные получены японскими исследователями при сравнительных испытаниях основных огнетушащих средств, используемых в Японии [38–39]. В работе [27] отмечается, что введение смачивателей повышает огнетушащую эффективность воды в 1,5–2 раза. В целом можно заключить, что применение смачивателей при тушении твердых горючих материалов повышает эффективность тушения. Однако коэффициент использования воды остаётся далёким от единицы – растворы смачивателей также легко стекают с вертикальных и наклонных поверхностей.

Для уменьшения потерь за счет стекания воды применяют добавки к воде различных *загустителей*. Загустители – это вещества, добавление которых к воде увеличивает вязкость растворов. Увеличение вязкости приводит к уменьшению скорости стекания растворов. В случае обработки нагретых поверхностей некоторые растворы загустителей образуют нетекучие плёнки. В качестве загустителей опробовано большое количество как органических, так и неорганических веществ. Из органических веществ распространение получили водорастворимые полимеры: полиакриловая кислота, полиакриламид, поливинилпирролидон, поливиниловый спирт, эфиры целлюлозы. Из неорганических загустителей используются растворы полисиликатов натрия и калия и коллоидные сорта глин (бентонит, каолин, атапульгит) [27].

Существенным при использовании загустителей является правильный выбор вязкости огнетушащего раствора. С одной стороны увеличение вязкости огнетушащих растворов способствует уменьшению потерь за счёт стекания, а с другой – растворы с большой вязкостью трудно падать в очаг горения и они медленно растекаются по обработанным поверхностям. Экспериментально установлено, что оптимальным интервалом, в котором должна изменяться вязкость огнетушащих растворов, является интервал $(2–5) \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ [33–35, 40]. В таких случаях огнетушащая эффективность воды возрастает в 1,5–2 раза. Недостатки при использовании загустителей также существенны – возрастает стоимость огнетушащего средства, необходимы изменения в средствах подачи ОВ. В тоже время, проблема стекания ОВ решается лишь частично – водные растворы с добавками загустителей всё равно стекают с вертикальных и наклонных поверхностей, хотя и медленнее.

Существенным прогрессом в области использования загустителей стала разработка *тиксотропных составов*. Под тиксотропией понимают способность структурированной коллоидной системы восстанавливать во времени свою структуру после её механического разрушения [41]. При восстановлении структуры такие системы теряют свою текучесть. Примерами структурированных коллоидных систем являются *гели*. В данной работе под понятием «гель» мы будем понимать коллоидную твердообразную систему, способную сохранять свою форму, обладающую упругостью и пластичностью. Важным свойством гелей является отсутствие у них текучести. Структурированные системы, образованные растворами высокомолекулярных веществ, принято называть студнями. В тоже время,

термин гель часто употребляют и по отношению к студням. Также необходимо отметить, что термин «гель» часто, в том числе и в пожарном деле, употребляют для обозначения растворов с большими вязкостями, не потерявшими полностью свойства текучести.

При разрушении некоторых гелей образуется жидкая среда, которая через некоторое время снова превращается в гель. С точки зрения коллоидной химии явление тиксотропии объясняется возможностью обратимого перехода – золь ↔ гель.

Далеко не для всех коллоидных систем возможен такой переход. Он возможен для, так называемых, коагуляционных структур, которые возникают за счет сил ван-дерваальсовского взаимодействия. Наоборот, для структур с конденсационно–кристаллизационным типом взаимодействия переход гель → золь является необратимым.

Примером тиксотропной системы может служить суспензия бентонитовой глины. При концентрациях дисперсной фазы больше 10% суспензия полностью утрачивает текучесть и приобретает упругие свойства. Такая система способна к обратимым деформациям при небольших нагрузках. Однако после интенсивного встряхивания (вибрации) она полностью разжижается. Через некоторое время, называемое тиксотропным периодом, становится вновь твердообразной. Тиксотропными свойствами обладают также водные растворы некоторых полимеров и ряд концентрированных эмульсий.

Для целей пожаротушения была предложена огнетушащая тиксотропная система под торговым названием «Firesorb» [42-43]. Основой его является органический абсорбент, который при добавлении воды набухает и образует вязкий гелеобразный раствор, обладающий тиксотропными свойствами. «Firesorb» поставляется в виде концентрата содержащего 28 % дисперсии полиакрилата акрилата натрия, 43 % воды, 23 % биоразлагаемого масла и 6 % ПАВ. Концентрат при добавлении воды в течение нескольких секунд поглощает до 100 частей её. При этом происходит фазовая инверсия первоначальной эмульсии «вода в масле» в прямую эмульсию «масло в воде». При этом образуется раствор с большой вязкостью (для 1,5% раствора – $2 \cdot 10^4$ МПа/с). При течении по трубопроводу вязкость такого раствора резко уменьшается, а при попадании на твердую поверхность быстро восстанавливается. Причём толщина слоя геля на защищаемой поверхности может достигать несколько миллиметров.

Для концентрата «Firesorb» приводятся такие характеристики: плотность 1100 кг/м^3 , pH – 6,7, температура замерзания -30°C . Для 1 % раствора «Firesorb» в воде приводятся такие физико-химические характеристики: температура замерзания -4°C , смачивающая способность 235 с, кинематическая вязкость $140 \text{ мм}^2/\text{с}$, поверхностное натяжение $33,4 \text{ мН/м}$.

Авторы разработки декларируют двухкратное снижение времени тушения таким составом по сравнению с водой. Также отмечается, что охлаждающее действие «Firesorb» в 15 раз выше, чем у воды. Высокие

огнетушащие свойства «Firesorb», по-видимому, обусловлены существенным уменьшением потерь ОВ за счёт стекания с вертикальных и наклонных поверхностей. «Firesorb» дал положительные результаты при создании заградительных полос при тушении лесных пожаров, при тушении резиново-технических изделий и древесины. Его предлагается использовать для охлаждения строительных конструкций и технологического оборудования. Также предложено применять «Firesorb» для создания временных теплозащитных покрытий.

Недостатком этого огнетушащего состава является использование органических компонентов. После испарения всей воды оставшаяся органическая часть состава может гореть. Кроме того, с помощью состава «Firesorb» невозможно осуществлять пролив. Специфика реологических свойств предложенного огнетушащего средства затрудняет его подачу в очаг пожара. Также необходимо отметить высокую стоимость концентрата «Firesorb».

Несколько удешевить тиксотропную композицию позволило введение в неё неорганических компонентов. Так разработчиками тиксотропной композиции [44] в её состав введена синтетическая глина (до 20%). Помимо удешевления предложенный состав имеет меньшую горючесть после испарения из неё воды.

Близкий к рассмотренному выше эффекту проявляют огнетушащие составы, в которых используются **быстротвердеющие пены** и **вспучивающиеся составы** [45]. Быстротвердеющая пена представляет собой воздушно-механическую пену низкой кратности, в состав которой введён карбамидоформальдегидный полимер. Для отверждения полимера в процессе смешивания исходных компонентов добавляется отвердитель – серная кислота. После этого в течение 2-3 с образованную жидкую композицию вспенивают и подают на защищаемую поверхность. Через 5–10 с после добавления кислоты происходит отверждение пены.

Твердые пены проявляют хороший изолирующий и теплозащитный эффект (низкая теплопроводность). Они применяются для огнезащиты, как во время тушения пожара (оперативная огнезащита), так и при нанесении их заблаговременно. Под действием теплового излучения твердые пены разрушаются только после полного испарения из них влаги и последующего воспламенения. Установлено, что время огнезащитного действия таких пен в основном определяется временем испарения из них влаги. Распространения такие огнетушащие пены не нашли из-за сложности в технологии их получения. Имеются существенные трудности при подаче пены. Кроме того, такие пенообразующие составы содержат токсичные компоненты.

Еще одним способом повышения огнетушащей эффективности воды является **добавление** к ней **неорганических соединений** [4, 8, 12, 25, 46]. Растворы неорганических соединений могут оказывать комплексное действие. Во-первых, они могут выступать в качестве **антипиренов**, которые пропитывают горючий материал и затрудняют его горение. Во-вторых, водные растворы некоторых неорганических веществ могут **ингибировать**

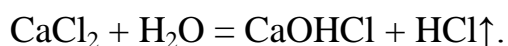
пламенную фазу горения (ингибирующее действие тонкораспыленных водных растворов солей примерно на порядок выше, чем у чистой воды) [47]. В-третьих, водные растворы после испарения из них воды часто образуют на горящих поверхностях твёрдые плёнки, которые обладают изолирующими и теплозащитными свойствами. Ещё одним эффектом применения огнетушащих водных растворов неорганических веществ является понижение температуры замерзания водных растворов по сравнению с температурой замерзания воды.

Существует обширная литература, в которой представлены результаты исследований огнетушащих свойств водных растворов неорганических веществ [4, 12, 25, 48-51]. В этих работах рассматриваются разные аспекты пожаротушения водными растворами неорганических веществ. Так отмечается, что при тушении целлюлозосодержащих горючих материалов (древесина, ДСП, ДВП) хорошо зарекомендовали себя водные растворы антипиренов: хлоридов аммония, натрия, калия, магния и кальция; гидрофосфатов аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$); сульфатов аммония; фосфорной кислоты; ряда боратов и других веществ. Особенно высокие огнетушащие и огнезащитные свойства проявляют системы, содержащие соединения азота и фосфора. Общеизвестным объяснением этого факта является наличие для таких систем синергического эффекта [52-53]. Так введение в воду фосфата аммония приводит к повышению огнетушащей способности воды в 2,06 раза для подавления пламенного горения (K_1) и в 3 раза для полного подавления горения (K_2). Высокоэффективной добавкой к воде также является хлорид магния. Для него значения коэффициентов повышения огнетушащей эффективности составляют соответственно $K_1 = 2,13$ и $K_2 = 3,1$. Считается, что для этих веществ основной вклад в повышение огнетушащих свойств воды вносит изменение механизма термодеструкции целлюлозных материалов.

Меньшее влияние на огнетушащие характеристики воды оказывают вещества, не влияющие на механизм термодеструкции древесины (хлорид натрия, бромид аммония, мочевины). Считается, что их позитивное действие обусловлено ингибированием пламенной фазы горения или образованием на поверхности ТГМ изолирующей плёнки.

Существует несколько теорий, описывающих влияние растворов солей на горение древесных материалов [54]. Считается, что наиболее существенно повышают огнетушащую способность водных растворов те вещества, которые изменяют механизм термодеструкции ТГМ в направлении уменьшения выделения летучих горючих веществ. Кроме того, вклад в огнезащитное действие могут оказывать процессы газовыделения. Выделяющиеся при нагревании водных растворов неорганических соединений газы оказывают разбавляющее ($\text{H}_2\text{O}_{(г)}$, CO_2), или ингибирующее действие (HCl , NH_3) (аммиак при малых концентрациях проявляет ингибирующее действие на процесс горения в газовой фазе) [2]:





Одной из составляющих огнетушащего и огнезащитного действия растворов неорганических веществ является поглощение тепла при термическом разложении этих веществ. Однако существенный вклад эта составляющая может иметь при относительно невысоких температурах разложения. Это объясняется тем, что на поверхности большинства твёрдых горючих материалов температура не превышает 700–800°C.

Некоторые водные растворы неорганических веществ при интенсивном тепловом воздействии образуют на поверхности твердых горючих материалов пленки, обладающие изолирующим и теплозащитным действием. Высокие теплозащитные свойства проявляют вещества, которые при тепловом воздействии образуют вспученные покрытия. Такие свойства проявляют гидрофосфаты аммония и некоторые соли, образующие кристаллогидраты с большим количеством кристаллизационной воды (соли алюминия, магния, кальция и трехвалентного железа).

Как ранее отмечалось, одним из недостатков воды является существенное уменьшение её охлаждающего действия при обработке поверхностей, нагретых до температур выше 165–170 °С (эффект Лейденфроста). Уменьшить влияние этого эффекта позволяет применение водных растворов солей. Как известно, равновесное давление паров воды над растворами нелетучих веществ меньше, чем над чистой водой. Кроме того, скорость испарения воды с поверхности растворов неорганических веществ меньше, чем с поверхности чистой воды. Поэтому при попадании водных растворов неорганических веществ на нагретую поверхность ослабляется эффект образования паровой прослойки между жидкостью и нагретой поверхностью. Это приводит к увеличению интенсивности теплоотвода от нагретой поверхности. Исследование теплоотвода от нагретых поверхностей при использовании водных растворов хлорида натрия было проведено в работе [55]. В ней установлено существенное увеличение охлаждающего действия растворов хлорида натрия по сравнению с аналогичным эффектом для воды. Причём, с увеличением концентрации NaCl происходит не только увеличение теплоотвода, но и температура минимума теплоотвода сдвигается в область высоких температур. Использование концентрированных растворов солей позволяет повысить теплоотвод в области между первым и вторым кризисами кипения практически на один порядок.

В целях пожаротушения предложено использовать *суспензии* некоторых веществ в воде: оксиды бора, карбонаты кальция и магния, оксиды и гидроксиды металлов [1, 56]. В работе [57] отмечается 40% повышение эффективности пожаротушения при использовании коллоидных добавок к воде. Однако, практического применения огнетушащие

композиции на основе суспензий не нашли из-за низкой стойкости таких систем и трудностей связанных с их подачей.

Для уменьшения гидравлического сопротивления при подаче воды для тушения пожаров предложено использовать *гидродинамически активные* полимерные композиции («скользящая вода») [4, 12, 25]. Такие композиции снижают вязкость воды при больших скоростях потока жидкости. Считается, что молекулы некоторых водорастворимых полимеров при движении воды ориентируются преимущественно вдоль потока жидкости (эффект Томаса) и снижают интенсивность турбулентных пульсаций, что приводит к уменьшению гидравлического сопротивления.

Одним из недостатков воды, затрудняющих её применение при отрицательных температурах, является относительно высокая температура замерзания. Для понижения температуры замерзания воды используются специальные добавки – *антифризы*. В качестве антифризов используют как неорганические, так и органические вещества. Среди неорганических веществ наиболее эффективно использование солей, в состав которых входят двух и трехзарядные ионы (K_2CO_3 , $MgCl_2$, $CaCl_2$, $AlCl_3$). В качестве органических антифризов чаще всего используют двух и трехатомные спирты или их производные. Преимущество в качестве антифризов имеют неорганические добавки, которые кроме функции понижения температуры замерзания воды одновременно повышают её огнетушащую эффективность.

Из других функциональных добавок к воде как огнетушащему веществу необходимо отметить использование *ингибиторов коррозии*. Особая необходимость в их применении возникает при применении водных растворов солей и кислот. Выбор ингибиторов коррозии определяется характером используемых материалов и условиями их применения.

1.2.3. Композиции различных добавок к воде. Наибольшие возможности улучшения огнетушащих характеристик воды даёт применение *композиций различных добавок*. Разные добавки вносят свой специфический вклад в изменение физико-химических характеристик воды, которые могут повысить её огнетушащий эффект. Поэтому можно согласиться с мнением авторов работы [58]: «Разработка комбинированных огнетушащих составов и средств их практического применения является одним из наиболее перспективных путей повышения эффективности средств пожаротушения».

Одной из разновидностей таких композиций являются огнетушащие составы, вспенивающиеся в очаге пожара. Они представляют собой стабилизированные эмульсии легколетучих жидкостей (галогенпроизводных углеводородов или пентана) в воде, содержащей пенообразователь [59-62]. При попадании в очаг горения за счёт быстрого испарения легколетучей жидкости (газообразующий процесс) образуется пена. Преимущество подобных составов перед обычной подачей пены заключается в существенном увеличении дальности подачи и увеличении их проникающей способности.

Существенно повышают огнетушащую эффективность воды одновременная добавка к ней смачивателей и загустителей. Такая комбинация добавок улучшает смачивающую и проникающую способность водных растворов (за счет добавки смачивателя) и уменьшает потери ОВ за счет стекания (влияние загустителя). Ещё большую эффективность пожаротушения проявляют составы, содержащие кроме смачивателя и загустителя, антипирены. Антипирены особенно эффективны при тушении материалов, склонных к тлению. Их присутствие в огнетушащей композиции оказывает существенное влияние на повторное воспламенение, что особенно актуально при тушении крупных пожаров.

Кроме добавок, влияющих на процесс тушения, в сложные композиции ОВ возможно введение различных функциональных составляющих: ингибиторов коррозии, антифризов, гидродинамически активных веществ. Обычно в таких сложных композициях используют вещества, которые выполняют несколько функций. Например, фосфаты аммония могут выполнять одновременно роль антипирена, ингибитора коррозии, антифриза и вещества образующего при нагревании огнезащитную плёнку. Вопросы использования комбинированных огнетушащих составов частично обобщены в работах [1, 2, 4, 12, 25]. Кроме того, ряд обобщающих материалов представлен в работах [35, 63-65].

В цикле работ белорусских исследователей представлены результаты исследований многокомпонентных жидкостных химических составов, содержащих в своём составе как растворимые в воде вещества, так и мелкодисперсные твёрдые добавки [66-69]. Для предложенных жидкостных химических составов установлено увеличение показателя огнетушащей способности по сравнению с водой в 2-3 раза. Особенно отмечается преимущество таких составов при тушении тлеющих материалов.

В целом можно заключить, что добавки к воде различных веществ позволяют значительно повысить её огнетушащую способность. Численно этот эффект может достигать значения 4–5. В тоже время такой недостаток воды как её потери за счет стекания с наклонных и вертикальных поверхностей в полной мере не удаётся устранить введением различных добавок. Помимо того, что стекание воды приводит к уменьшению её коэффициента использования, оно приводит к большому ущербу от залива нижних этажей. Это особенно актуально при тушении пожаров в жилом секторе и административных зданиях. Часто в таких случаях ущерб от залива превышает сам ущерб от пламени.

Ещё одним из недостатков воды и водных растворов является незначительное огнезащитное действие таких составов. После испарения воды из растворов на обработанной поверхности образуются лишь тонкая плёнка веществ растворенных в воде. Это приводит к тому, что потушенные водными составами поверхности склонны к быстрому повторному воспламенению.

Косвенным подтверждением относительно невысокой эффективности существующих водных огнетушащих средств является сравнительно

невысокое распространение водных огнетушителей. Одновременно признаётся перспективным направлением работ разработка зарядов для водных огнетушителей и установок водяного пожаротушения [70] и совершенствование технологий подачи воды [71-72].

1.2.4. Органические жидкости. Из других жидкофазных огнетушащих веществ можно отметить некоторые галогенпроизводные углеводородов. Ряд из них (тетрахлорметан, бромэтан, дибромэтан) представляют только исторический интерес. Часть из них (низкокипящие жидкие хладоны), из-за высокого озоноразрушающего действия, в основном, выведены из практики пожаротушения. В настоящее время в практике пожаротушения используется ряд жидких озонобезопасных (альтернативных) хладонов. Такие жидкие хладоны представляют собой легкоиспаряющиеся жидкости, их обычно относят к газофазным огнетушащим средствам.

Из других жидких огнетушащих систем на основе органических веществ можно отметить водные *эмульсии* высококипящих масел и сами высококипящие *масла* [1, 73]. Так для тушения щелочноземельных металлов предложено использовать высококипящие масла (трансформаторное, компрессорное или подсолнечное). Масло подают до полного смачивания всей поверхности металла. Масло охлаждает поверхность металла, и горение самого металла прекращается. Для тушения загоревшегося масла затем используют порошковые средства тушения.

Водные эмульсии легколетучих веществ также предложены для использования в целях пожаротушения [35, 74-76]. Легкокипящие жидкости, образующие дисперсную фазу эмульсии, способствуют более тонкому дроблению водной фазы за счёт её «взрывного» вскипания. В случае если в качестве легкокипящей жидкости используются хладоны, они оказывают дополнительный ингибирующий эффект на процесс горения.

Для тушения металлов предложено применять органические *эфиры* борной, кремниевой и фосфорной кислот [2]. Механизм их тушения заключается в следующем. При контакте жидкого эфира с поверхностью горящего металла эфир загорается. За счёт испарения и термодеструкции эфир охлаждает поверхность металла. Одновременно на поверхности металла образуется твердая изолирующая пленка. Эта плёнка предотвращает дальнейшее горение металла.

1.3. Водопенные средства пожаротушения

Промежуточными между жидкофазными и газофазными огнетушащими средствами являются водопенные составы. По условиям их хранения они представляют жидкофазные составы (вода с добавками пенообразователя), по условиям применения они являются двухфазными системами. *Пена* – высококонцентрированная дисперсная система, состоящая из газообразной дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды [6, 11, 77]. Для пен характерна ячеисто-плёночная структура, в которой

заполненные газом ячейки разделены тонкими жидкими плёнками. Пены являются лиофобными дисперсными системами, они термодинамически неустойчивы. К разрушению пен приводят три основных процесса: утоньшение плёнок, диффузионный перенос газа из малых ячеек в более крупные, стекание дисперсионной среды под действием силы тяжести. Необходимым условием образования пен является наличие в воде поверхностноактивных веществ (ПАВ). Они уменьшают энергию, необходимую для образования новых поверхностей раздела, и частично увеличивают устойчивость образующихся плёнок. В зависимости от типа используемого ПАВ различают катионные, анионные и неионные пенообразователи. В настоящее время преимущественно используются анионные пенообразователи. Для увеличения устойчивости пен в состав пенообразователя вводят стабилизаторы пены. Стойкие пены характеризуются большей огнетушащей способностью.

Различают пены низкой, средней и высокой кратности. Пены низкой и средней кратности используют при тушении твёрдых и жидких горючих материалов путём подачи их на горящие поверхности (поверхностным способом). Пены средней и высокой кратности иногда используют для тушения объёмным способом.

Пенообразователи согласно ДСТУ 3789-98 разделяют на пенообразователи общего и специального назначения [35]. Данные по пенообразователям и использованию пен в целях пожаротушения обобщены в работах [6, 11].

Доминирующим механизмом огнетушащего действия пен является *изоляция* горючих паров и газов от зоны горения. При этом существенно замедляется скорость поступления продуктов термодеструкции (в случае горения ТГМ) и паров жидкости (в случае горения жидкостей) в зону горения. Кроме того пены экранируют горящие поверхности от внешнего теплового потока, что замедляет прогрев поверхностных слоёв горючих веществ. Охлаждающее и разбавляющее действие пен является дополнительным фактором тушения.

Недостатком пен является их невысокая стойкость по отношению к действию от нагревания защищаемых поверхностей и теплового излучения от пламени смежных участков пожара. Коэффициент использования пен является высоким в случае тушения горизонтальных участков твердой поверхности. При тушении вертикальных и наклонных поверхностей потери пены за счёт стекания велики. Так пена, предложенная для тушения пожаров класса А, дает экономию воды всего 25 % [78]. В основном пены применяются при тушении горючих жидкостей. Предложена новая технология тушения пожаров с помощью «компрессионной» пены, которую одинаково успешно можно применять для тушения как горючих жидкостей, так и ТГМ [79]. Из общего числа пожаров пены применяются в ~7% случаев.

Ещё одним недостатком пен является отсутствие огнезащитного действия после разрушения и испарения поданной на тушение пены. Существуют также проблемы с подачей пены на большие расстояния.

Частично последняя проблема может быть решена при использовании составов вспенивающихся в очаге пожара [59, 80]. Для пен также остаются ограничения при тушении электрооборудования, находящегося под напряжением, и веществ, активно реагирующих с водой.

В целом можно заключить, что при тушении ТГМ пены не обладают существенными преимуществами перед использованием воды и водных растворов.

1.4. Особенности газофазных огнетушащих средств

Преимущество газофазных ОВ перед другими средствами пожаротушения заключается в том, что они в большинстве случаев не вызывают существенного ущерба от их применения. Поэтому их применяют при тушении и пожарной защите библиотек, музеев, выставок, вычислительных центров и складских помещений.

Газовые огнетушащие вещества по механизму огнетушащего действия разделяют на инертные *разбавители* и *ингибиторы горения* [1, 4, 9, 81]. Доминирующим огнетушащим действием первых является разбавляющее действие, вторых – ингибирующее действие.

Сильное ингибирующее действие на процессы пламенного горения оказывают хладоны. Хладоны представляют собой насыщенные галогенпроизводные углеводородов. Наибольшее ингибирующее действие проявляют хладоны, содержащие в своём составе атомы брома или йода. Подавление процесса горения хладонами основано на взаимодействии атома (радикала) брома или йода с атомами (радикалами) водорода [82]. Последние являются частицами, участвующими в многостадийном цепном процессе окисления многих веществ. В результате реакции между двумя радикалами происходит обрыв цепной реакции окисления горючего вещества.

В настоящее время хлор- и бром-содержащие хладоны выводятся из обращения из-за их высокого озоноразрушающего действия. Вместо них предложены, так называемые, «альтернативные или озонобезопасные» хладоны (фторсодержащие). Однако по своему ингибирующему действию большинство из них существенно уступают традиционным хладонам. Нормативные объёмные огнетушащие концентрации альтернативных хладонов для тушения горючих жидкостей находятся в пределах 5-11%. По этому показателю они в несколько раз уступают традиционным хладонам и в тоже время в 3–4 раза превосходят инертные разбавители.

Часть альтернативных хладонов подпадают под ограничения Киотского протокола, как вещества, имеющие высокий потенциал глобального потепления. Кроме того, альтернативные хладоны и продукты их разложения в пламени (преимущественно COF_2 , HF) являются токсичными веществами [83]. Ещё одним недостатком хладонов является их высокая стоимость и большое время существования их в атмосфере. Последнего недостатка лишён фторокетон С–6 (Novac 1230) [84-85]. Он

разлагается в атмосфере земли в течение 5 суток. Огнетушащая концентрация для углеводородных топлив фторокетона С-6 составляет 3,4%.

Большинства недостатков фреонов, связанных с их негативным воздействием на окружающую среду, лишены газовые инертные разбавители. Из инертных разбавителей наибольшее распространение получил углекислый газ (CO_2). Кроме того, используются азот, аргон, гексафторид серы (элегаз – SF_6) или смеси разных газов. Среди последних можно отметить состав INERGEN (52% азота, 40% аргона и 8% углекислого газа). С помощью этого огнетушащего состава возможно достижение огнетушащей концентрации без существенного влияния на возможность человека дышать в такой атмосфере.

Для газообразных инертных разбавителей огнетушащие концентрации обычно составляют 25–40%, что заметно превышает соответствующие значения для хладонов. Элегаз занимает промежуточное положение по огнетушащим свойствам между хладонами и инертными разбавителями. Его нормативные объёмные огнетушащие концентрации варьируются в пределах 7–15%.

Охлаждающее действие газофазных огнетушащих веществ на 2-3 порядка уступает жидкофазным огнетушащим веществам. Это делает их малоэффективными при тушении веществ, способных аккумулировать большие количества тепла. Кроме того, газы непригодны при тушении материалов, склонных к тлению. Поэтому для тушения ТГМ они могут эффективно использоваться только на начальном этапе горения, когда в процессе горения, вещества не успели образовать углеродсодержащий остаток.

Из газофазных огнетушащих веществ наибольшим охлаждающим действием обладает углекислый газ. Он подаётся из баллонов, в которых хранится под высоким давлением. При выходе CO_2 из баллона он быстро расширяется. Это приводит к его сильному охлаждению вплоть до образования твердой углекислоты, которая способна отбирать от поверхности ТГМ большое количество тепла. Однако и углекислый газ существенно уступает по охлаждающему действию воде и водным растворам. Кроме того, углекислый газ при использовании его для тушения чувствительной электронной аппаратуры может вызывать «холодный шок», который приводит к выводу из строя такого оборудования.

Эффективно использовать газофазные огнетушащие вещества возможно в помещениях с незначительным газообменом. В последнем случае при увеличении концентрации газообразного огнетушащего вещества выше некоторого предела прекращается пламенное горение ТГМ. Если в дальнейшем удастся предотвратить увеличение концентрации кислорода, то возможно за счёт естественного охлаждения материалов добиться полного прекращения горения. Ещё одним общим недостатком газофазных ОВ является отсутствие изолирующего действия твердых поверхностей. Более подробный анализ преимуществ и недостатков газофазных огнетушащих веществ приведён в [4, 9, 25, 71, 72]. Использование газовых составов для

тушения развитых пожаров в подавляющем большинстве случаев нецелесообразно.

Анализ свойств газофазных огнетушащих веществ позволяет заключить, что в большинстве случаев они не пригодны для тушения развитых пожаров, в которых основными горючими веществами являются ТГМ.

1.5. Твёрдофазные огнетушащие составы

Порошковые огнетушащие средства относятся к *твёрдофазным огнетушащим составам*. Они представляют собой смесь мелкодисперсных твёрдых веществ. Обычно они состоят из нескольких компонентов, одни из которых проявляют огнетушащее действие, другие придают им необходимые эксплуатационные свойства. Из последних компонентов применяют вещества, препятствующие слеживанию, поглощению влаги и повышающие текучесть порошков. Различают огнетушащие порошки общего и специального назначения. *Порошки общего назначения* предназначаются для тушения пожаров классов А, В, С и Е. *Порошки специального назначения* предназначаются для тушения металлов и металлоорганических соединений (пожаров класса D), а также подкласса А1.

Доминирующим огнетушащим эффектом порошков общего назначения является *ингибирующее действие*. Большинство исследователей признают вклад двух ингибирующих эффектов. *Гомогенное ингибирование* – торможение цепной реакции горения в результате взаимодействия радикалов, участвующих в процессе превращения горючих веществ в продукты горения, с веществами, образующимися при испарении, сублимации или разложении твёрдых веществ составляющих основу огнетушащего порошка. *Гетерогенное ингибирование* – торможение цепной реакции горения за счёт адсорбции и дезактивации соответствующих радикалов на твёрдой поверхности порошка. Возможно, что в низкотемпературных зонах пламени доминирует гетерогенное ингибирование, а в высокотемпературных – гомогенное [4, 25]. Однако, необходимо отметить, что единого мнения по вопросу механизма огнетушащего действия порошковых средств пожаротушения нет [86]. Некоторые исследователи считают, что доминирующими огнетушащими эффектами порошков являются охлаждающий и изолирующий (для ТГМ) [87-88]. В пользу преимущественного влияния химического торможения реакции окисления аэрозолями говорит факт существенного влияния на ингибирующие свойства порошков их химической природы. Авторами работы [89] установлено существование двух типов порошков по влиянию на скорость реакции горения. Первая группа – термические ингибиторы (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2SO_4 др.) действуют лишь как инертные материалы, которые влияют в основном на температуру системы. Такие порошки проявляют свои огнетушащие свойства только при высоких концентрациях. Вторая группа – химические ингибиторы (соли, оксиды, гидроксиды щелочных металлов) тормозят

реакции окисления за счёт дезактивации радикалов, являющихся промежуточными частицами в газофазных реакциях. Они проявляют свои ингибирующие действия при значительно меньших концентрациях, чем порошки первой группы.

Огнетушащие порошки хорошо зарекомендовали себя при тушении газов и жидкостей. В этих случаях обычно бывает достаточно подавить фазу пламенного горения. Для этого достаточно в области пространства, где концентрация горючих газов (паров) в зоне горения превышает нижний концентрационный предел распространения пламени создать достаточную концентрацию огнетушащего порошка.

Огнетушащие порошки общего назначения средства проявляют также существенное охлаждающее действие и изолирующее действие на поверхностях ТГМ, что позволяет их использовать для тушения пожаров класса А [90]. При попадании частиц порошка на разогретую поверхность часть из них быстро нагревается и плавится. После чего расплав смачивает горящую поверхность. Дальнейшее нагревание расплава может сопровождаться эндотермическими химическими реакциями. Так, наиболее распространённые компоненты порошковых огнетушащих веществ – фосфаты аммония разлагаются в несколько стадий. С увеличением температуры увеличивается степень полимеризации фосфатов. После потери 73 % исходной массы образуются вязкие стеклообразные пленки, которые проявляют высокое изолирующее действие [91-92]. Порошки производимые на Украине и в России, предназначенные для тушения пожаров класса А, обычно содержат дешёвый аммофос. Аналогичные порошки, производимые в странах ЕЭС, содержат более дорогой, но чуть более эффективный моноаммоний фосфат [93].

Одно из преимуществ порошков перед жидкофазными огнетушащими средствами отсутствие явления Лейденфроста. Это позволяет увеличить их охлаждающее действие. Одновременно с этим преимуществом у твёрдофазных огнетушащих веществ имеется и недостаток – при относительно низких температурах обрабатываемой поверхности кратковременный контакт частиц порошка с поверхностью не приводит к их плавлению. Частицы не прилипают к поверхности и соответственно не проявляют своих охлаждающих свойств по отношению к твёрдым поверхностям.

Вопрос об охлаждающих способностях порошковых средств пожаротушения рассмотрен в литературе недостаточно. Так авторы работы [94] отмечают только два вещества с большими, чем у воды охлаждающими действием: формиат аммония и кристаллогидрат сульфата алюминия. Однако удельное теплопоглощение рассчитано авторами теоретически, то есть без учёта коэффициента их использования в реальных условиях тушения пожара.

Для надёжного тушения ТГМ недостаточно подавить пламенное горение. После его подавления может возникнуть повторное воспламенение, так как часто остаются другие источники воспламенения: очаги тления и гетерогенного горения. Поэтому для полного надёжного прекращения

горения необходимо охладить ТГМ до температуры, при которой прекращается процесс пиролиза с выделением горючих продуктов разложения. Одновременно с этим решается задача подавления очагов тления и гетерогенного горения.

При тушении некоторых ТГМ огнетушащие порошки проявляют ещё одну разновидность воздействия на процесс горения – они меняют механизм термодеструкции горючего материала в направлении образования негорючих газообразных продуктов пиролиза (CO_2 , H_2O). При этом даже при температурах выше температуры самовоспламенения исходного ТГМ процесс горения оказывается невозможным. В таких случаях для прекращения процесса горения достаточно меньшее понижение температуры горючего материала. Во многом благодаря такому эффекту азотсодержащие и фосфорсодержащие огнетушащие порошки оказываются эффективными при тушении целлюлозосодержащих материалов.

К недостаткам порошковых огнетушащих средств относят [71-72, 95]

значительную слеживаемость порошков;

высокие требования к герметичности ёмкостей для хранения порошков;

необходимость высокой квалификации персонала;

малая дальность полёта порошковой струи;

большое время выпуска огнетушащего состава;

большие потери ОВ при наличии сильных конвективных потоков;

незначительная проникающая способность;

невысокая эффективность при тушении комбинированных пожаров.

Одновременно отмечается высокая универсальность порошковых огнетушащих средств и их высокая эффективность при использовании на начальных этапах развития пожара.

В целом можно заключить, что порошки при тушении ТГМ имеют в 4-5 раз большую огнетушащую способность по сравнению с водой. Из-за высокой стоимости порошков их практическое использование при тушении пожаров невелико (~1%).

1.6. Аэрозольные огнетушащие составы

Относительно новыми огнетушащими средствами являются аэрозолеобразующие огнетушащие составы (АОС). Они представляют собой твёрдофазные композиции восстановителя, окислителя и функциональных добавок, способные в случае инициирования сгорать без доступа воздуха. При сгорании они образуют огнетушащий аэрозоль, состоящий из газообразных (CO_2 , N_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$) и твёрдофазных продуктов сгорания (KCl , NaCl , оксиды и гидроксиды металлов). Продукты сгорания оказывают ингибирующее (в большей степени) и разбавляющее (в меньшей степени) действие. Действие огнетушащих аэрозолей, образовавшихся при работе генераторов аэрозолей, сходно с действием аэрозолей, образующихся при подаче порошковых составов, однако первые имеют ряд преимуществ [4, 25, 81]. Частицы таких аэрозолей в 10-100 раз меньше по размеру, по сравнению

с порошковыми аэрозолями, что повышает эффективную поверхность твёрдой фазы. Это в свою очередь повышает проникающую способность частиц такого аэрозоля. Аэрозольное облако за счёт уменьшения скорости оседания частиц более стабильно по сравнению с порошковым. Образующиеся частицы твёрдой фазы аэрозоля имеют «свежую» поверхность и проявляют из-за этого большую активность при адсорбции активных радикалов, участвующих в реакциях горения. При работе некоторых генераторов аэрозолей снижается концентрация кислорода в воздухе (на 1-4%) за счёт дожигания компонентов твёрдотопливных композиций после выхода из насадки. Кроме того, огнетушащее действие АОС повышается за счёт промотирования эндотермических процессов, протекающих в пламени [96]. В целом огнетушащая способность АОС при объёмном способе тушения в 5-8 раз выше, чем у хладонов и огнетушащих порошков.

Для АОС характерен близкий к нулю коэффициент озоноразрушающего действия. По токсичности огнетушащие АОС относятся к малоопасным и умеренноопасным. Наибольшую опасность они проявляют при попадании в организм человека через органы дыхания. Установки, использующие аэрозольные огнетушащие составы, удобны в эксплуатации. Они имеют высокую надёжность и большой гарантийный срок эксплуатации (10 и более лет). Генераторы аэрозолей и составы для них технологичны в производстве, удобны в перевозке и монтаже.

Недостатками генераторов огнетушащих аэрозолей является наличие высокотемпературной зоны на выходе из них, снижение видимости в области их действия, а также опасность для персонала, работающего без средств защиты. Эффективное использование таких средств пожаротушения возможно на начальном этапе развития пожара в помещениях с высокой степенью герметичности. Огнетушащие аэрозоли проявляют лишь незначительное охлаждающее действие на ТГМ и неэффективны при тушении тлеющих материалов. Экспериментально установлено, что АОС уверенно тушат очаги пожаров класса А1 при времени разгорания до 2 минут. В случае если горение продолжалось более 5 минут и горение проникло вглубь материала такие составы оказываются неэффективными [97].

Минимальные огнетушащие концентрации аэрозоля для некоторых образцов генераторов составляют $\sim 20 \text{ г/м}^3$ (полигонные испытания и метод «цилиндра») и 6 г/м^3 (метод «камеры») [98].

Аналізу различных аспектов применения АОС посвящены работы [4, 25, 81, 99-102].

Генераторы огнетушащего аэрозоля постоянно совершенствуются. Так за счёт подбора АОС и применения охлаждающих насадок удалось снизить температуру на выходе из ГОА до температур ниже 200°C . Однако основным недостатком генераторов огнетушащих аэрозолей – низкая эффективность при тушении комбинированных развитых пожаров, далёк от устранения.

1.7. Нетрадиционные средства и способы пожаротушения. Комбинированные методы пожаротушения

К нетрадиционным средствам пожаротушения относят такие средства которые не нашли широкого распространения в практике пожаротушения. Под комбинированными способами пожаротушения понимают использование различных огнетушащих композиций, которые хранятся и подаются раздельно. Причем, подача может осуществляться как разными техническими устройствами, так и одним устройством (например, многофорсуночным), но при этом не происходит предварительное смешивание компонентов огнетушащих составов. При таком подходе использование сложных композиции различных веществ, которые хранятся и подаются в заранее перемешанном виде (например, водные растворы различных веществ, содержащие в своём составе в диспергированном виде твёрдые вещества) не относится к комбинированным методам пожаротушения.

Согласно классификации, данной в работе [102], к нетрадиционным и комбинированным способам пожаротушения относят:

- использование сочетания последовательной подачи порошка и воды;
- применение комбинированных газовых составов;
- использование для тушения прямоточных теплообменников;
- применение различного вида импульсных установок пожаротушения [100];
- использование независимых источников азота и генераторов инертных газов;
- применение для целей пожаротушения пара;
- сочетание подачи масла и порошка для тушения щелочных металлов;
- пароаэрозольное пожаротушение.

Авторы монографии [6] под комбинированными огнетушащими составами понимают такие средства пожаротушения, которые сочетают в себе свойства различных классов огнетушащих веществ. По их мнению, при использовании таких составов огнетушащая способность одного компонента состава дополняется огнетушащей способностью другого. Кроме того, при этом улучшаются условия доставки огнетушащего состава в нужное место.

В работе [103] приведены сравнительные характеристики различных комбинаций огнетушащих веществ, предложенных для использования в установках комбинированного пожаротушения. Одновременно отмечается, что совместное действие для большинства сочетаний ОВ на момент их предложения экспериментально не было исследовано.

Исследования применения комбинированных средств пожаротушения показало, что далеко не все сочетания огнетушащих средств дают положительный результат. Так данные работы [104] показывают, что из сочетаний порошков с углекислым газом, пеной и тонкораспыленной водой, положительный эффект был достигнут только в последнем сочетании. При

этом предполагаемое осаждение порошка тонкораспыленной водой не наблюдалось.

К нетрадиционным способам доставки огнетушащих веществ в зону горения можно отнести использование забрасываемых огнетушащих средств, противопожарных ампул [105] и огнетушащих боеприпасов для тушения лесных пожаров (бомбы, сбрасываемые с самолётов; многобомбовые, многоствольные и безоткатные установки; вертолётные подвесные средства подачи ОВ, многоствольные установки на различных видах шасси) [106-107]. К нетрадиционным средствам пожаротушения можно также отнести использование перегретой воды («Температурно-активированной воды») [108].

При комбинированных методах пожаротушения различают такие способы подачи ОВ:

- одновременная;
- последовательная;
- одновременно – последовательная (сначала падают одновременно два ОВ, а в последствии одно из них);
- последовательно – одновременная (начинают тушение одним ОВ, а затем продолжают тушение двумя ОВ).

Как положительный опыт по использованию комбинированных методов пожаротушения можно отметить результаты, достигнутые при сочетании использования генераторов аэрозолей с газовыми огнетушащими составами [109], а также сочетание порошковых ОВ с инертными газами [110]. В работе [111] рассмотрены некоторые аспекты комбинированного пожаротушения с использованием генераторов огнетушащего аэрозоля и порошковыми составами. В частности автором предложены наиболее эффективные сочетания огнетушащих порошков и аэрозольобразующих составов. Последовательность тушения таким способом следующая. Сначала используются стационарные или переносные генераторы огнетушащих аэрозолей. После ликвидации пламенного горения дотушиваются тлеющие очаги огнетушащими порошками. Предложенная технология тушения рекомендуется для использования при тушении больших и сложных пожаров малыми силами.

Трёхэтапный метод комбинированного пожаротушения предложен для тушения щелочноземельных металлов [112]. На первом этапе горящий металл тушат порошковым составом, далее для обеспечения эффективного его охлаждения производят одновременную подачу порошка и масла. На третьем этапе загоревшееся масло дотушивают порошком.

Количественных данных по эффективности использования комбинированных способов тушения в литературе встречается немного. Некоторые вопросы комбинированного пожаротушения рассмотрены в работах [113-117]. Авторами отмечается, что каждое огнетушащее вещество имеет свой доминирующий механизм прекращения процесса горения, который целесообразно максимально реализовать при использовании комбинации нескольких веществ.

В отмеченных работах предложены математические модели процесса тушения пожара комбинациями различных огнетушащих веществ. Для этого введены понятия средней эффективности процесса тушения и показателя степени неаддитивности процесса тушения. Авторами проведены как лабораторные исследования, так полигонные опыты по тушению разных по рангу очагов пожаров классов А и В. Для этого была создана установка комбинированного пожаротушения У КП–250/100 [118-119]. Во всех случаях в качестве одного из ОВ использовался огнетушащий порошок. В качестве второго ОВ изучались вода, вода со смачивателем, водный раствор хлорида натрия, воздушно-механическая пена. Установлено наличие существенных синергических эффектов, особенно, при тушении очагов пожара класса В. Анализ результатов работ по применению комбинированных методов пожаротушения позволяет сделать вывод о перспективности использования сочетания преимуществ различных ОВ при тушении различных по природе очагов пожара.

1.8. Сравнительная характеристика различных видов огнетушащих средств

Наиболее распространённой классификацией огнетушащих средств является разделение их по агрегатному состоянию. Как отмечалось ранее, выделяют пять основных видов огнетушащих веществ: твёрдофазные, жидкофазные, газофазные, аэрозольные и водопенные [4]. Каждый вид имеет свои преимущества и недостатки, свои области наиболее эффективного применения.

Одной из наиболее важных характеристик ОВ является показатель огнетушащей способности. Его определяют по результатам экспериментов по тушению модельных очагов пожаров. Показатель огнетушащей способности может существенно отличаться при тушении различных классов пожаров. В настоящей работе рассматриваются, в основном, пожары класса А. Для этого класса пожаров наилучшую огнетушащую способность проявляют твёрдофазные (порошковые) и аэрозольные средства пожаротушения [120]. Для них массовый расход ОВ, отнесенный к единице площади модельного очага, (для древесины) составляет в ряде случаев значение менее $0,3 \text{ кг/м}^2$. Аэрозольные средства пожаротушения имеют преимущество перед порошковыми по показателю огнетушащей способности при тушении объёмным способом. Однако при поверхностном способе тушения, что характерно для тушения пожаров класса А1, аэрозольные средства малоэффективны. Для порошковых и аэрозольных составов характерен общий недостаток – низкая эффективность при тушении комбинированных развитых пожаров.

Для воды показатель огнетушащей способности сильно зависит от способа её подачи. Сопоставимыми условиями тушения для порошков и воды является подача последней в распыленном состоянии. Данные, имеющиеся в литературе, по тушению модельных очагов распыленной водой

существенно разнятся. Обычно приводятся значения показателя огнетушащей способности распыленной воды в интервале от 0,3 до 1,5 кг/м² [4, 16]. Теоретически рассчитанное значение этого показателя в предположении отсутствия потерь ОВ составляет 0,5 кг/м² [121].

Применение многокомпонентных водных растворов позволяет превысить показатель огнетушащей способности твёрдофазных и аэрозольных средств пожаротушения. Так в работах [122-123] приведены результаты по тушению модельных очагов пожаров класса А с помощью ранцевой установки пожаротушения «РУПТ-1-0,4» и воздушно-эмульсионного огнетушителя «ОВЭ-6(з)-АВЕ-01» водным раствором. Эти данные позволяют рассчитать показатель огнетушащей способности этого средства тушения. Он составляет ~0,2 кг/м².

Газовые составы в большинстве случаев неэффективны при тушении пожаров класса А, особенно при наличии материалов, склонных к тлению (класс А1). Их целесообразно использовать только на начальных этапах развития пожара, когда ТГМ не аккумулировали большие количества тепла и не начался процесс гетерогенного горения. Учитывая тот факт, что газообразные составы не наносят материального ущерба от своего применения, их применяют в автоматических установках пожаротушения. В этом случае тушения начинается сразу после фиксации начала пожара. Однако эффективное применение газовых средств пожаротушения ограничивается помещениями с высокой степенью герметичности. Показатель огнетушащей способности углекислого газа при тушении модельного очага пожара класса А в случае подачи его с помощью углекислотных огнетушителей составляет (2,3-3,9) кг/м². По этому показателю газы-разбавители более чем на порядок уступают жидкофазным и твёрдофазным средствам пожаротушения [120]. Газы-ингибиторы также малоэффективны при тушении модельных очагов пожара класса А.

Водо-пенные огнетушащие средства преимущественно используются для тушения пожаров класса В. Их существенным недостатком при тушении ТГМ является небольшая дальность подачи и невысокая стойкость пен по отношению к действию нагретых поверхностей. Пены также быстро разрушаются от теплового излучения из смежных участков пожара. Коэффициент использования пен является высоким в случае тушения горизонтальных участков твердой поверхности и низким при тушении вертикальных и наклонных поверхностей. Показатель огнетушащей способности пен при подаче их с помощью воздушно-пенных огнетушителей составляет 1–2 кг/м² (для пожаров класса А) [120].

Таким образом, можно заключить, что по показателю огнетушащей способности пожаров класса А многокомпонентные жидкостные средства пожаротушения при подаче их в распыленном виде превосходят все остальные типы ОВ.

Если рассмотреть и другие классы пожаров, то наиболее универсальными являются твёрдофазные и аэрозольные средства пожаротушения. Их можно использовать при тушении всех видов пожаров на

начальном этапе их развития. Распыленные водные растворы имеют несколько меньшую универсальность. С их помощью можно тушить пожары классов А, В и С. С помощью тонкораспыленных водных растворов в некоторых случаях можно тушить и пожары класса Е [122].

По отсутствию негативного влияния на человека и окружающую среду преимущество имеют газы–инертные разбавители (CO_2 , N_2 , Ar) и вода без добавок. Распыленная вода, кроме того, проявляет высокую дымоосаждающую способность – она поглощает токсичные продукты горения. Порошковые и аэрозольные составы являются малоопасным и умеренноопасным веществами. Однако их использование приводит к существенному ухудшению видимости, что затрудняет эвакуацию [124].

Сложные жидкофазные огнетушащие композиции содержат в своём составе кроме воды, в основном, те же компоненты, что и порошковые составы. Но так как основной частью их состава является вода, то и токсическое действие их меньше, чем у порошков. Водопенные составы являются экологически небезопасными из-за наличия в их составе различных поверхностноактивных веществ. Таким образом, жидкофазные ОВ в плане их токсико-экологических свойств уступают газам разбавителям, но имеют преимущества перед твердофазными, аэрозольными и водопенными огнетушащими средствами.

По удобству эксплуатации (условиям хранения, простоте подачи ОВ, продолжительности сохранения функциональных свойств) огнетушащие средства на основе воды имеют в большинстве случаев преимущество перед остальными средствами пожаротушения. Недостатками эксплуатационных свойств большинства жидкостных огнетушащих средств является узкий температурный интервал их эксплуатации (высокая температура замерзания) и, в ряде случаев, высокая коррозионная активность. Для твёрдофазных (порошковых) средств пожаротушения характерно ухудшение их огнетушащих свойств за счёт комкования (слёживаемость). Такого недостатка практически лишены аэрозолеобразующие огнетушащие составы. Однако для них полностью не решены проблема наличия высокотемпературной зоны, снижение видимости, а также создание опасных условий для персонала, работающего без средств защиты.

Для повышения эффективности пожаротушения используют два подхода. Первый заключается в совместном использовании двух или более классов огнетушащих веществ. Этот подход реализуется в комбинированных методах пожаротушения. При этом каждое ОВ подается с помощью отдельного технического средства. Второй подход заключается в использовании многокомпонентных огнетушащих составов, которые могут представлять собой смесь различных по агрегатному состоянию веществ (эмульсии, суспензии). Подача таких огнетушащих составов осуществляется с помощью одного технического средства.

В табл. 1.1 суммированы данные по проявлению основных факторов, определяющих огнетушащее действие различных типов ОВ при тушении пожаров класса А.

Степени проявления факторов, определяющих огнетушащее действие
ОВ

Тип ОВ	Факторы, определяющие огнетушащие действие					
	коэф. исполь- зования	проника- ющее действие	охлажда- ющее действие	изолиру- ющее действие	разбавляя- ющее действие	ингибиру- ющее действие
вода	–	+	++	–	+	–
растворы	–	+	++	±	+	++
пены	±	–	–	±	+	–
порошки	–	–	–	+	–	++
аэрозоли	–	–	–	+	±	++
газы- разбавители	–	–	–	–	+	–
газы- ингибиторы	–	–	–	–	+	++

++ - очень высокая, + - высокая, ± -средняя, – -низкая.

1.9. Пути повышения огнетушащих и оперативных огнезащитных характеристик средств тушения пожаров класса А

На огнетушащие свойства веществ влияет большое количество факторов. Как один из важнейших факторов можно выделить фактор, учитывающий полноту использования ОВ на тушение. Количественно полнота участия вещества в процессе тушения выражается таким интегральным показателем как *коэффициент использования* огнетушащего вещества. Коэффициент использования воды при тушении пожаров класса А в случае подачи её компактными струями обычно не превышает 10% [2, 4, 12]. Этот факт объясняется в основном стеканием воды с вертикальных и наклонных поверхностей. При подаче воды на тушение пожара в распыленном виде существенно уменьшаются потери за счёт её стекания, но увеличиваются потери за счёт эффекта плёночного кипения и уноса конвективными потоками мелких частиц аэрозоля. В последнем случае коэффициент использования воды составляет несколько десятков процентов [16].

Основными механизмами прекращения горения являются: *охлаждение* зоны горения или поверхности горящего вещества, *разбавление* веществ, участвующих в процессе горения, *изоляция* горючих веществ от зоны горения, *ингибирование* химической реакции окисления. Наилучших результатов в повышении эффективности огнетушащих средств можно достигнуть путём разработки ОВ, в которых максимально задействуются все основные механизмы прекращения горения. Однако добиться максимального вклада всех механизмов прекращения горения на практике невозможно. Вклад каждой составляющей можно менять, меняя качественный и

количественный состав огнетушащего средства. Однако, обычно вещества, имеющие максимальное значение одной составляющей огнетушащего действия, проявляют невысокие значения остальных составляющих.

Ещё одной проблемой при подборе ОВ с максимальными огнетушащими свойствами является трудности в теоретическом выражении количественных характеристик для различных составляющих огнетушащего действия. Только охлаждающее действие ОВ относительно легко поддается количественному выражению. Кроме того, для многокомпонентных систем возникают проблемы химической совместимости компонентов и взаимного влияния, составляющих огнетушащей композиции на свойства системы как целого и на отдельные составляющие огнетушащего действия.

Перечисленные выше факты приводят к невозможности расчётно-теоретического определения, как отдельных составляющих огнетушащего действия, так и общего интегрального свойства системы – огнетушащей способности. Это приводит к необходимости экспериментального определения таких характеристик, с привлечением методов математического планирования многофакторного эксперимента. При этом необходимым условием корректной обработки результатов эксперимента является выбор независимых факторов. Перечисленные выше количественные и качественные характеристики огнетушащей системы (коэффициент использования, проникающая способность, охлаждающее, разбавляющее, изолирующее и ингибирующее действие) во-первых, не являются независимыми, а во-вторых, являются производными от состава системы. Состав системы, в свою очередь определяет, её огнетушащее действие.

Такая ситуация требует использования следующего алгоритма действий. Сначала выбирается приоритетное свойство, обеспечивающее наибольший вклад в повышение огнетушащих свойств системы. Далее подбирается состав огнетушащей системы обеспечивающей высокое значение приоритетного свойства. Затем на основании теоретических или экспериментальных исследований производится ранжирование остальных составляющих огнетушащего действия. На основании этого производится пошаговый процесс подбора состава огнетушащего средства с наилучшими характеристиками.

В качестве **приоритетного свойства** целесообразно выбрать **коэффициент использования** ОВ. У большинства существующих жидкостных огнетушащих средств этот показатель значительно меньше 50%, а в ряде случаев не превышает 1%. Для достижения высокого коэффициента использования огнетушащее средство должно обеспечивать отсутствие или существенное уменьшение потерь за счёт стекания с вертикальных и наклонных поверхностей. Одновременно, в случае необходимости, такое средство должно иметь высокую проникающую способность. Для такого огнетушащего средства также должен быть сведён к минимуму эффект плёночного кипения. Путём решения поставленной задачи является использование гелеобразующих огнетушащих систем (ГОС).

Вторым по важности фактором, влияющим на огнетушащие свойства ОВ, является его **ингибирующая способность**. Так известно, что добавление к воде некоторых веществ повышает огнетушащую способность растворов более чем в 3 раза (Раздел 1.2.2). Использование композиций различных веществ может повысить соответствующие свойства воды в 4–5 раз (Раздел 1.2.3).

Остальные составляющие огнетушащих свойств сложно ранжировать на основании теоретических представлений. Это требует проведение отдельного анализа этих составляющих.

Кардинально решить проблему уменьшения потерь жидкофазных огнетушащих веществ за счёт стекания жидкостей с вертикальных и наклонных поверхностей позволило введение **гелеобразующих огнетушащих средств** [125-141]. В связи с отсутствием текучести гелеобразных слоёв, образующихся на защищаемых поверхностях при совместной подаче компонентов ГОС, практически полностью устраняются потери ОВ за счёт стекания с вертикальных и наклонных поверхностей. За счёт наличия в водных растворах электролитов уменьшаются потери за счёт эффекта плёночного кипения.

Исследованные ранее ГОС [126, 128, 130-131] показали высокие оперативные огнезащитные свойства. Однако их огнетушащие свойства лишь немного превышали соответствующие характеристики для распыленной воды. В их состав невозможно введение таких эффективных ингибиторов горения как гидрофосфаты аммония, из-за реакций соответствующих анионов с катионами металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}).

Кроме того, как показали дальнейшие исследования, полное устранение текучести огнетушащих гелеобразующих систем имеет и отрицательную сторону. Очень быстрое образование геля, приводящее к полной потере системой текучести, приводит к затруднению проникновения ОВ в узкие щели и на тыльные поверхности.

Вторым по вкладу в огнетушащие характеристики свойством является способность ОВ **ингибировать процесс горения**. Различным аспектам ингибирования процесса горения посвящено большое количество работ [4, 12, 25, 54, 102, 126, 144-152]. Здесь отметим только, что к эффективным ингибиторам горения ТГМ можно отнести большое количество веществ: галогениды и гидрокарбонаты щелочных металлов и аммония, некоторые карбонаты, сульфаты, оксалаты и особенно гидрофосфаты аммония. Гидрофосфаты аммония составляют основу ряда наиболее эффективных порошковых средств пожаротушения [4]. Высокоэффективными ингибиторами горения целлюлозосодержащих материалов являются хлориды магния (бишофит) и кальция [54, 145]. Их коэффициент повышения огнетушащей способности воды также как и дигидрофосфата аммония достигает значения ~3. Причём оба эти вещества являются одновременно эффективными катализаторами гелеобразования а гели, полученные с их помощью обладают высокими огнезащитными свойствами [126, 146, 147].

Эффективными ингибиторами пламенной фазы горения выступают некоторые бром и йодсодержащие хладоны. Однако из-за высокого озоноразрушающего потенциала они выводятся из употребления для целей пожаротушения. В настоящее время допущены к использованию в качестве огнетушащих веществ озонобезопасные хладоны [151], которые по своей огнетушащей эффективности уступают своим «классическим» аналогам. По этой причине, а также из-за плохой совместимости с компонентами ГОС последний вид ингибиторов горения рассматриваться не будет.

Введение в состав ГОС ингибиторов горения требует проведение теоретических и экспериментальных исследований по их взаимной совместимости и взаимном влиянии на огнетушащие свойства ГОС.

Повышение охлаждающего действия ГОС также является важной составляющей разработки высокоэффективного огнетушащего средства. Считается, что охлаждение ТГМ до температуры, не допускающей повторного воспламенения является необходимым и достаточным условием полного прекращения горения [121]. Жидкофазные составы на основе воды имеют высокое охлаждающее действие. Поэтому обычно вопрос о повышении их охлаждающего действия не ставится. Однако известно, что ряд твёрдых веществ имеют большее охлаждающее действие, чем вода [153-155]. Водные растворы различных веществ могут иметь как большее, так и меньшее, чем вода охлаждающее действие. Вопрос о влиянии растворённых в воде веществ на её охлаждающее действие в литературе освещён недостаточно [155] и требует дополнительного рассмотрения.

Также необходимо провести изучения влияния состава на изолирующие, разбавляющие и проникающие свойства компонентов ГОС и гелеобразных слоёв [144, 156-167].

На основании вышесказанного можно заключить, что для повышения огнетушащих и огнезащитных характеристик ГОС необходим такой их выбор, который бы позволил введение в их состав эффективных ингибиторов горения, веществ повышающих охлаждающее, разбавляющее и смачивающее действие. Для снижения эффекта плёночного кипения необходимо введение в состав раствора веществ уменьшающих равновесное давление пара над ним [142-143]. Требования же к скорости образования геля и его частичному стеканию можно смягчить. Кроме того, к таким ГОС необходимо предъявить ряд требований практически-эксплуатационного характера:

- исходные составляющие компонентов ГОС должны хорошо растворяться в воде и образовывать при этом стабильные растворы;
- вязкость исходных растворов должна быть невысока, чтобы была возможность их легко прокачивать и распылять;
- при взаимодействии растворов должен образовываться устойчивый гель;
- время образования геля должно не превышать нескольких секунд;
- механические свойства слоя геля должны обеспечивать возможность удержания его на вертикальных поверхностях с толщиной обеспечивающей надёжное тушение и отсутствие повторного воспламенения от действия внешнего теплового воздействия;

- при нагревании гелеобразная система не должна становиться текучей;
- интервал концентраций компонентов ГОС обеспечивающих заданные свойства должен быть достаточно велик.

Все ранее исследованные ГОС не в полной мере отвечали таким требованиям.

РАЗДЕЛ 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ ОГNETУШАЩИХ СИСТЕМ

2.1. Определение областей быстрого гелеобразования гелеобразующих систем

Как было отмечено ранее (Раздел 1), кардинально решить проблему уменьшения потерь жидкофазных огнетушащих веществ за счёт стекания жидкостей с вертикальных и наклонных поверхностей позволило введение *гелеобразующих огнетушащих средств*. Они состоят из двух отдельно хранимых и одновременно–раздельно подаваемых составов. Компоненты этих двух составов подбираются таким образом, чтобы при их смешении образовывалась нетекущая гелеобразная композиция.

При смешении гелеобразователя и катализатора гелеобразования протекает процесс образования геля. Этот процесс протекает в несколько стадий. Сразу после смешения увеличивается вязкость раствора, постепенно он мутнеет. Затем вязкость раствора увеличивается до такого значения, что раствор теряет текучесть. В дальнейшем раствор переходит в твёрдообразное состояние. Со временем увеличивается модуль упругости образовавшегося твёрдого тела и предельное значение на нагрузки вызывающее его разрушение. Некоторые гели после механического разрушения способны восстанавливать свою целостность (коагуляционные структуры), некоторые неспособны (конденсационно-кристаллизационные структуры) [168-170]. Существует также смешанный тип структур – коагуляционно-кристаллизационные. Наиболее прочными фазовыми контактами между частицами обладают конденсационно-кристаллические структуры. Такие структуры имеют необратимый характер разрушения, ярко выраженную упругость и повышенную хрупкость.

Скорость процесса образования геля может меняться в широких пределах. Для огнетушащих ГОС одним из важнейших условий является малое время потери системой текучести. Это обеспечит небольшие потери огнетушащего вещества за счёт стекания с вертикальных и наклонных поверхностей. Варьировать время гелеобразования можно путём изменения концентраций компонентов ГОС. Назовём *областью быстрого гелеобразования* значения концентраций исходных веществ, при которых потери огнетушащего вещества за счёт стекания незначительны. Примем допустимый уровень потерь ГОС при обработке вертикальной поверхности 5% от начального количества.

При выборе качественного состава ГОС было принято во внимание, что нетекущие композиции получаются при смешении водных растворов веществ, образующих аморфные осадки. Такие осадки образуют некоторые гидроксиды ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и другие), силикаты двух и

трёхвалентных металлов, ряд фосфатов и боратов. К классическому примеру геля относится силикагель (гель кремниевой кислоты). Малотекучие композиции также возможно получить при образовании некоторых мелкокристаллических осадков с большим содержанием твердой фазы. Такие композиции относятся к высококонцентрированным суспензиям, их часто называют пастами.

Очевидно, что при выборе составов ГОС необходим учёт экономических и токсикологических требований. Поэтому, требует дополнительных комментариев выбор гидроксидных систем. Использование в качестве одного из компонентов гелеобразующей системы раствора щелочи вносит проблему химической агрессивности состава. Так водородный показатель (рН) используемых растворов NaOH превышает 14 единиц рН. Частично эта проблема решается при использовании недостатка щелочи по сравнению с количеством соли. При этом рН среды будет определяться раствором соли, взятой в избытке.

Для определения областей быстрого гелеобразования была использована лабораторная установка [130], схема которой было приведена на рис. 2.1.

Предварительные эксперименты показали, что скорость гелеобразования зависит от ряда факторов: концентраций гелеобразователя и катализатора гелеобразования, температуры, степени дисперсности распыленных жидких компонентов, интенсивности подачи, соотношения объёмов смешиваемых растворов.

В наибольшей степени на скорость гелеобразования влияют концентрации компонентов ГОС. Влияние температуры на этот показатель процесса гелеобразования незначителен. Причём в большинстве случаев с ростом температуры скорость гелеобразования возрастает [131]. Также установлено, что для обеспечения незначительного уровня потерь ОВ за счёт стекания (менее 5%) необходимо чтобы размер капель распыленной жидкости был не более 1,5 мм, интенсивности подачи не более $0,6 \text{ кг}/(\text{с}\cdot\text{м}^2)$ и соотношении подаваемых объёмов гелеобразователя и катализатора гелеобразования от 1:3 до 3:1.

Все опыты по гелеобразованию проводились при комнатной температуре ($18\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$). Диаметр капель распыленных жидкостей составлял (0,2 – 0,5) мм, расход каждой составляющей ГОС был выбран равным 1,8 мл/с. Соотношение объёмов гелеобразователя и катализатора гелеобразования во всех случаях составляла 1:1. Напыление осуществлялось до момента образования слоя толщиной ~ 1 мм.

В ходе предварительных опытов размер капель оценивался визуально, путём рассмотрения под микроскопом образца гидрофобного материала (тефлона) с напыленной на его поверхность огнетушащей жидкости (Рис. 2.2). Для облегчения проведения наблюдений растворы подкрашивались поверхностно-инактивным красителем (перманганатом калия).

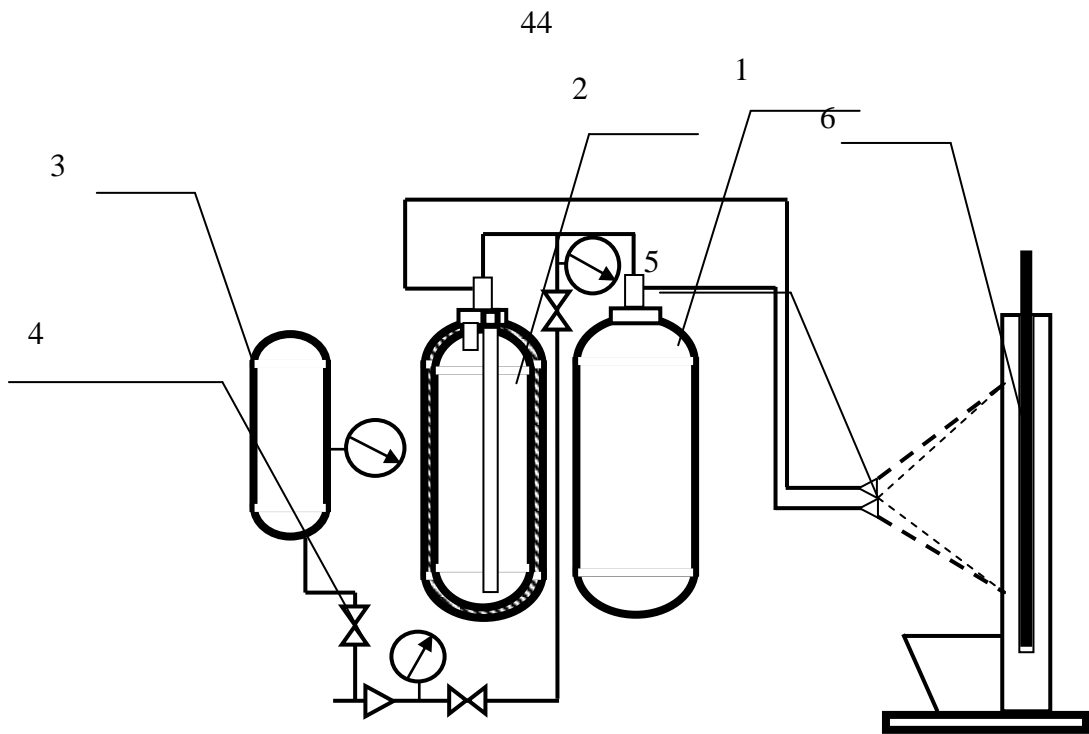


Рисунок 2.1. Схема экспериментальной лабораторной установки для исследования явления гелеобразования

- 1- ёмкость с водным раствором гелеобразователя;
- 2- ёмкость с водным раствором катализатора гелеобразования;
- 3- компрессор;
- 4- вентиль;
- 5- распылитель;
- 6- сменный экран.

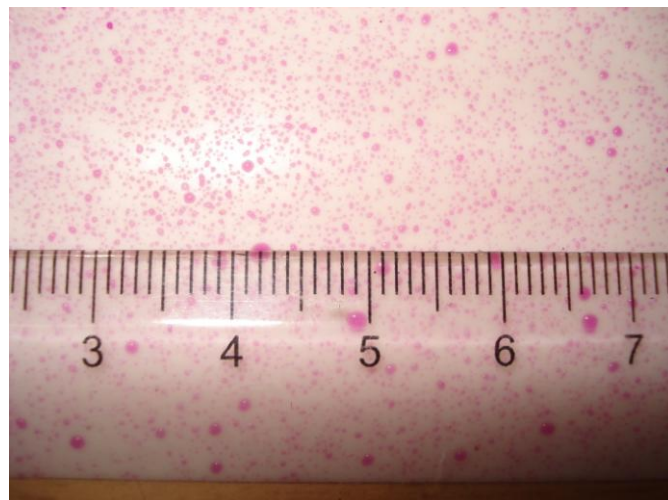


Рисунок 2.2. Фотография капель жидкости, полученных при гидравлическом распыливании на гидрофобной поверхности

Ранее было установлено [131], что области гелеобразования трехкомпонентных систем (гелеобразователь – катализатор гелеобразования – вода), представленных графически с помощью треугольника Гиббса–Розебома, имеют форму, близкую к равностороннему треугольнику (рис.2.3). Здесь необходимо отметить, что в соответствии принятыми в физико-химическом анализе способе представлении графических данных, состав системы на таких диаграммах приведён с учётом разбавления за счёт смешения компонентов системы. Массовое содержание веществ (ω_i) в системе после смешивания рассчитывалось по формуле:

$$\omega_i = \frac{V_1 \cdot \rho_1 \cdot \omega_1^0}{V_1 \cdot \rho_1 + V_2 \cdot \rho_2}, \quad (2.1)$$

где: ω_1 - массовое содержание первого вещества в исходном растворе;

V_1, V_2 – объём 1-го и 2-го растворов;

ρ_1, ρ_2 – плотность 1-го и 2-го растворов.

С учётом вышесказанного можно заключить, что для определения области быстрого гелеобразования достаточно определить минимальную концентрацию гелеобразователя (первого компонента) и катализатора гелеобразования (второго компонента), которые вызывают быстрое гелеобразование. За положительный результат эксперимента принималось образование на вертикальной поверхности стойкого гелеобразного слоя, при условии, что потери жидкости за счет стекания не более 5 %. Численные значения минимальных концентраций, обеспечивающих быстрое гелеобразование, для всех исследованных систем приведены в табл. 2.1. (концентрации отдельных компонентов приведены без учёта разбавления при их смешении).

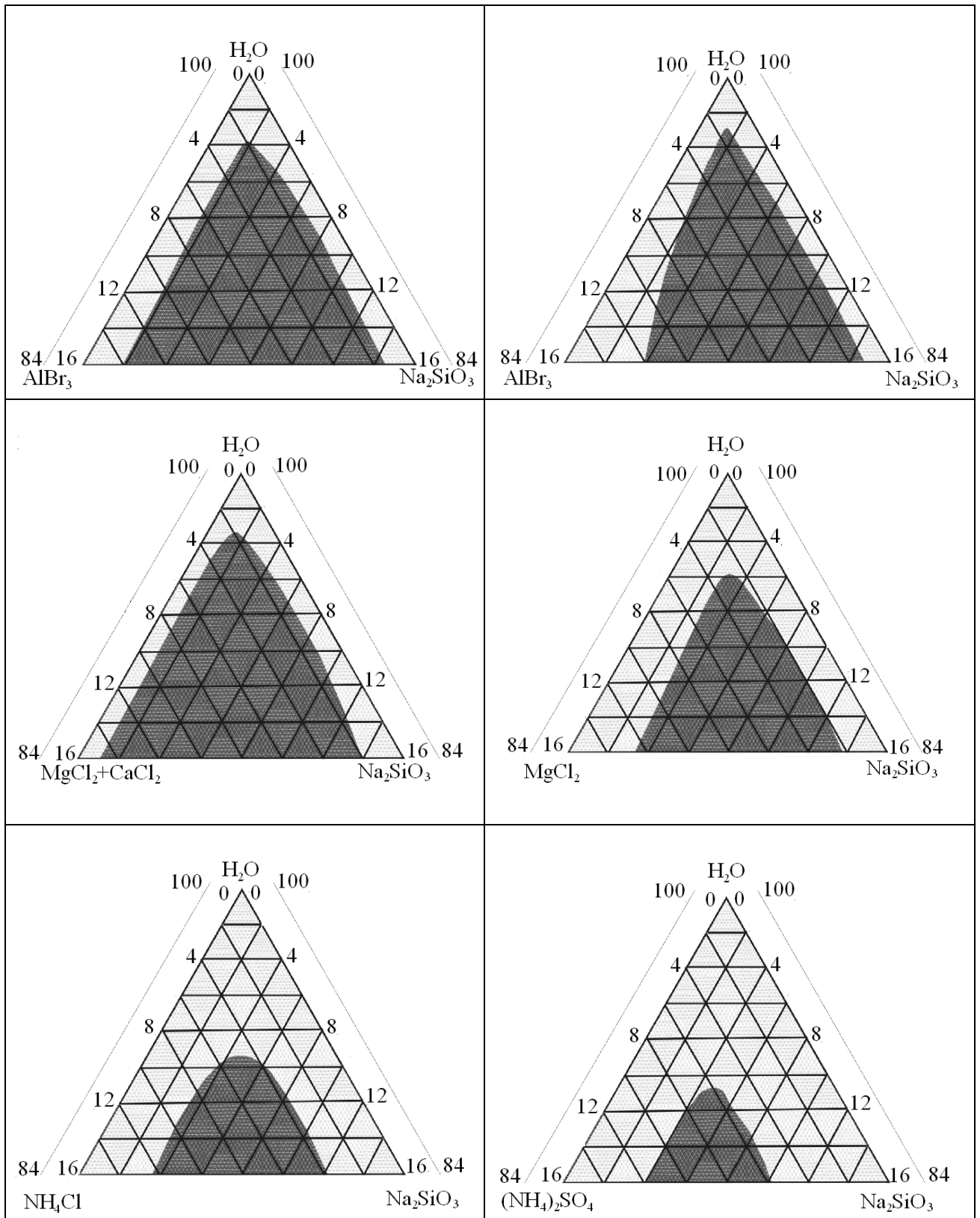


Рисунок 2.3. Области быстрого гелеобразования ряда ГОС.

Значения минимальных концентраций компонентов гелеобразующей системы (ω_1) и (ω_2), вызывающих быстрое гелеобразование для различных систем

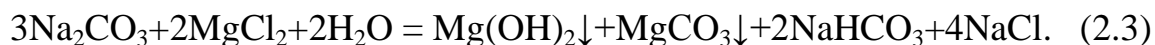
№	Первый компонент	Второй компонент	Основной продукт реакции	ω_1 , %	ω_2 , %
1	2	3	4	5	6
Карбонатные системы					
1	Na_2CO_3	CaCl_2	CaCO_3^*	2	5
2	Na_2CO_3	$\text{MgCl}_2, \text{MgSO}_4$	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3^*$	12	14
Гидроксидные системы					
3	NaOH	CaCl_2	$\text{Ca}(\text{OH})_2^*$	17	22
4	NaOH	MgSO_4	$\text{Mg}(\text{OH})_2^*$	15	22
5	NaOH	MgCl_2	$\text{Mg}(\text{OH})_2^*$	15	20
6	NaOH	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	12	20
7	NaOH	AlCl_3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	12	18
8	NaOH	FeCl_3	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	12	15
9	NaOH	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	12	16
Фосфатные системы					
10	Na_3PO_4 - NaH_2PO_4	CaCl_2	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2^*$	12	12
11	Na_3PO_4 - NaH_2PO_4	MgCl_2	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2^*$	12	10
12	Na_3PO_4 - NaH_2PO_4	AlCl_3	AlPO_4^*	12	11
13	Na_3PO_4 - NaH_2PO_4	FeCl_3	FePO_4^*	12	14
1	2	3	4	5	6
Боратные системы					
14	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$	CaCl_2	CaB_4O_7^*	9	12

1	2	3	4	5	6
15	$K_2B_4O_7$	$MgCl_2$	$MgB_4O_7^*$	9	10
16	$K_2B_4O_7$	$AlCl_3$	$Al_2(B_4O_7)_3^*$	9	12
Гипсовые системы					
17	$CaCl_2$	$Al_2(SO_4)_3$	$CaSO_4^*$	16	11
18	$CaCl_2$	$MgSO_4$	$CaSO_4^*$	16	12
Силикатные системы					
19	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$CaCl_2$	$CaO \cdot nSiO_2$	3	3
20	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$MgCl_2$	$MgO \cdot nSiO_2$	5	4
21	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$MgSO_4$	$MgO \cdot nSiO_2$	5	4
22	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$FeSO_4$	$FeO \cdot nSiO_2$	5	4
23	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$FeCl_3$	$2Fe_2O_3 \cdot 3nSiO_2$	7	8
24	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$AlCl_3$	$2Al_2O_3 \cdot 3nSiO_2$	3,5	3
25	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$Al_2(SO_4)_3$	$2Al_2O_3 \cdot 3nSiO_2$	4	3
26	$Na_2O \cdot nSiO_2$	NH_4Cl	H_2SiO_3	8	8
27	$Na_2O \cdot nSiO_2$	NH_4Br	H_2SiO_3	8	10
28	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$(NH_4)_2SO_4$	H_2SiO_3	8	12
29	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$(NH_4)_2SO_4 +$ $NH_4H_2PO_4$	H_2SiO_3	12	6+6
30	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$NH_4H_2PO_4$	H_2SiO_3	12	13
31	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$AlBr_3$	$2Al_2O_3 \cdot 3nSiO_2$	3	4
1	2	3	4	5	6
32	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$MgCl_2 + CaCl_2$	$MgO \cdot nSiO_2 +$ $CaO \cdot nSiO_2$	3,5	3,5
33	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$AlCl_3 + CaCl_2$	$2Al_2O_3 \cdot 3nSiO_2 +$ $CaO \cdot nSiO_2$	3	3,5
34	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$AlCl_3 + AlBr_3$	$2Al_2O_3 \cdot 3nSiO_2$	3	3,5

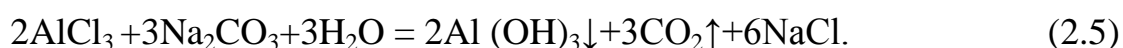
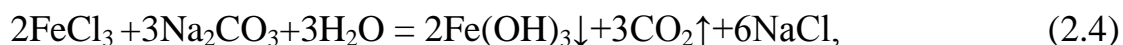
* - Потери за счет стекания ~15–20 %

Результаты, полученные для систем, содержащих в качестве компонента карбоната натрия, качественно отличались от остальных исследованных систем. При взаимодействии раствора хлорида кальция с раствором карбоната натрия при концентрациях свыше 10 % сначала образуется нетекучий слой, из которого через некоторое время начинает выделяться вода. Однако, большая часть осадка (~80 %) остается на обработанной поверхности. Хотя система $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$ не удовлетворяет установленным критериям, она на практике может оказаться востребованной из-за относительной дешевизны её компонентов. Для этой системы был проведен дополнительный эксперимент по нанесению растворов Na_2CO_3 и CaCl_2 на нагретую поверхность. При температуре 200°C и использовании растворов с концентрацией более 15 % образовывался сухой слой, содержащий порошкообразные карбонат кальция и хлорид натрия. В случае если концентрация хлорида кальция превышала 25% (избыток хлорида кальция), на горячей поверхности образовывалась сплошная однородная пленка.

Гелеобразующие системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgCl}_2$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgSO}_4$ образовывали устойчивые гели при концентрациях карбоната натрия $\geq 12\%$ и концентрациях солей магния $\geq 14\%$. Причем, в отличие от аналогичных систем с солями кальция, образовывался аморфный осадок. Такое отличие связано с тем, что в случае соли кальция образуется мелкокристаллический карбонат кальция, а в случае солей магния образуются гелеобразный гидроксид магния, в котором распределён мелкокристаллический карбонат магния:



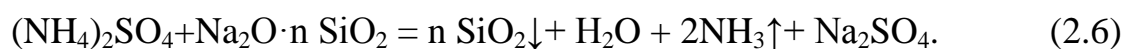
Опыты с солями алюминия и железа дали отрицательные результаты. Вначале при набрызге образовывались гелеобразные осадки. Затем начинали выделяться пузырьки углекислого газа, которые разрушали гелевый слой. Это приводило к полному сползанию осадка с вертикальной поверхности. Такое поведение гелеобразующих систем с участием солей железа и алюминия объясняется полным и необратимым гидролизом образующихся карбонатов металлов:



Как видно из результатов, представленных в табл. 3.1, наиболее широкие возможности представляют *силикатные системы*. Для большинства из них характерны широкие области быстрого гелеобразования. Образовавшиеся гелеобразные слои имеют высокую адгезию к различным материалам. Для них характерна высокая прочность. Это даёт возможность получать толстые гелеобразные слои на различных по природе поверхностях (более 5 мм).

Химизм образования большинства силикатных гелей сложен. Существуют различные точки зрения на химический состав, образовавшихся гелеобразных осадков [170]. Их обычно относят или к аморфным структурам или ультрамикроскопическим (рентгеноаморфным). Большинство авторов придерживаются точки зрения, что гелеобразные осадки, полученные при смешении полисиликатов натрия или калия с солями двух и трёхвалентных металлов, представляют собой смесь силиката многовалентного металла, силикагеля и гидроксида многовалентного металла (если он малорастворим).

При взаимодействии солей аммония с полисиликатами щелочных металлов образуется силикагель:



Полученный таким образом силикагель значительно более пластичный по сравнению с гелями, образованными при взаимодействии солей многовалентных металлов с силикатами натрия и калия. На гладких поверхностях такой гелеобразный слой начинает сползать при достижении толщины ~4 мм. Кроме отрицательных сторон таких свойств имеется и положительная сторона – он способен заполнять небольшие углубления на твёрдых поверхностях. Тем самым улучшается его проникновение в трещины и отверстия. Кроме того, катализатор гелеобразования на основе аммонийных солей в отличие от остальных катализаторов гелеобразования совместим с растворами поверхностно-активных веществ. Это позволяет улучшить смачивающую способность ГОС.

Преимуществом силикатных гелей перед остальными системами является доступность и малая токсичность используемых компонентов (за исключением FeCl_3). Другие ГОС могут конкурировать с силикатными системами в случае существенных преимуществ по другим характеристикам обеспечивающим высокие огнетушащие свойства.

2.2. Физико-химические параметры компонентов гелеобразующих систем и гелеобразных слоев

Основными физико-химическими параметрами, влияющими на огнетушащие свойства ГОС, являются: вязкость, плотность, поверхностное натяжение, температуры замерзания и кипения, водородный показатель и коррозионная активность их растворов. Ряд других параметров связанных с охлаждающим действием (теплоемкость, теплоты испарения, теплоты разложения) будут рассмотрены несколько позже (Раздел 2.3, 2.4).

2.2.1. Определение вязкости растворов. Вязкость является тем свойством, которое существенно влияет на подачу ОБ, степень распыла растворов и характер растекания их по твёрдой поверхности. Растворы с большими значениями вязкости трудно прокачиваются и распыляются существующими средствами подачи ОБ. Влияние же вязкости на растекание компонентов ГОС по твёрдой поверхности незначительно, так как такие системы при смешивании быстро теряют текучесть. При использовании гидравлического распыливания удовлетворительные результаты удаётся получить при значениях динамической вязкости не более 10 мПа·с (коэффициент динамической вязкости воды при 20 °С составляет ~1 мПа·с). Из всех растворов, используемых как составляющие ГОС, только у растворов жидкого стекла вязкость существенно превышает это граничное значение. Для остальных, даже насыщенных растворов, вязкость не превышает 8 мПа·с. Для жидкого стекла, выпускаемого промышленностью, вязкость может варьироваться в широких пределах. Так для образцов жидкого натриевого стекла в разных партиях продукта, используемого нами в исследованиях, вязкость изменялась от 105 до 230 мПа·с. Поэтому для уменьшения вязкости растворов жидкого натриевого стекла исходные растворы необходимо разбавлять водой.

Для определения максимальных рабочих концентраций были исследованы вязкости систем натриево жидкое стекло – вода. Измерения вязкости проводились на вискозиметре ВПЖ–2 (рис. 2.4) в соответствии ГОСТ 10028-67. Измерения проводились на вискозиметре с диаметром капилляра 1,43 мм при температуре 20 °С. Зависимость вязкости растворов жидкого натриевого стекла от концентрации представлена на рис.2.5. Как видно из приведенных данных, добавки воды резко уменьшают вязкость раствора. При уменьшении концентрации ниже 32 % вязкость раствора снижается до значений 10 мПа·с.

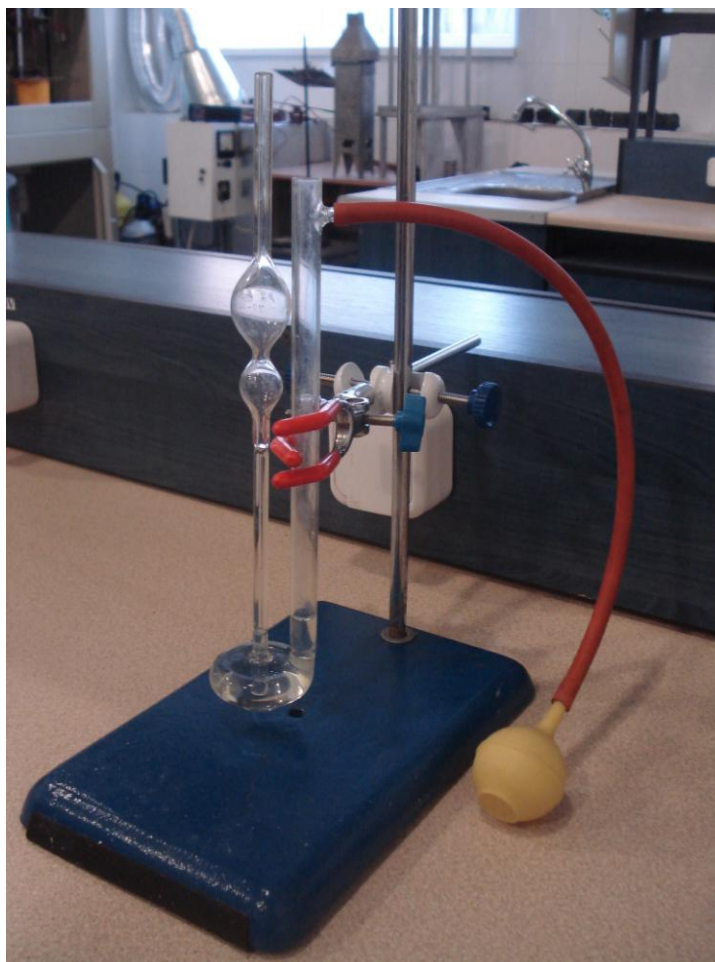


Рисунок 2.4. Вискозиметр ВПЖ-2.

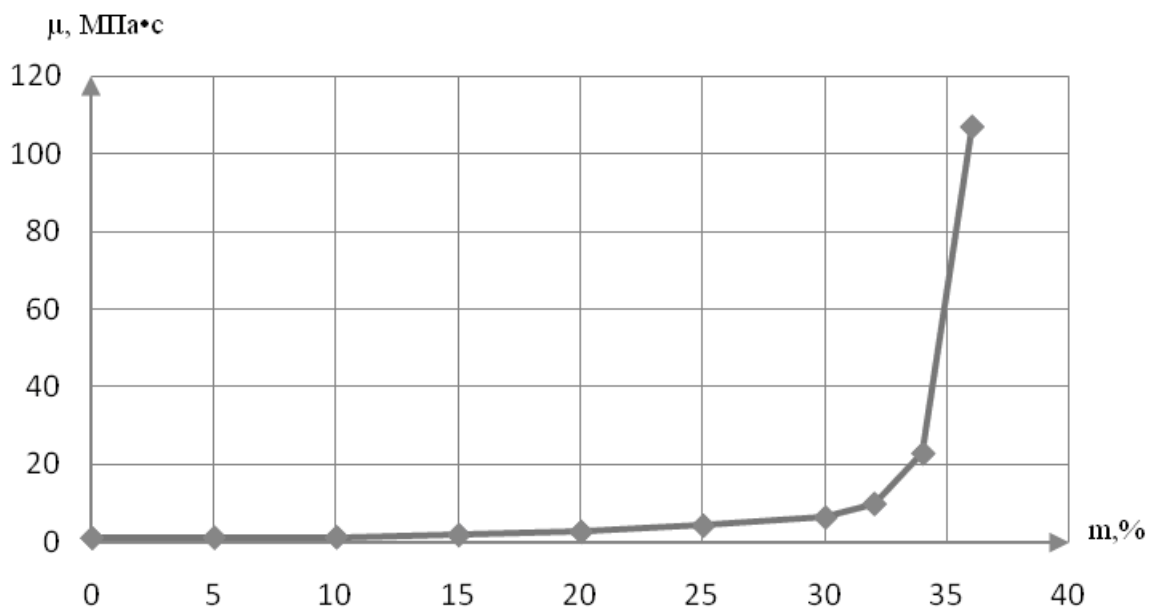


Рисунок 2.5. Зависимость коэффициента динамической вязкости (μ) от массового содержания полисиликата натрия (m)

2.2.2. Определение плотности растворов. Для приготовления рабочих растворов и контроля их концентраций необходимо знание плотности этих растворов. В связи с тем, что в работе в основном использовались технические реактивы некорректно пользоваться справочными данными. Для экспериментального определения плотности растворов был использован набор ареометров АОН-1 (рис 2.6).

Это позволило определять плотность с точностью $\pm 1 \text{ кг/м}^3$. Измерения плотности были проведены в воздушном термостате при температурах 15, 20 и 25 °С, что позволило перекрыть всю область рабочих температур в лаборатории. Растворы готовились разбавлением водой насыщенных растворов, концентрация которых бралась из справочной литературы [171]. Экспериментальные данные для ряда растворов при 20 °С приведены на рис.2.7.

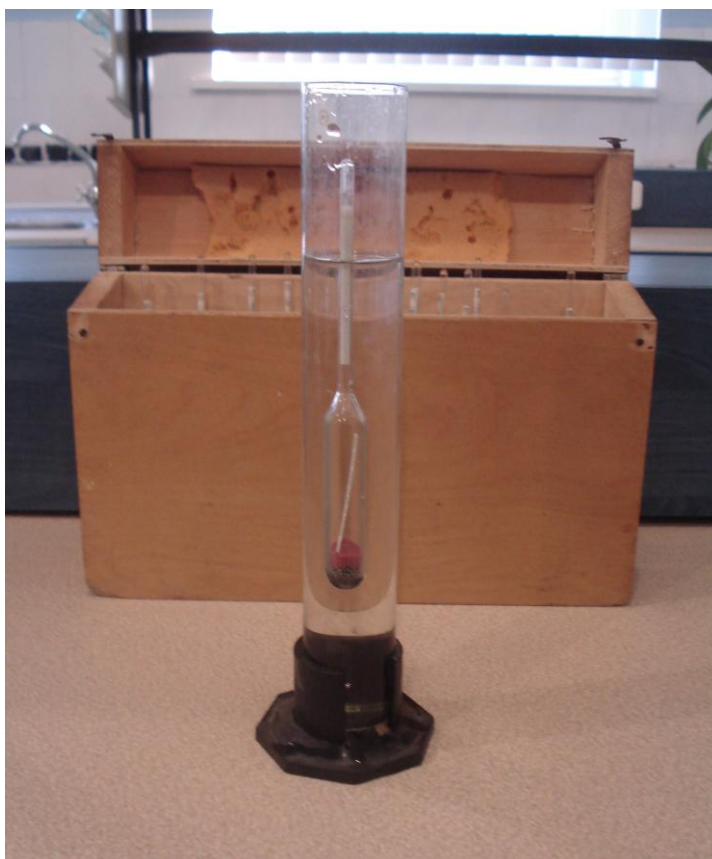


Рисунок 2.6. Определение плотности растворов с помощью набора ареометров АОН-1.

Как видно из приведенных данных, плотность концентрированных растворов существенно превышает плотность воды. Также обращает на себя внимание практически линейная зависимость плотности от состава раствора, выраженного в массовых процентах.

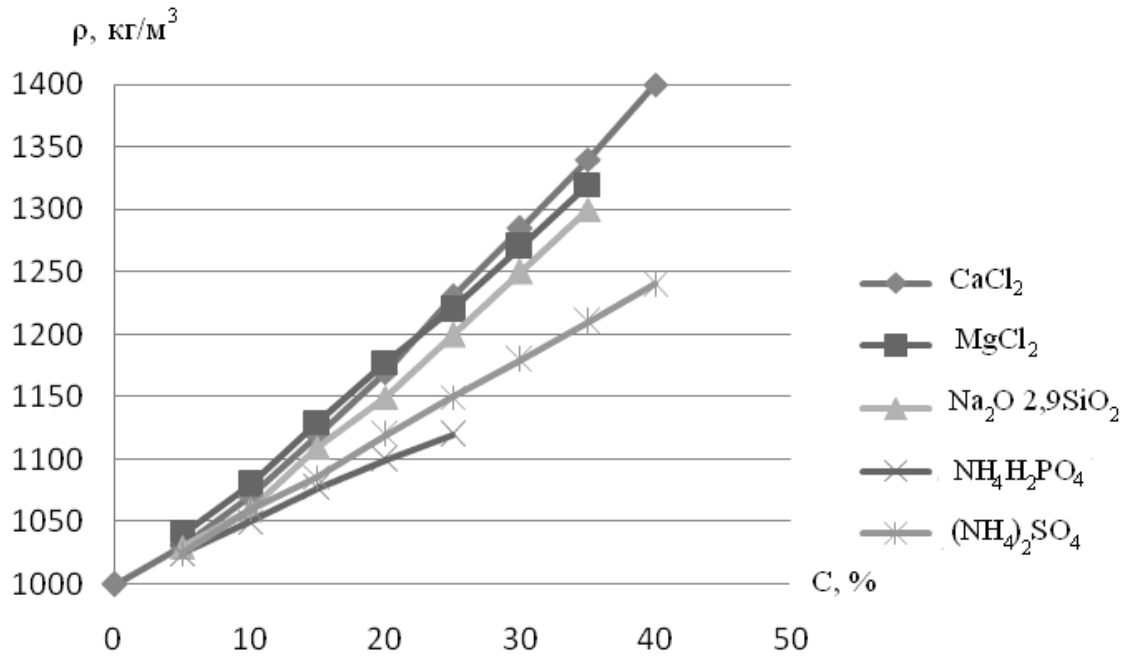


Рисунок 2.7. Зависимость плотностей водных растворов (ρ) от концентрации (C) для ряда веществ (20 °C)

2.2.3. Определение поверхностного натяжения и смачивающей способности растворов составляющих ГОС. Вода, как и водные растворы компонентов ГОС, имеет высокое значение поверхностного натяжения. Это приводит к их низкой проникающей способности, которая во многом обуславливается способностью жидкостей смачивать твёрдые поверхности. Поверхностное натяжение также влияет на степень распыла огнетушащей жидкости при гидравлическом и пневматическом распыливании. Снизить поверхностное натяжение таких растворов возможно путём введения в их состав поверхностно-активных веществ.

В пожарной практике в качестве ПАВ обычно применяют растворы пенообразователей. В таком качестве были опробованы пенообразователи: ПО-6К, «Морской», «Снежок», «Pygocool». Визуальные наблюдения позволили установить, что катализаторы гелеобразования, содержащие в своём составе соли двух и трехвалентных металлов, реагируют с растворами пенообразователей с образованием осадка. Катализаторы гелеобразования, содержащие в своём составе только однозарядные катионы, не вызывают образования осадка. Из четырёх выбранных пенообразователей, два - «Морской» и ПО-6К обнаружили небольшое помутнение при взаимодействии с растворами солей двух- и трёхвалентных металлов.

Первоначально было изучено влияние ПАВ на величины поверхностного натяжения растворов катализаторов гелеобразования: $MgCl_2$, $CaCl_2$, $FeSO_4$, $AlCl_3$, $AlBr_3$, NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$, $NH_4H_2PO_4$ и раствор гелеобразователя $Na_2O \cdot 2,95SiO_2$. Концентрации всех солей были выбраны

равными 5 % по массе. Измерения проводились методом отрыва кольца [172] (рис. 2.8).

Установлено, что наибольшее снижение величины поверхностного натяжения вызывали пенообразователи «Морской» и ПО–6К. Из графика видно, что только хлорид магния резко ухудшает поверхностную активность растворов пенообразователей. Наименьшее снижение поверхностной активности вызывают соли одновалентных металлов и аммония. Катализаторы гелеобразования – соли двух- и трёхвалентных металлов показали некоторое ухудшение поверхностной активности смачивателей. Это явление объясняется образованием малорастворимых солей двух и трёхвалентных металлов с растворами ПАВ, а также снижением прочности адсорбционных слоёв [173]. Соответствующие данные для некоторых составляющих ГОС приведены на рис. 2.9.

Для исследования смачивающей способности гелеобразных слоёв была использована методика, приведённая в ДСТУ 3789–98 «Піноутворювачі загального призначення для гасіння пожеж. Загальні технічні вимоги і методи випробувань» и модифицированная с целью применимости её для гелеобразующих систем. Изменение методики заключалось в способе внесения компонентов ГОС. Компоненты ГОС вводились распыливанием 5 мл гелеобразователя и 5 мл катализатора гелеобразования непосредственно в воронку с установленной в ней тканью (Рис. 2.10).



Рисунок 2.8. Установка для определения поверхностного натяжения методом отрыва кольца.

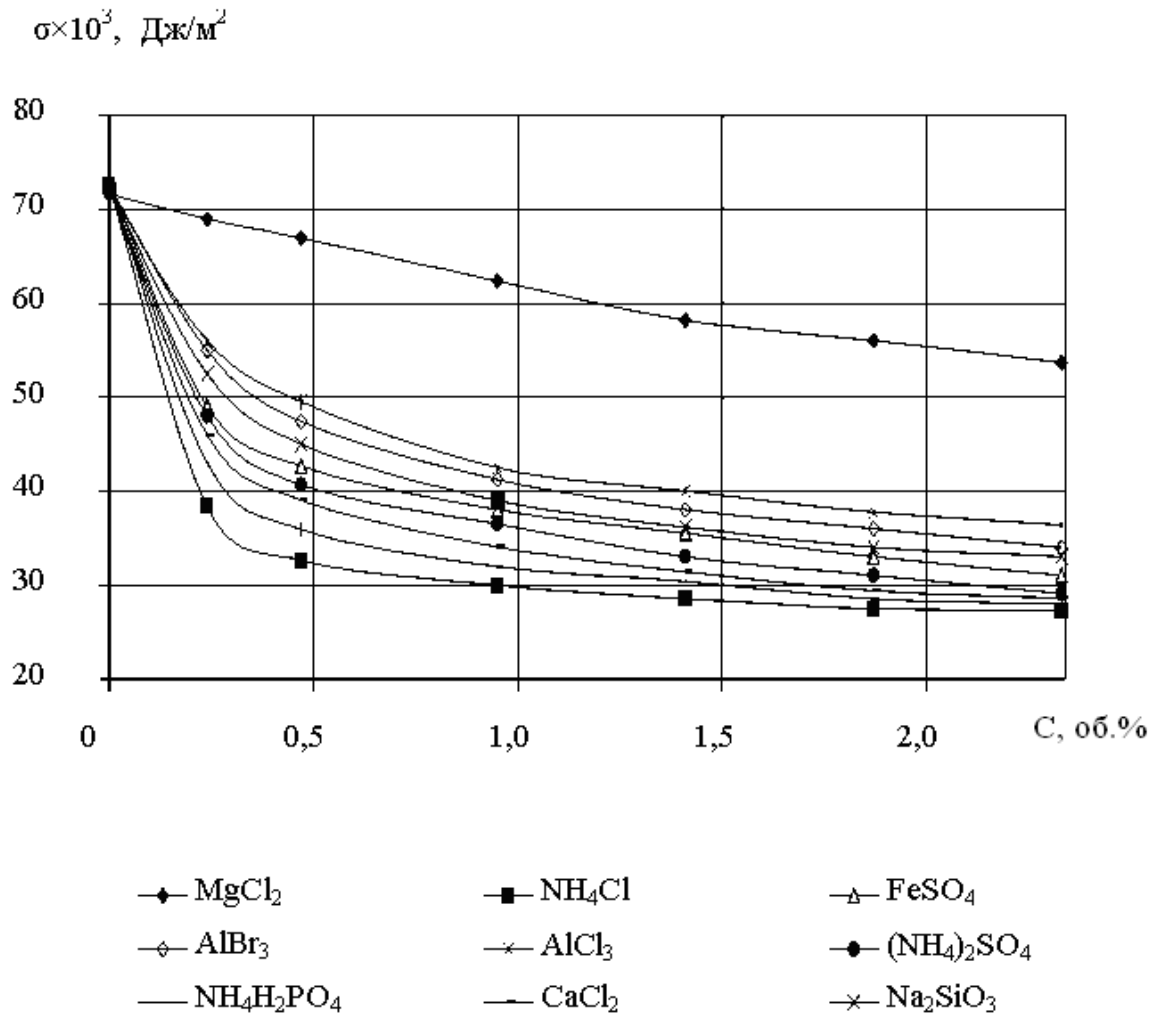


Рисунок 2.9. Зависимость поверхностного натяжения (σ) от содержания пенообразователя ПО-6К (C , об. %)

Первоначально методика была опробована на дистиллированной воде. Смачивающая способность воды при таком способе введения огнетушащего вещества превышала 1800 с. Такие же значения смачивающей способности показали и все гелеобразующие составы, не содержащие в своём составе ПАВ. При введении же в состав гелеобразующих композиций ПАВ значения смачивающих способностей достигали значений от нескольких десятков до несколько секунд. Для ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + \text{CaCl}_2$ смачивающая способность мало зависела от концентраций компонентов, определялась в основном концентрацией ПАВ. Так для концентраций пенообразователя ПО-6К равных 0,5; 1,0; 2,0 и 4% соответствующие значения смачивающей способности составляли: 22, 7, 3 и 2 с.



Рисунок 2.10. Внешний вид установки для определения смачивающей способности ГОС.

Эти значения близки к показателям смачивающей способности водных растворов этого пенообразователя. Близкие к отмеченным значениям смачивающих способностей были получены и для других силикатных гелеобразующих систем. Из катализаторов гелеобразования наибольшую смачивающую способность проявили растворы сульфата и дигидрофосфата аммония. Отсюда можно сделать вывод, что смачивающая способность гелей близка к смачивающей способности водных растворов с такими же добавками ПАВ.

2.2.4. Определение кислотности и коррозионных свойств ГОС и их компонентов. Кислотность растворов определяет их негативное действие на различные материалы, а также на животный и растительный мир. С этих позиций наиболее приемлемыми являются составы, имеющие нейтральную или слабощелочную реакцию среды. Количественно кислотно-основные свойства растворов выражаются с помощью водородного показателя (рН). Водородный показатель определяется как отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода ($a(\text{H}^+)$) в растворе: $\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+)$. Нейтральной среде отвечает значение рН равное семи. Близкими к нейтральности считаются растворы в интервале рН от 5 до 9. На практике

заметное негативное действие при не постоянном применении оказывают растворы с сильно кислым ($\text{pH} < 3$) и сильно щелочным ($\text{pH} > 11$) характером среды.

Для определения pH нами был использован индикаторный метод, который позволяет проводить определения с точностью 1 единицы pH. При этом использовалась универсальная индикаторная бумага фирмы «Лаксма» (Чехия). Определения проводили для разбавленных растворов (нижнее значение концентрационной области быстрого гелеобразования) и насыщенных растворов соответствующих веществ. Экспериментально полученные результаты приведены в табл.2.2.

Таблица 2.2

Интервалы значений pH водных растворов компонентов ГОС.

№	Компоненты ГОС	pH
1	$\text{Na}_2\text{O} \text{ nSiO}_2$	≥ 12
2	Na_2CO_3	11
3	NaOH	> 12
4	$\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaH}_2\text{PO}_4$	$> 12 - 4$
5	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$	11
6	CaCl_2	5
7	$\text{MgCl}_2, \text{MgSO}_4$	5
8	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{AlCl}_3, \text{AlBr}_3$	5
9	FeCl_3	1-2
10	FeSO_4	5
11	$\text{NH}_4\text{Cl}, \text{NH}_4\text{Br}, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	5-6
12	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	4-5

Наиболее агрессивными из рассмотренных растворов являются растворы NaOH, они реагируют со сплавами алюминия, разрушают ткани и сильно поражают кожу. Особенно опасно попадание таких растворов в глаза. Однако при подаче таких растворов в недостатке по отношению солям – катализаторам гелеобразования образующийся гель будет иметь слабокислый характер среды. Другим сильноагрессивным компонентом является FeCl_3 . Это агрессивность связана не столько с кислотностью раствора, сколько с его сильными окислительными свойствами. В дальнейшем эти растворы не показали каких-либо заметных преимуществ в своих огнетушащих свойствах и были исключены из дальнейшего рассмотрения.

Кроме определения кислотности компонентов ГОС была изучена кислотность образовавшихся гелей. Их значения рН оказались промежуточными между соответствующими значениями компонентов ГОС. При этом характер среды определялся компонентом, взятым в избытке.

Кроме кислотно-основных характеристик растворов были оценена их коррозионная активность. Для этого в соответствующие растворы были погружены образцы стали Ст 3 и сплава алюминия АЛ-9. Последний сплав используется в производстве пожарных стволов и рукавного оборудования. Также было изучено влияние растворов на материал рукава пожарного гуммированного. Испытания продолжались 120 суток. Установлено, что исследованные растворы за время испытаний не вызывают видимых коррозионных повреждений рассмотренных материалов. Исключениями являются растворы FeCl_3 и NaOH . Хлорид железа (+3) активно разрушал оба сплава и негативно влиял на материал пожарного рукава. Гидроксид натрия разрушал алюминиевый сплав и материал рукава.

2.3. Определение охлаждающего действия гелеобразующих систем и их компонентов

2.3.1. Термодинамический анализ охлаждающего действия ГОС. Под охлаждающим действием огнетушащего вещества понимают теоретически рассчитанное количество тепла, которое может поглотить огнетушащее вещество, смесь веществ или раствор при своём нагревании в очаге пожара. При этом предполагается, что огнетушащее вещество используется полностью, то есть отсутствуют потери. В таком случае речь идёт о теоретическом значении охлаждающего действия. Теплота, поглощаемая веществом, будет расходоваться на его нагревание (теплоёмкостная составляющая), плавление, испарение и химические превращения.

Одна из основных причин того, что до настоящего времени вода остаётся основным огнетушащим веществом является её уникально высокое охлаждающее действие. Среди веществ находящихся в жидком состоянии при обычных температурах она имеет наибольшую теплоту испарения (2254 кДж/кг при 25°C). Вода также имеет высокое значение удельной теплоёмкости.

Жидкофазные составы на основе воды также имеют высокое охлаждающее действие. Поэтому обычно вопрос о повышении их охлаждающего действия не ставится. Известно, что ряд твёрдых веществ имеют большее охлаждающее действие, чем вода [153-155]. Водные растворы различных веществ могут иметь как большее, так и меньшее, чем вода охлаждающее действие. Вопрос о влиянии растворённых в воде веществ на её охлаждающее действие в литературе освещён недостаточно [155].

Проведем теоретическую оценку охлаждающего действия воды и водных растворов солей, использующихся ранее в качестве катализаторов гелеобразования и не подвергающиеся в сухом виде термодеструкции при температурах до 500°C (CaCl_2 , MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Для этого сопоставим

количества тепла, ушедшее на нагревание соответствующих жидкостей, их испарение и последующий нагрев паров воды. В случае раствора учтём и количество тепла, ушедшего на нагревание твердого вещества, которое образовалось после испарения воды.

Первоначально сопоставим охлаждающее действие некоторой массы раствора с тем же количеством воды и растворенного вещества, которое содержится в этом растворе. Расчет для воды и чистого твердого вещества не представляет затруднений.

$$\begin{aligned} Q(\text{H}_2\text{O}) &= Q_{\text{нагр}}(\text{H}_2\text{O}) + Q_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O}) + Q_{\text{нагр}}(\text{H}_2\text{O, пар}) = \\ &= C_p(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T_1 + \Delta H_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) + \\ &+ C_p(\text{H}_2\text{O, пар}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T_2, \end{aligned} \quad (2.7)$$

где $Q_{\text{(нагр)}}(\text{H}_2\text{O})$ – теплота, необходимая для нагревания воды от начальной температуры (T_0) до 100°C ;

$$\Delta T_1 = 100 - T_0;$$

$Q_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O})$ – теплота, необходимая для испарения воды массой $m(\text{H}_2\text{O})$;

$Q_{\text{(нагр)}}(\text{H}_2\text{O, пар})$ – теплота, необходимая для нагревания паров воды массой $m(\text{H}_2\text{O})$ от температуры 100°C до конечной температуры T_1 ;

$$\Delta T_2 = T_1 - 100;$$

$C_p(\text{H}_2\text{O})$, $C_p(\text{H}_2\text{O, пар})$ – соответственно удельные теплоёмкости жидкой воды и паров воды;

$\Delta H_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O})$ – удельная теплота испарения воды.

В качестве твердого вещества рассмотрим вещество, не претерпевающее фазовых превращений вплоть до температуры T_1 . Охлаждающее действие такого вещества будет равно:

$$Q(\text{A}) = C_p(\text{A}) \cdot m(\text{A}) \cdot \Delta T = C_p(\text{A}) \cdot m(\text{A}) (T_1 - T_0), \quad (2.8)$$

где $C_p(\text{A})$ – удельная теплоёмкость вещества А;

$m(\text{A})$ – масса этого вещества.

Провести такой расчет для раствора, состоящего из воды массой $m(\text{H}_2\text{O})$ и растворенного в ней твердого вещества А массой $m(\text{A})$ затруднительно, так как при испарении воды из раствора изменяется его концентрация а, значит, и теплота испарения. Кроме того, для веществ, образующих кристаллогидраты, необходимы труднодоступные данные по теплотам ступенчатой дегидратации. Однако это затруднение можно обойти. Для этого процесс перехода раствора от температуры T_0 в состояние водяного пара и твердого вещества А при температуре T_1 (прямой процесс) разобьем на две стадии (рис.2.11). Первая стадия – переход из состояния раствора вещества А в воде при $T=T_0$ в состояние чистой воды и чистого вещества А при той же температуре. Тепловой эффект этой стадии

обозначим ΔH_2 . Вторая стадия – переход чистой воды и чистого вещества А при температуре T_0 в состояние пара при температуре T_2 и чистого вещества А при той же температуре. Тепловой эффект этой стадии обозначим ΔH_3 .

Соответствующий тепловой эффект прямого процесса перехода из состояния раствора вещества А в воде при температуре T_0 в состояние паров воды и чистого вещества А при температуре T_1 обозначим ΔH_1 . В соответствии с законом Гесса – тепловой эффект не зависит от пути процесса, а только от начального и конечного состояния:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3. \quad (2.9)$$

Очевидно, что ΔH_1 представляет собой охлаждающее действие раствора вещества А в воде, а ΔH_3 – это охлаждающее действие таких же масс вещества А и воды, как и в рассматриваемом растворе. ΔH_2 – представляет собой интегральную теплоту растворения вещества А в воде, взятую с обратным знаком:

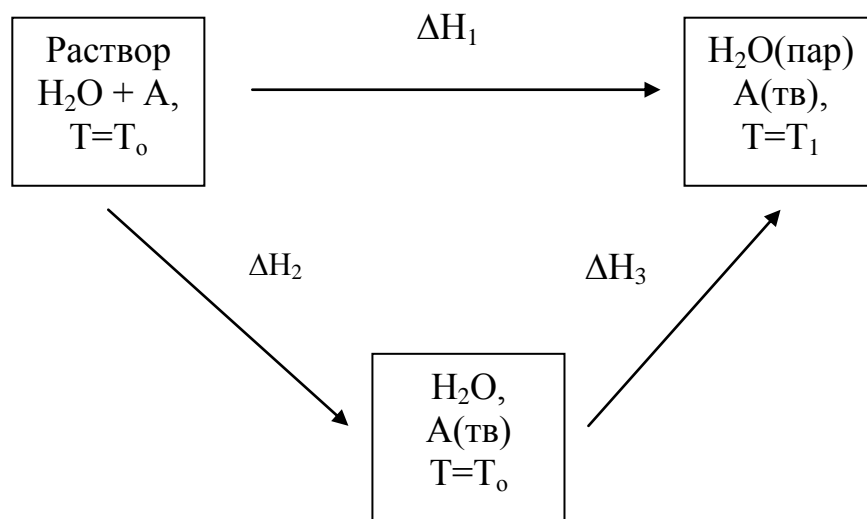


Рисунок 2.11. Два пути перехода раствора от начальной T_0 температуры до температуры T_1 .

$$\Delta H_2 = - \Delta H_{\text{раств.}} \quad (2.10)$$

С учетом соотношения (2.10) уравнение (2.9) можно записать:

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_{\text{раств.}} \quad (2.11)$$

Соотношение (2.11) равнозначно утверждению – охлаждающее действие раствора отличается от охлаждающего действия такой же массы чистых веществ, которая содержится в этом растворе на интегральную

теплоту растворения этого вещества в воде. Причем, если вещество растворяется в воде с выделением тепла ($\Delta H_{\text{раств}} < 0$), то охлаждающее действие раствора превышает охлаждающее действие такой же массы чистого вещества и воды, которые содержатся в этом растворе. Если же твердое вещество растворяется в воде с поглощением тепла ($\Delta H_{\text{раств}} > 0$), то охлаждающее действие такого раствора будет меньше охлаждающего действия соответствующих масс чистых веществ, образующих раствор.

Удобство применения уравнения (2.11) заключается в том, что интегральные теплоты растворения большинства веществ известны и приведены в химических справочниках [174-176].

В табл. 2.3 приведены результаты расчетов интегральных теплот растворения трех солей, используемых в качестве катализаторов гелеобразования. Теплоты растворения отнесены к 1 килограмму растворов с концентрациями солей 10, 20 и 30 массовых %.

При расчетах использовались интегральные теплоты растворения, полученные интерполяцией литературных данных [174-177]. Погрешность расчетов определяется погрешностью интерполяционных процедур и не превышает 1 кДж/кг.

Таблица 2.3.

Значения теплот растворения ($\Delta H_{\text{раств}}$), гидратации ($\Delta H_{\text{гидр}}$) и их разности для водных растворов разных концентраций

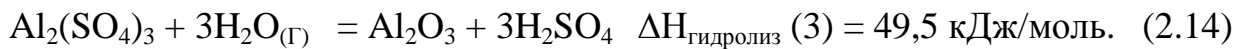
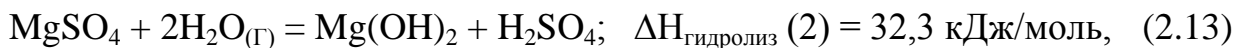
Веще- ство	$-\Delta H_{\text{раств}}$, (кДж/кг)			$\Delta H_{\text{гидр}}$, (кДж/кг)			$\Delta H_{\text{гидр}} - \Delta H_{\text{раств}}$, (кДж/кг)		
	10%	20%	30%	10%	20%	30%	10%	20%	30%
CaCl ₂	71	138	203	101	201	302	172	339	505
MgSO ₄	72	142	207	27	54	81	99	196	288
Al ₂ (SO ₄) ₃	100	196	273*	15	29	43*	115	225	316*

* – для насыщенного раствора Al₂(SO₄)₃.

Как видно из приведенных в табл. 2.3 данных, охлаждающее действие рассматриваемых растворов превышает охлаждающее действие такой же массы чистого вещества и воды, которые содержатся в этом растворе. Это превышение для концентрированных растворов достигает 200–300 кДж на 1 кг раствора, что соответствует 10-15 % от величины теплоты испарения воды. Анализ литературных данных по теплотам растворения также указывает, что для других веществ нельзя ожидать существенного повышения охлаждающего действия по сравнению с рассмотренными солями.

Необходимо также отметить, что, несмотря на строгость чисто термодинамического расчета, он справедлив только при точном выполнении указанных условий. В частности, условия о том, что при полном испарении воды из раствора вещества А образуется чистое твёрдое вещество и пары воды. В реальности, для многих веществ удаление последних порций воды сопровождается гидролизом. Для солей двухвалентных металлов процесс гидролиза может быть частичным, а для солей трехвалентных металлов обычно протекает необратимо до конца.

Провести точный учет вклада процесса гидролиза в охлаждающее действие раствора затруднительно. Это объясняется тем, что в большинстве случаев неизвестен качественный и количественный состав продуктов гидролиза. В качестве оценочных значений можно принять значения тепловых эффектов полного гидролиза рассматриваемых солей при стандартных условиях. Ниже приведены уравнения реакций гидролиза солей и соответствующие им значения тепловых эффектов. Эти расчеты проведены с использованием теплот образования веществ, заимствованных в литературе [174-177].



Как видно из приведенных результатов, для всех рассмотренных реакций, $\Delta H_{\text{гидролиз}} > 0$, что подтверждает известный факт об эндотермичности процесса гидролиза. Приведенные выше теплоты гидролиза пересчитаны на такие количества веществ, которые присутствуют в 1 кг 10, 20 и 30% водных растворов. Сравнение теплот гидролиза и теплот растворения позволяют заключить, что они являются величинами одного порядка. Это, в свою очередь, означает, что точный расчет охлаждающего эффекта раствора должен учитывать обе величины.

Для учета гидролиза, дополним схему (рис.2.11) стадией, учитывающей гидролиз (рис. 2.12).

Очевидно, что охлаждающее действие раствора будет включать три составляющие:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_3 - \Delta H_{\text{раств}} + \Delta H_{\text{гидр}} \quad (2.15)$$

Для веществ, растворяющихся в воде с выделением тепла ($\Delta H_{\text{раств}} < 0$), все три составляющих будут положительными. Это означает, что увеличение экзотермичности растворения и эндотермичности процесса гидролиза будут увеличивать охлаждающее действие раствора. В табл. 2.1 приведены суммарные вклады теплот растворения и теплот гидролиза в охлаждающее

действие раствора ($\Delta H_{\text{гидр}} - \Delta H_{\text{раств}}$) для трёх рассмотренных выше солей. Как видно из этих данных, суммарный вклад двух составляющих для 30% растворов составляет 300–500 кДж/кг, что приближается к 25% от величины теплоты испарения воды. Однако необходимо иметь в виду, что численные значения ($\Delta H_{\text{гидр}} - \Delta H_{\text{раств}}$) нужно рассматривать как максимальные из-за неопределенности с глубиной протекания реакции гидролиза.

Выше было проведено сравнение охлаждающего действия водного раствора твердого вещества и охлаждающее действие воды и чистого твердого вещества, взятые в тех же количества, в которых они содержатся в растворе. Практически более актуальным является сравнение охлаждающих действий одинаковых масс раствора и воды.

Сначала рассчитаем охлаждающее действие раствора. Для этого определим составляющую ΔH_3 .

$$\begin{aligned} \Delta H_3 = \Delta H_3(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_3(\text{A}) = C_p(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot (100 - T_0) + \\ + \Delta H_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) + C_p(\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot (T_2 - 100) + \\ + C_p(\text{A}) \cdot m(\text{A}) \cdot (T_2 - T_0). \end{aligned} \quad (2.16)$$

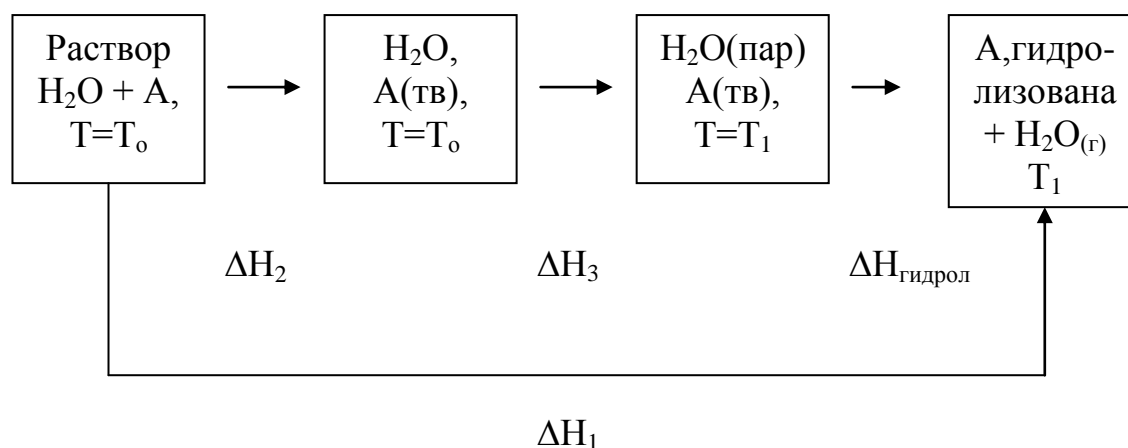


Рисунок 2.12. Два пути перехода раствора от начальной T_0 температуры до температуры T_1 с учетом стадии гидролиза.

Для вещества А принято, что оно в рассматриваемой области температур не претерпевает фазовых и полиморфных превращений. Если принять, что $T_0 = 25^\circ\text{C}$, а $T_1 = 400^\circ\text{C}$ (выше температуры разложения кристаллогидратов рассматриваемых веществ) можно рассчитать $\Delta H_3(\text{H}_2\text{O})$ и $\Delta H_3(\text{A})$ для 10%, 20% и 30% растворов. Соответствующие результаты для суммарной массы воды и твердого вещества А в 1 кг для растворов разных концентраций приведены в табл. 2.4.

В табл. 2.5 приведены результаты расчетов по охлаждающему действию 1 кг растворов ($\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_{\text{раств}}$) для избранного интервала температур.

Рассчитанное для этого же интервала температур охлаждающее действие воды составляет 3324 кДж/кг, что превосходит охлаждающее действие водных растворов рассмотренных солей. Причем, с увеличением концентрации растворов эта разница возрастает. Как показывают данные табл. 2.4, учёт гидролиза принципиально не меняет соотношение охлаждающих действий растворов и воды.

Таблица 2.4.

Значения ΔH_3 для воды ($\Delta H_3(\text{H}_2\text{O})$), вещества А ($\Delta H_3(\text{А})$) и их сумма (ΔH_3) для масс соответствующих растворам разных концентраций.

Вещества	10% соли			20% соли			30% соли		
	ΔH_3 (H_2O) кДж	ΔH_3 (А) кДж	ΔH_3 кДж	ΔH_3 (H_2O) кДж	ΔH_3 (А) кДж	ΔH_3 кДж	ΔH_3 (H_2O) кДж	ΔH_3 (А) кДж	ΔH_3 кДж
CaCl_2	2991	25	3016	2659	49	2708	2326	74	2400
MgSO_4	2991	30	3021	2659	60	2719	2326	90	2416
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	2991	28	3019	2659	57	2716	2376*	81	2407

* – для насыщенного раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Таблица 2.5.

Охлаждающие действия 1 кг растворов CaCl_2 , MgSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_{\text{раств}}$) при различных концентрациях соли.

Вещества	ΔH_1 , кДж/кг		
	10%	20%	30%
CaCl_2	3087	2846	2603
MgSO_4	3093	2861	2623
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	3119	2912	2680*

* – для насыщенного раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Для дальнейшего сопоставления охлаждающих свойств веществ необходимо определиться с температурным интервалом, в котором рассматривается его охлаждающее действие. В случае если рассматривается охлаждение зоны горения (пламени), в качестве верхнего значения температуры достаточно ограничиться значением температуры 1000°C . Эта температура соответствует температуре погасания пламени углеводородов.

При тушении ТГМ подавление пламенного горения ещё не означает надёжного прекращения горения. Поверхности большинства твёрдых веществ при горении нагреваются до температур $(500\text{--}800)^{\circ}\text{C}$. Это значительно превышает температуру самовоспламенения большинства продуктов термодеструкции ТГМ [12, 121]. Условием прекращения горения таких веществ является, как минимум, охлаждение их поверхностного слоя ниже температуры самовоспламенения газообразных продуктов термодеструкции. Однако при тушении реального пожара практически невозможно добиться, чтобы вся поверхность охладилась ниже температуры самовоспламенения ТГМ. В случае если будут выделяться газообразные горючие продукты термодеструкции, они смогут воспламениться даже от единичного локального участка нагретого выше температуры их воспламенения. Это приведет к последующему распространению пламени на всю область пространства над твёрдым материалом. Поэтому за условие необходимое и достаточное для прекращения горения твердых веществ принимается условие снижения температуры поверхностного слоя ниже температуры выхода горючих газообразных продуктов термодеструкции. Для разных ТГМ эта температура различна. Для наиболее распространённых сортов древесины она лежит в пределах $(230\text{--}280)^{\circ}\text{C}$ [144]. Отсюда можно заключить, основная составляющая охлаждающего действия ОВ должна проявляться до температур $(230\text{--}280)^{\circ}\text{C}$.

Здесь необходимо отметить, что поглощение тепла ОВ происходит при разных условиях. Сначала в пламени, температура которого превышает 1000°C , затем на поверхности ТГМ с температурой $(500\text{--}800)^{\circ}\text{C}$ и наконец на поверхности охлажденной до более низких температур. Поэтому высокотемпературная составляющая охлаждающего действия может проявляться на начальных стадиях тушения и не проявляться на конечной стадии.

При выборе веществ добавки, которых к воде способны повысить её охлаждающее действие необходимо принять во внимание ряд фактов. Во-первых, теплота испарения воды превосходит теплоты испарения всех жидкостей в выбранном температурном интервале. Во-вторых, теплоты плавления веществ значительно уступают их теплотам испарения. В-третьих, теплоёмкостная составляющая охлаждающего действия в рассматриваемом интервале температур значительно уступает составляющей связанной с испарением вещества. Также необходимо учесть, что хотя рабочий интервал теплоёмкостной составляющей для воды (до 100°C) меньше, чем для многих других веществ, вода имеет заметное преимущество в самом значении удельной теплоёмкости. Единственной составляющей охлаждающего

действия вещества, которая может повысить соответствующее свойство воды является теплота химической реакции термического разложения (термодеструкции) этого вещества. Численные значения тепловых эффектов химических реакций могут превышать теплоту испарения воды. А вода не обладает этой составляющей охлаждающего действия в рассматриваемом интервале температур.

В работах [153, 154] приведён ряд твёрдых веществ, которые имеют охлаждающее действие больше чем вода (формиат аммония и кристаллогидраты ряда солей). Эти вещества имеют более широкий температурный интервал охлаждающего действия по сравнению с водой. Кроме того, они подвергаются термодеструкции при повышенных температурах. Это подтверждает заключение, что поиск веществ способных повысить охлаждающее действие воды должен вестись среди веществ расширяющих температурный интервал охлаждающего действия. Ещё более важным фактором повышения охлаждающего действия является максимально большое значение эндотермического эффекта термодеструкции таких веществ.

В первую очередь среди группы таких веществ обычно рассматривают термически нестойкие карбонаты. Из приемлемых по экономическим и экологическим соображениям карбонатов, разлагающихся в выбранном интервале температур можно выделить следующие: $MgCO_3$, $MnCO_3$, $FeCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3 . Первые три вещества нерастворимы в воде, однако при тушении можно использовать их водные суспензии. Для пяти выбранных карбонатов были проведены расчёты тепловых эффектов разложения при стандартных условиях с использованием справочных данных [176]. Соответствующие значения ΔH°_{298} приведены в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Значения теплот термического разложения (ΔH°_{298}) ряда карбонатов.

Вещество	$MgCO_3$	$MnCO_3$	$FeCO_3$	$(NH_4)_2CO_3$	NH_4HCO_3
ΔH°_{298} , кДж/кг	1202,4	896,5	685,3	1782,3	1572,6

Как видно из приведённых данных удельные теплоты термического разложения рассмотренных карбонатов значительно уступают удельной теплоте испарения воды. Это говорит об их более низком, чем у воды охлаждающем действии.

Другим классом соединений, которые разлагаются в рассматриваемом температурном интервале, являются галогениды и сульфаты аммония. Под температурой разложения понимают температуру, при которой давление газообразных продуктов термодеструкции становится равной стандартному давлению (101,3 кПа). Заметный распад веществ начинается при

температурах значительно меньших приведённых в справочниках. При этом равновесное давление газообразных продуктов термодеструкции будет меньше стандартного давления. Так, анализ справочных данных по зависимости равновесных давлений разложения галогенидов аммония от температуры [177] показывает, что давление равно одной десятой от стандартного достигается при температурах приблизительно на 100°C меньших чем соответствующие значения для стандартного давления. Кроме того, известно, что за счет гидролиза разложение водных растворов этих солей происходит ещё при более низких температурах.

В табл. 2.7 приведены температуры разложения аммонийных солей в сухом виде, рассчитанные значения их теплот разложения и растворимости веществ в воде при 25°C.

Таблица 2.7

Температуры разложения ($T_{\text{разл}}$), теплоты разложения (ΔH°_{298}) и растворимости в воде (S) ряда солей аммония.

Вещество	NH ₄ F	NH ₄ Cl	NH ₄ Br	NH ₄ I	(NH ₄) ₂ SO ₄
$T_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$	238	338	394	405	>218
$\Delta H^{\circ}_{298},$ кДж/кг	3895	3284	1939	1250	3815
S, г/100 г	37,0	37,2	74,2	172,3	76,9

Разложение некоторых аммонийных солей – многостадийные процессы. Однако конечными продуктами разложения аммонийных солей в рассматриваемом интервале температур являются аммиак и соответствующий галогеноводород (в случае сульфата аммония – аммиак, вода и оксид серы (VI)). Так как тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса расчёты были проведены для соответствующих конечных продуктов. Все результаты относятся к 1 кг исходного вещества. Как видно из приведенных данных теплоты разложения трёх солей превышают теплоту испарения воды.

Так как предполагается в качестве компонента ГОС использовать водные растворы, проведём расчет охлаждающего действия 1 кг 30% водного раствора одной из солей ((NH₄)₂SO₄). Для этого рассмотрим термодинамический цикл (рис.2.13).

В соответствии с законом Гесса – тепловой эффект не зависит от пути процесса, а только от начального и конечного состояния:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (2.17)$$

Очевидно, что ΔH_1 представляет собой охлаждающее действие раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в воде, а ΔH_3 – это охлаждающее действие таких же масс $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и воды, как и в рассматриваемом растворе. ΔH_2 – представляет собой интегральную теплоту растворения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в воде, взятую с обратным знаком:

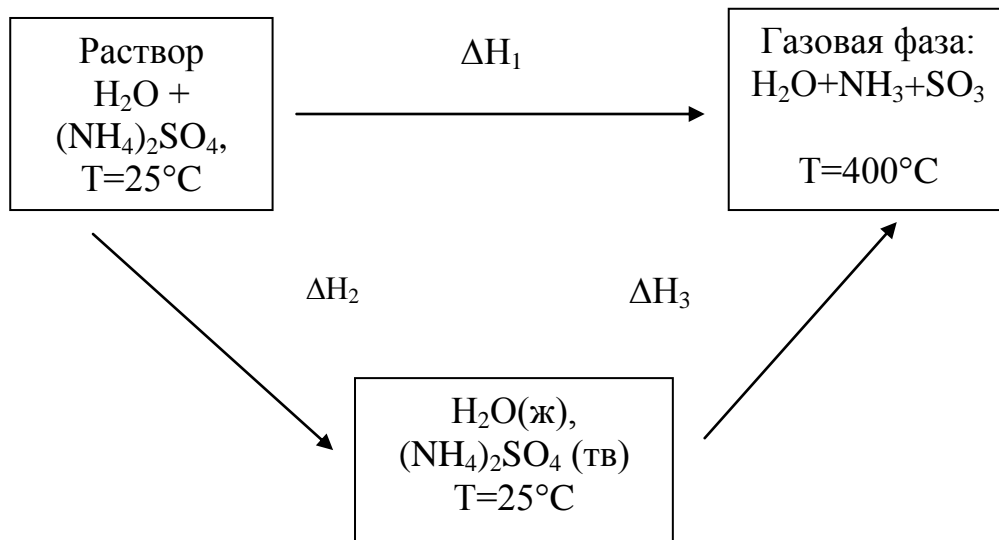


Рисунок 2.13. Два пути перехода раствора с начальной температурой 25°C в состояние газа с температурой 400°C

$$\Delta H_2 = - \Delta H_{\text{раств.}} \quad (2.18)$$

С учетом соотношения (2.12) уравнение (2.11) можно записать:

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_{\text{раств.}} \quad (2.19)$$

ΔH_3 будет состоять из двух составляющих. Первая составляющая относится к воде ($\Delta H_3(\text{H}_2\text{O})$), а вторая составляющая к сульфату аммония $\Delta H_3((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$. Теоретическое значение величины охлаждающего действия 1 кг воды в рассматриваемом интервале температур было рассчитано ранее в работе [178] ($\Delta H_3(\text{H}_2\text{O})=3324$ кДж/кг). Составляющую $\Delta H_3((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ разобьем на две части, первая связанная с нагреванием вещества от 25 до 400°C , вторая с разложением соли. С учётом того, что масса сульфата аммония в растворе равна $0,3$ кг получим:

$$\begin{aligned} \Delta H_3((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) &= m \cdot C_p(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \Delta T + m \cdot \Delta H_{\text{разлож}} = \\ &= 0,3 \cdot 1,42 \cdot (400-25) + 0,3 \cdot 3815 = 1305 \text{ кДж} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Вклад воды также рассчитаем с учётом того, что её масса в растворе 0,7 кг.

$$\Delta H_3(\text{H}_2\text{O})=3324 \cdot 0,7=2327 \text{ кДж.} \quad (2.21)$$

Тогда суммарное значение ΔH_3 будет равно:

$$\Delta H_3=\Delta H_3((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)+\Delta H_3(\text{H}_2\text{O})=1305+2327=3632 \text{ кДж/кг(раствора).} \quad (2.22)$$

Интегральная теплота растворения сульфата аммония равна 159 кДж/кг [174-177]. Охлаждающее действие 1 кг 30 % раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ будет равно:

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_{\text{раств}}=3632-159=3473 \text{ кДж/кг(раствора).} \quad (2.23)$$

Это значение на 5 % больше чем охлаждающее действие воды. При охлаждении ТГМ преимущество раствора сульфата аммония по сравнению с водой ещё больше возрастет в связи с тем, что пары воды в отличие от сульфата аммония практически не принимают участие в охлаждении поверхности. Промежуточные твёрдые и жидкие продукты термодеструкции сульфата аммония внесут дополнительный (теплоёмкостный) вклад в охлаждающее действие этого вещества.

Несмотря на то, что фторид аммония имеет большую, чем сульфат аммония теплоту термодеструкции, расчет для водного раствора NH_4F показывает, что этот раствор уступает охлаждающему действию раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Это происходит из-за того, что фторид аммония имеет существенно меньшую растворимость по сравнению с сульфатом аммония.

Приведённый подход позволяет получить теоретические значения охлаждающего действия для растворов веществ, с точно известными продуктами термодеструкции. Такие расчёты затруднительно провести для растворов гидрофосфатов аммония, полисиликата натрия и гелеобразной композиции. Для последних нет надежных данных по температурным интервалам и стадиям их термического разложения. Полученные расчётные значения охлаждающего действия не учитывают возможность побочных процессов и потерь ОВ в условиях реального пожаротушения. Поэтому необходимо провести экспериментальное определение тепловых эффектов процессов происходящих при нагревании соответствующих растворов.

2.3.2. Экспериментальное определение охлаждающего действия ГОС методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Для экспериментального определения «теоретических» значений охлаждающего действия целесообразно применить метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [179]. Этот метод позволяет определить

соответствующие тепловые эффекты с точностью ~15%, что является достаточным для выбранных целей.

Полученные методом ДСК результаты можно назвать «теоретическими», так как они соответствуют условию полного отсутствия потерь ОВ. Для определения «реального» охлаждающего действия необходимо проведение эксперимента в условиях приближенных к тушению реального пожара. Такая методика до настоящего времени не была разработана. Причём эксперимент по изучению «реального» охлаждающего действия должен моделировать условия подачи жидкофазного ОВ и условия контакта его с нагретой поверхностью.

При тушении ТГМ надежное их охлаждение является залогом успешного тушения. Охлаждающее действие огнетушащего состава складывается из нескольких составляющих. Тепло может поглощаться за счёт нагревания ОВ (теплоёмкостная составляющая), его плавления и испарения. Также возможно поглощение тепла за счёт протекания химических превращений происходящих при нагревании огнетушащей композиции.

Установить температурные области фазовых переходов и получить оценочные значения теплот процессов, происходящих при нагревании веществ, позволяет метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [179]. С использованием термоаналитической системы “Mettler TA 3000” (рис. 2.14).

были сняты ДСК – термограммы гелеобразных систем $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ и $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ при разных концентрациях и соотношениях компонентов. Для сравнения были сняты ДСК – термограммы растворов CaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ и воды. Измерения проводили в воздушной атмосфере в алюминиевых тиглях с полузакрытым положением крышки. Измерения проводились в интервале температур $(20-450)^\circ\text{C}$ при скорости сканирования 10 К/мин. Навески изученных материалов составляли (20–30) мг.

Огнезащитные гели получали одновременным распыливанием водных растворов жидкого натриевого стекла концентрацией от 5 до 30% и раствором хлорида кальция и сульфата аммония с концентрациями от 5 до 40%. Усреднение состава геля проводилось механическим перемешиванием гелеобразной композиции. Все ДСК–термограммы имели качественно одинаковый вид (рис.2.15) с глубоким эндотермическим экстремумом в области температур $(100-150)^\circ\text{C}$. В случае систем содержащих большие концентрации или большой избыток CaCl_2 эндотермический эффект заканчивался при $(160-165)^\circ\text{C}$.



а



б

Рисунок 2.14. Термоаналитическая система “Mettler TA 3000”
а – внешний вид установки, б -- – рабочий стол установки;



в



г

Рисунок 2.14. Термоаналитическая система “Mettler TA 3000”
в – ДСК–ячейка, г – микротигли.
вид установки; б – рабочий стол; в – ДСК–ячейка, г – микротигли.

При смешивании компонентов гелеобразующей системы $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ происходит реакция:



Таким образом, гель содержит в качестве твёрдой фазы полисиликат кальция и водный раствор хлорида натрия. Кроме того, в случае если растворы взяты в неэквивалентных количествах, в растворе будут находиться вещества, находящиеся в избытке. В случае если в избытке был взят полисиликат натрия, он через некоторое время образует силикагель:

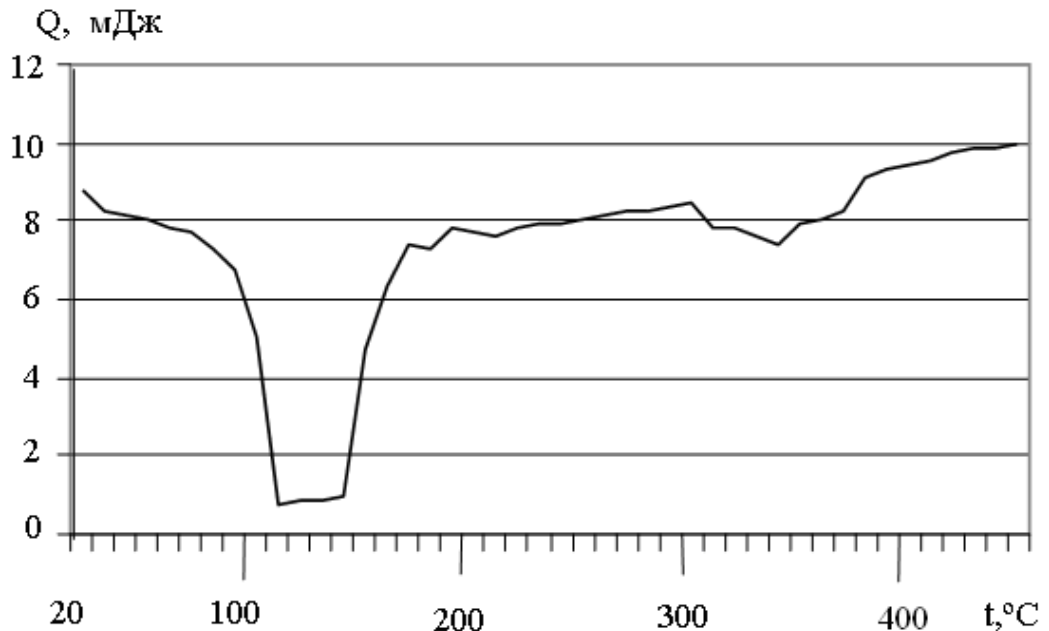
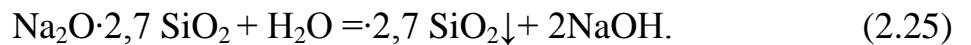
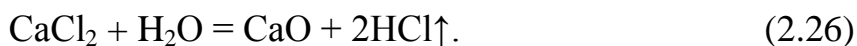


Рисунок 2.15. ДСК термограмма гелевой композиции $10\% \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2 + 20\% \text{CaCl}_2 + 70\% \text{H}_2\text{O}$

Таким образом в случае избытка силикатной составляющей в растворе кроме твёрдой фазы будет находиться раствор NaOH и NaCl . В случае избытка хлорида кальция в растворе будут находиться NaCl и CaCl_2 .

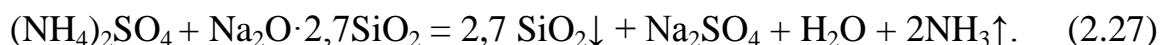
Охлаждающее действие гелей будет определяться теплотой испарения воды из растворов соответствующих веществ (NaCl , CaCl_2 , NaOH), теплотой разложения кристаллогидратов и теплотой десорбции воды из силиката кальция и силикагеля. При удалении последних порций воды, в случае избытка в системе хлорида кальция, происходит гидролиз этой соли:



Выделение хлороводорода было ранее экспериментально зафиксировано во всех системах содержащих избыток хлорида кальция [180].

Как показывает анализ термограмм, все эти процессы протекают одновременно. Их эндотермические эффекты перекрываются и на термограммах наблюдаются широкие минимумы.

При смешивании компонентов гелеобразующей системы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ происходит реакция:



Соответственно при избытке силикатной составляющей гель будет состоять из силикагеля и сульфата натрия. При избытке аммонийной соли кроме этих веществ в геле будет присутствовать сульфат аммония. Именно наличие последней соли может привести к увеличению охлаждающего действия всей ГОС.

Метод ДСК позволяет количественно сопоставить значения тепловых эффектов. Это можно сделать, сопоставив площади эндотермических пиков для разных растворов, если измерения проводились при одинаковых режимах сканирования и при близких навесках исследуемых образцов. При этом нужно иметь в виду, что соответствующие площади пиков не включают составляющей учитывающей теплоемкость образцов. Площади пиков связаны с теплотами процессов связанных с испарением воды, разложением кристаллогидратов, химическим превращениям и десорбцией воды.

Сравнение термограмм гелей с термограммой воды позволило сделать следующие выводы. Эндотермические эффекты, наблюдаемые при нагревании гелей, полученных при избытке хлорида кальция, практически не отличаются от тепловых эффектов для чистой воды. Соответствующие эффекты для систем, содержащих избыток силикатной составляющей и для чистого силиката натрия меньше эндотермических эффектов для воды приблизительно на 20%. Эндотермические эффекты для систем содержащих значительные количества сульфата аммония и дигидрофосфата аммония несколько превышали тепловые эффекты для воды. Эти выводы находятся в качественном согласии с результатами теоретических расчетов охлаждающих действий растворов солей, полученных выше.

ДСК–термограммы также позволяют установить, что температурные области эндотермических эффектов гелей и компонентов гелеобразующих систем лежат в области предшествующей температурной области воспламенения большинства твёрдых горючих материалов. Это позволяет

использовать охлаждающее действие огнезащитных гелей в наибольшей степени.

На основании теоретических расчетов и проведенных экспериментальных исследований можно заключить, что экзотермический эффект гидратации солей, приводящий к образованию жидких растворов не позволяет увеличить охлаждающее действие воды. Однако здесь необходимо иметь в виду, что выше были рассмотрены интегральные теплоты растворения. Известно, что присоединение первых молекул воды к многозарядным ионам являются высокоэнергетическими процессы. Это приводит к тому, что ряд кристаллогидратов солей имеют более высокое охлаждающее действие, чем вода. Например, в работе [154] установлено, что кристаллогидрат $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ превосходит по охлаждающему действию воду. Однако кристаллогидраты являются при обычных температурах твердыми веществами и в рассмотрение как компоненты ГОС не входят. Введение же в водные огнетушащие составы веществ имеющих большие теплоты термодеструкции ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$) позволяет повысить их охлаждающее действие по сравнению с водой.

Приведенные выше расчёты и экспериментальные определения охлаждающего действия не учитывают потери ОВ при тушении реального пожара. Основные потери ОВ связаны со стеканием жидкости с обрабатываемых поверхностей и ухудшение теплосъёма с твердых поверхностей из-за явления Лейденфроста. По мнению авторов работы [166] теплообмен при контакте ОВ с конденсированной фазой является основным фактором успешного тушения ТГМ. Для определения охлаждающего действия ГОС и отдельных их компонентов в условия приближённых к реальным условиям тушения пожара необходимо провести соответствующее экспериментальное определение.

2.3.3. Экспериментальное определение охлаждающего действия ГОС в условиях, приближённых к реальным. При реальном пожаре часть потерь связана с несовершенством подачи ОВ в очаг пожара. В основном это обусловлено особенностями обтекания газо-жидкостным потоком объекта тушения и уносом капель жидкости конвективными потоками. Также возможно стекание части жидкости с твёрдых поверхностей. В случае использования ГОС последний фактор практически отсутствует. Первые же два фактора могут вносить существенную поправку в результаты опыта. Одним из существенных факторов, которые увеличивают потери жидкофазных ОВ при тушении пожара является эффект плёночного кипения. За счёт образования паровой прослойки между каплями жидкости и нагретой твёрдой поверхностью, капли жидкости не смачивают её, а уносятся конвективными потоками или падают вниз. Поэтому эксперимент по

изучению «реального» охлаждающего действия должен моделировать условия подачи жидкофазного ОВ и условия контакта его с нагретой поверхностью.

Для экспериментального исследования охлаждающего действия в условиях моделирующих реальные была сконструирована и изготовлена лабораторная установка (Рис. 2.16). Она состояла из металлической пластины размерами $250 \times 175 \times 10$ мм массой 3,3 кг. К пластине была прикреплена ручка в виде металлического стержня. Также в геометрическом центре пластины было просверлено углубление диаметром 1,5 мм и глубиной 5 мм для размещения термопары.

Для осуществления одновременной подачи двух компонентов гелеобразующего состава в виде распыленной струи использовались пневматические распылители ОП-301, каждый из которых обеспечивал расход ОВ до 5 мл/с. Для определения массы ОВ поданного на охлаждение использовались технические весы. Погрешность определения массы не превышала 1 г. Температура пластины определялась с помощью термопары ТХА и регистрирующего вольтметра МПП 254 с точностью ± 5 °С.

Методика проведения эксперимента заключалась в следующем. Металлическая пластина с помощью газовых горелок нагревалась до температуры на $40\text{--}50$ °С больше заданной. После этого она с помощью штативов закреплялась в вертикальном положении на стенде. В углубление в пластине вводилась термопара. Через 1 минуту начиналась запись показаний прибора, которая проводилась через каждые 30 с. При достижении заданной температур на поверхность пластины подавались компоненты гелеобразующей системы. Запись показаний продолжалась 5 минут после подачи ОВ.

На основании полученных данных строилась кривая охлаждения. По методике принятой в калориметрии [181] определялось понижение температуры (ΔT) пластины за счёт воздействия ОВ. Такая процедура позволяла учесть потери тепла за счёт теплообмена с окружающей средой.

Кроме гелеобразующих систем, содержащих сульфат аммония, по такой же методике было изучено охлаждающее действие воды и гелеобразующий состав $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$. Исследования проводились при семи температурах от 150 до 450 °С.



а



б

Рисунок 2.16. Установка для определения охлаждающего действия ГОС
а – разогрев металлической пластины, б – подача на нагретую пластину распыленной воды;



в



г

Рисунок 2.16. Установка для определения охлаждающего действия ГОС
в – подача на нагретую пластину ГОС, г – пластина после окончания подачи ГОС.

На основании значений ΔT , рассчитывалось количество тепла поглощенное ОВ:

$$Q = c_p \cdot m \cdot \Delta T, \quad (2.28)$$

где c_p – удельная теплоёмкость материала пластины (стали);
 m – масса пластины.

Охлаждающее действие ($Q_{\text{охл}}$) определялось как количество поглощенного ОВ тепла отнесённое к единице его массы ($m_{\text{ов}}$):

$$Q_{\text{охл}} = Q / m_{\text{ов}}. \quad (2.29)$$

Все значения охлаждающего действия рассчитаны как среднее арифметическое из трёх независимых определений. Полученные результаты представлены на рис. 2.17.

Как видно из рисунка охлаждающее действие воды превышает охлаждающее действие гелеобразующих составов при температурах твердой поверхности до 250 °С. При повышении температуры охлаждающее действие воды начинает падать, а гелеобразующих составов возрастать. Падение охлаждающего действия воды с ростом температуры связано с тем, что при температурах более (165–170)°С между каплями воды и твердой поверхностью образуется паровая плёнка, которая затрудняет теплообмен (эффекта Лейденфроста). Мелкие капли воды уносятся восходящими тепловыми потоками, что и приводит к уменьшению охлаждающего действия. Сопоставление экспериментально полученных значений охлаждающего действия воды ((1000–1500) кДж/кг) с теоретическим значением (3324 кДж/кг) показывает, что потенциал охлаждающего действия воды используется менее чем на 50 %.

Для концентрированных водных растворов, к которым относятся рассматриваемые гелеобразующие составы, ухудшение теплообмена за счёт образования паровой плёнки по данным работы [55] существенно меньше, чем у воды. Кроме того, использование водных растворов позволяет расширить температурный интервал их охлаждающего действия. Твердые вещества, образующиеся после испарения воды, продолжают поглощать тепло при своём нагревании (теплоёмкостная составляющая) и плавлении при температурах свыше 100 °С.

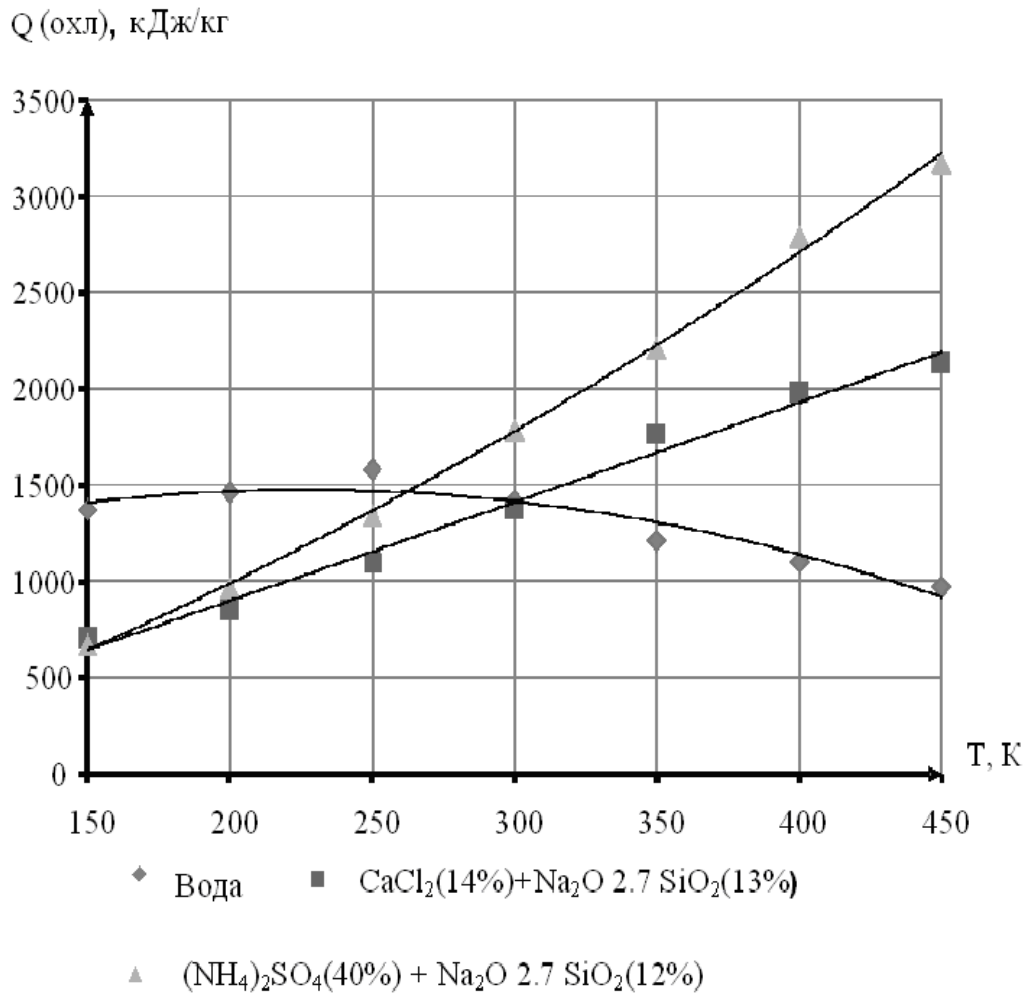


Рисунок 2.17. Зависимость охлаждающих действий ОБ (Q) от температуры (Т) для различных ОБ.

Для гелеобразующей системы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(40\%)+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7 \text{SiO}_2(12\%)$ начиная с температуры 218°C начинает проявляться и составляющая связанная с поглощением тепла при термическом разложении сульфата аммония. Так как термодеструкция сульфата аммония процесс многостадийный, увеличение температуры приводит к задействованию дополнительных эндотермических стадий разложения. Это приводит к увеличению охлаждающего действия сульфата аммония при увеличении температуры.

Из рис. 2.17 также видно, что охлаждающее действие гелеобразующей системы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(40\%) + \text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(12\%)$ существенно превосходит соответствующую характеристику для системы $\text{CaCl}_2(14,4\%)+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7 \text{SiO}_2(13\%)$. Последняя система имела наибольшее охлаждающее действие из ранее исследованных систем [127]. Этот факт можно объяснить тем, что в составе последней системе нет вещества на термодеструкцию которого расходуется большое количество тепла.

Для выявления количественной взаимосвязи между охлаждающим действием ГОС и концентрациями компонентов был поставлен эксперимент типа 2^2 . Матрица планирования эксперимента, результаты опытов и выбранные интервалы варьирования представлены в табл. 2.8 и 2.9.

Обработка результатов эксперимента позволила вычислить коэффициенты регрессии [182].

Для системы $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2)$ зависимость охлаждающего действия от состава адекватно описывается линейным уравнением (в натуральных координатах):

$$Q_{\text{охл}} = 1480 - 15 \cdot \omega(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2) + 36 \cdot \omega(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4. \quad (2.30)$$

Для системы $(\text{MgCl}_2, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) + (\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2)$ соответствующая зависимость имеет вид:

$$Q_{\text{охл}} = 1476 - 21 \cdot \omega(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2) + 36 \cdot \omega(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,28 \cdot \omega(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2) \cdot \omega(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4. \quad (2.31)$$

Таблица 2.8.

Матрица планирования эксперимента по изучению влияния концентраций $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ (ω_1) и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (ω_2) на охлаждающее действие $Q_{\text{охл}}$ ГОС $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ при температуре 400°C .

Уровень и интервал варьирования факторов	$\omega_1, \%$	$\omega_2, \%$	$Q_{\text{охл}}, \text{кДж/кг}$		
			$Q_{\text{охл}}(1)$	$Q_{\text{охл}}(2)$	$Q_{\text{охл}}(\text{cp})$
Нулевой уровень	18	26			
Интервал варьирования	10	14			
Верхний уровень	28	40			
Нижний уровень	8	12			
Опыты					
1	–	+	2890	2750	2820
2	+	+	2450	2580	2525
3	–	–	1740	1860	1800
4	+	–	1430	1550	1490

Воспроизводимость процесса проверялась по критерию Кохрена. Проверка адекватности модели выполнялась с помощью критерия Фишера. При этом для системы $(\text{MgCl}_2, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) + (\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2)$ был поставлен дополнительный эксперимент при значениях факторов находящихся на нулевом уровне.

Как видно из соотношений 3.9 и 3.10, увеличение концентрации сульфата аммония приводит к соответствующему увеличению охлаждающего действия. Этот факт подтверждает правильность ранее установленных на основе термодинамических расчётов и экспериментальных определений (метод ДСК) закономерностей. Анализ этих уравнения также позволяет заключить, что увеличение концентрации силикатной составляющей приводит к уменьшению охлаждающего действия ГОС.

Таблица 2.9.

Матрица планирования эксперимента по изучению влияния концентраций $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ (ω_1) и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (ω_2) на охлаждающее действие $Q_{\text{охл}}$ ГОС ($\text{MgCl}_2(4 \%)$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) + $(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2)$ при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Уровень и интервал варьирования факторов	$\omega_1, \%$	$\omega_2, \%$	$Q_{\text{охл}}, \text{кДж/кг}$		
			$Q_{\text{охл}}(1)$	$Q_{\text{охл}}(2)$	$Q_{\text{охл}}(\text{ср})$
Нулевой уровень	6	4			
Интервал варьирования	12	12			
Верхний уровень	28	36			
Нижний уровень	4	12			
Опыты					
1	–	+	2730	2750	2740
2	+	+	2410	2530	2470
3	–	–	1750	1930	1840
4	+	–	1430	1390	1410

Из всех, изученных ГОС, наибольшим охлаждающим действием обладает система $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ (8 %) + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (40 %). Несколько уступает ей система $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ (4 %) + $(\text{MgCl}_2(4 \%), (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(36 \%))$. Охлаждающее действие последних систем на 40 % превосходит соответствующие характеристики для системы $\text{CaCl}_2(14,4\%)+\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2(13\%)$ и более чем в 2 раза для воды. Охлаждающее действие систем содержащих в своём составе наряду с сульфатом аммония и фосфат аммония занимают промежуточное положение между сульфатаммонийной и хлоркальциевой системами ($Q_{\text{охл}} = 2523 \text{ кДж/кг}$ при $400 \text{ }^\circ\text{C}$).

Таким образом, экспериментальные результаты подтвердили теоретически полученные данные о высоком охлаждающем действии растворов содержащих сульфат аммония.

2.3.4. Моделирование динамики охлаждения ТГМ гелеобразными слоями. Для оценки параметров охлаждения тел гелеобразными слоями целесообразно провести математическое моделирование такого процесса [183-184].

В работе данная проблема рассматривается как задача охлаждения массивного тела (полупространства) однородно нагретого до температуры t_0 , превышающей некий критический уровень t_c , являющийся температурой равновесия паров воды с влажным гелем. Для охлаждения тела на него наносится пленка влажного геля с температурой $t_{g0} < t_c$. Вследствие теплового воздействия со стороны охлаждаемого тела гель сначала нагревается до температуры t_c , а далее (в случае возможности отвода образующегося пара) «сушится»: происходит переход жидкой составляющей геля в газообразную фазу с последующим удалением пара. В процессе охлаждения массивного тела реализуются два последовательных этапа: А) прогрев влажного геля до температуры t_c с последующим «выкипанием» жидкой фазы геля; Б) остывание массивного тела с отводом тепла во внешнюю среду через теплоизолирующий слой образовавшегося сухого геля. Опишем эти этапы подробнее.

А) Сначала влажный гель образует на плоской поверхности массивного тела плоскую пленку толщиной h_g . Далее за счет тепла, поступающего от массивного тела, идет процесс прогрева пленки влажного геля до температуры t_c . Его динамика такова: сначала за пренебрежимо малое время температура геля в плоскости контакта гелиевой пленки с массивным телом (пространственная координата $x = 0$ на рисунке 2.18) достигает величины t_c . Далее фронт критического прогрева (до температуры t_c) движется по влажному гелю справа налево (на рисунке), при этом нарастание температуры влажного геля справа от фронта пренебрежимо мало. На этой стадии испарение подавляется отсутствием возможности отвода пара. По достижению фронтом критического прогрева внешней границы гелиевой пленки (координата $x = -h$ на рис. 2.18) на этой поверхности начинается процесс сушки геля с отводом образующегося пара во внешнюю среду (влево). Далее соответствующий фронт высыхания геля, имеющий ту же температуру t_c , движется к массивному телу (слева направо), при этом пар отводится через формирующуюся пленку сухого геля. Процесс заканчивается по достижению фронтом высыхания границы массивного тела, температура которой весь этап «А» сохраняет практически постоянную величину t_c . В тоже время толщина пленки h может изменяться за счет усадки при высушивании геля.

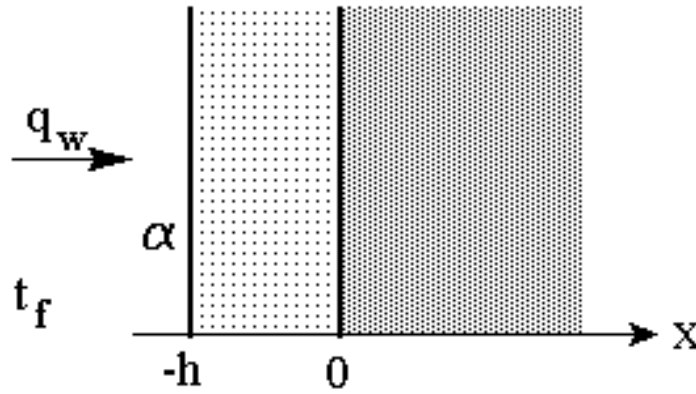


Рисунок 2.18. Пространственная схема охлаждения

Мы предполагаем, что температурное поле $t(x, \tau)$ в массивном теле на протяжении обоих этапов охлаждения (А и Б) описывается линейным уравнением нестационарной теплопроводности:

$$\frac{\partial t(x, \tau)}{\partial \tau} = a_* \frac{\partial^2 t(x, \tau)}{\partial x^2}, \quad 0 \leq x < \infty; \quad (2.32)$$

в котором $a_* \equiv \frac{\lambda_*}{c'_*}$, $\frac{m^2}{c}$, - коэффициент температуропроводности, а λ_* и c'_* - соответственно коэффициент теплопроводности, Вт·м⁻¹·К⁻¹; и удельная объемная изобарная теплоемкость, Дж·м⁻³·К⁻¹, защищаемого тела.

Граничным условием уравнения (2.32) в ходе всего процесса является ограничение величины температуры тела вдали от границы:

$$t(x, \tau) \Big|_{x=\infty} < const. \quad (2.33)$$

Ключевое обстоятельство, позволяющее аналитически описать температурное поле в массивном теле в ходе этапа «А», является неизменность температуры тела на границе с гелем. Оно задает характерное только для этапа «А» второе граничное условие:

$$t(x, \tau) \Big|_{x=+0} = t_c. \quad (2.34)$$

Начальным условием задачи (2.32)-(2.33) принято однородное распределение температуры в защищаемом теле ($0 < x$):

$$t(x, -\Delta\tau) = t_0, \quad (2.35)$$

где t_0 - считающаяся известной начальная температура, а $\Delta\tau$ - длительность этапа «А», начинающегося (при $\tau = -\Delta\tau$) с образования пленки влажного геля на поверхности массивного тела и заканчивающегося (при $\tau = 0$) в момент полного высыхания геля.

Задача (2.32)-(2.35) является известной граничной задачей 1-го рода. Её

решение имеет вид:

$$t(x, \tau) = t_0 + \Delta t_c \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{a_* \cdot (\tau + \Delta\tau)}}\right), \quad (2.36)$$

где $\Delta t_c \equiv t_c - t_0$, а символом $\operatorname{erfc}(Z)$ обозначена дополнительная функция ошибок Гаусса от аргумента Z .

Для определения недостающей величины $\Delta\tau$ воспользуемся соображениями энергетического баланса. Будем считать, что все изменения, происходящие с гелиевой пленкой в ходе этапа «А», обеспечивались за счет потока тепла от массивного тела.

Теплота ΔE_s , Дж·м⁻², передающаяся из массивного тела в гель в расчете на 1 м² площади контакта за время этапа «А», согласно основному закону теплопроводности Фурье (с учетом формулы (2.36)) равна

$$\Delta E_s = \left| \int_{-\Delta\tau}^0 \lambda_* \frac{\partial t(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=0} d\tau \right| = \left| \int_{-\Delta\tau}^0 \frac{\lambda_* \cdot \Delta t_c \cdot d\tau}{\sqrt{\pi \cdot a_* \cdot (\Delta\tau + \tau)}} \right| = \frac{2 \cdot \lambda_* \cdot |\Delta t_c| \cdot \sqrt{\Delta\tau}}{\sqrt{\pi \cdot a_*}}, \quad (2.37)$$

Эта теплота идет на нагревание влажного геля до температуры t_c и дальнейшую полную сушку его, в связи с чем

$$\Delta E_s = h_g \cdot [c'_{p.g} \cdot (t_c - t_{g0}) + k_m \cdot \rho_g \cdot \Delta H_g], \quad (2.38)$$

где $c'_{p.g}$ - удельная объемная изобарная теплоемкость влажного геля, Дж·м⁻³·К⁻¹; ρ_g - плотность влажного геля, кг·м⁻³; k_m - массовая доля влажного геля, переходящая в пар при полной сушке геля; ΔH_g - теплота, Дж·кг⁻¹, идущая на получение 1 кг пара из влажного геля при температуре t_c .

Сопоставление соотношений (2.37), (2.38) дает оценку полной длительности этапа «А»:

$$\Delta\tau = \frac{\pi \cdot a_*}{4} \cdot \left\{ \frac{h_g \cdot [c'_{p.g} \cdot (t_c - t_{g0}) + k_m \cdot \rho_g \cdot \Delta H_g]}{\lambda_* \cdot (t_0 - t_c)} \right\}^2. \quad (2.39)$$

Формула (2.39) замыкает рассмотрение этапа «А». Перейдем к этапу «Б», реализующемуся при $\tau \geq 0$ и представляющему собой дальнейшее остывание частично охлажденного массивного тела через теплоизолирующую пленку сухого геля.

На этом этапе в области массивного тела ($x > 0$) сохраняется вид уравнения (2.32) с граничным условием (2.33) и начальным распределением температуры, определяющимся выражением (2.36) при $\tau = 0$:

$$t(x, 0) = t_0 + \Delta t_c \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{a_* \cdot \Delta\tau}}\right). \quad (2.40)$$

В области сухого геля ($-h < x < 0$) температурное поле подчиняется уравнению нестационарной теплопроводности

$$\frac{\partial t(x, \tau)}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 t(x, \tau)}{\partial x^2}, \quad -h \leq x \leq 0; \quad (2.41)$$

в котором $a \equiv \frac{\lambda}{c'}$, $\frac{m^2}{c}$, - коэффициент температуропроводности, а λ и c' - соответственно коэффициент теплопроводности, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; и удельная объемная изобарная теплоемкость, $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$, сухого геля.

Граничные условия к уравнению (2.41) имеют известный вид. Так на границе геля с внешней средой ($x = -h$) граничное условие выражает непрерывность полного потока тепла:

$$-\lambda \left. \frac{\partial t(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=-h} = q_w - \alpha \cdot [t(-h, \tau) - t_f], \quad (2.42)$$

где q_w - результирующая плотность потока излучения, падающего на поверхность, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2}$; α - коэффициент конвективной теплоотдачи с данной поверхности в воздух, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$; t_f - температура окружающей среды, $^{\circ}\text{C}$.

Условиями на границе сухого геля с массивным телом ($x = 0$) является непрерывность температуры и удельного теплового потока, соответственно:

$$t(-0, \tau) = t(+0, \tau), \quad -\lambda \left. \frac{\partial t(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=-0} = -\lambda_* \left. \frac{\partial t(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=+0}. \quad (2.43)$$

Начальным условием задачи (2.41)-(2.43) может быть принято однородное распределение температуры в покрытии ($-h < x < 0$):

$$t(x, 0) = t_c. \quad (2.44)$$

Сразу же отметим, что начальное распределение температуры в сухом геле практически не влияет на вид поля $t(x, \tau)$ при временах τ превышающих характерное время прогрева покрытия:

$$\tau_0 \equiv \frac{h^2}{a}. \quad (2.45)$$

Задача (2.32), (2.33), (2.40)-(2.44) в случае постоянства величин a , a_* , λ , λ_* , q_w , α , t_f и t_0 решается при помощи преобразования Лапласа, проведенного по временной переменной нестационарного поля $t(x, \tau)$ отдельно в областях $-h < x < 0$ и $x > 0$. В результате происходит переход к изображениям по Лапласу:

$$t_L(x, s) = \int_0^{\infty} [t(x, \tau) - t_0] \cdot \exp(-s \tau) d\tau.$$

Последние удовлетворяет линейной системе обыкновенных дифференциальных уравнений относительно пространственной переменной x . Техника решения систем обыкновенных линейных дифференциальных уравнений хорошо отработана, в связи с чем мы опустим выкладки. Результат для интересующего нас изображения по Лапласу температуры на границе массивного тела с покрытием ($x=0$) имеет вид:

$$t_L(0, s) = \frac{\Delta t_{ef} + \Delta t_c \cdot \left[1 - e^{s \cdot \Delta \tau} \cdot \operatorname{erfc}(\sqrt{s \cdot \Delta \tau}) \right] \cdot K \cdot \left(\frac{\varphi}{Bi} \cdot ch \varphi + sh \varphi \right)}{s \cdot \left[\left(1 + K \cdot \frac{\varphi}{Bi} \right) \cdot ch \varphi + \left(K + \frac{\varphi}{Bi} \right) \cdot sh \varphi \right]}. \quad (2.46)$$

При записи соотношения (2.46) введена переменная $\varphi = \sqrt{s \cdot \tau_0}$ и использованы следующие обозначения:

$\Delta t_{ef} \equiv t_f + \frac{q_w}{\alpha} - t_0$ - эффективная температура внешней среды;

$K \equiv \sqrt{\frac{\lambda_* \cdot c'_*}{\lambda \cdot c'}}$ - критерий относительной тепловой активности сред и

$Bi \equiv \frac{\alpha \cdot h}{\lambda}$ - критерий Био задачи охлаждения покрытия средой.

В рассматриваемом покрытии критерий K не мал, а критерий $Bi \ll 1$, в связи с чем, в формуле (2.46) можно пренебречь слагаемыми с $sh \varphi$, в результате чего получается оценка:

$$t_L(0, s) = \Delta t_{ef} \cdot I_{L.f}(s) + \Delta t_c \cdot I_{L.c}(s), \quad (2.47)$$

где

$$I_{L.f}(s) \equiv \frac{1}{s \cdot \left(1 + K \cdot \frac{\varphi}{Bi} \right)} \cdot (ch \varphi)^{-1} = \frac{1}{s \cdot \left(1 + \sqrt{s \cdot \tau_*} \right)} \cdot \left(ch \sqrt{s \cdot \tau_0} \right)^{-1}, \quad (2.48)$$

$$I_{L.c}(s) \equiv \frac{1 - e^{s \cdot \Delta \tau} \cdot \operatorname{erfc}(\sqrt{s \cdot \Delta \tau})}{s \cdot \left(1 + K \cdot \frac{\varphi}{Bi} \right)} \cdot K \cdot \frac{\varphi}{Bi} = \frac{1 - e^{s \cdot \Delta \tau} \cdot \operatorname{erfc}(\sqrt{s \cdot \Delta \tau})}{\sqrt{s} \cdot \left(1 + \sqrt{s \cdot \tau_*} \right)} \cdot \sqrt{\tau_*}. \quad (2.49)$$

При записи (2.48), (2.49) используется параметр

$$\tau_* \equiv \left(K \cdot \frac{\sqrt{\tau_0}}{Bi} \right)^2 = \frac{\lambda_* \cdot c'_*}{\alpha^2},$$

представляющий собой характерное время теплоотвода от массивного тела в охлаждающую среду, с.

Первое слагаемое в формуле (2.47) соответствует охлаждению однородно нагретых массивного тела с покрытием из сухого геля (в случае отсутствия этапа «А»), второе слагаемое учитывает влияние предварительного охлаждения системы на этапе «А».

Для возврата к исходной температуре $t(0, \tau)$ необходимо применить к $t_L(0, s)$ обратное преобразование Лапласа. Если обозначить его L^{-1} , то согласно (2.33)

$$t(0, \tau) - t_0 = L^{-1}[t_L(0, s)] = \Delta t_{ef} \cdot I_f(\tau) + \Delta t_c \cdot I_c(\tau),$$

где $I_f(\tau) \equiv L^{-1}[I_{L.f}(s)]$, $I_c(\tau) \equiv L^{-1}[I_{L.c}(s)]$.

Для обращения выражения (2.48) представим $(ch \varphi)^{-1}$ в виде ряда

$$(ch \varphi)^{-1} = \left(e^\varphi \cdot \left[1 - \frac{1 - e^{-2\varphi}}{2} \right] \right)^{-1} = e^{-\varphi} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1 - e^{-2\varphi}}{2} \right)^n, \quad (2.50)$$

имеющего при малых φ лучшую сходимость, чем ряд по степеням $e^{-2\varphi}$. Далее воспользуемся известным биномиальным разложением

$$\left(\frac{1 - e^{-2\varphi}}{2} \right)^n = \frac{1}{2^n} \cdot \sum_{k=0}^n (-1)^k \cdot \frac{n!}{k!(n-k)!} \cdot e^{-2k\varphi}$$

и соотношением

$$L^{-1} \left[\frac{e^{-(1+2k)\sqrt{s\tau_0}}}{s \cdot (1 + \sqrt{s\tau_*})} \right] = Ib(\tau, k),$$

где

$$Ib(\tau, k) \equiv \operatorname{erfc} \left(\frac{1+2k}{2} \cdot \sqrt{\frac{\tau_0}{\tau}} \right) - e^{(1+2k)\sqrt{\frac{\tau_0}{\tau_*} + \frac{\tau}{\tau_*}}} \cdot \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\frac{\tau}{\tau_*}} + \frac{1+2k}{2} \cdot \sqrt{\frac{\tau_0}{\tau}} \right), \quad (2.51)$$

а k – целое неотрицательное число. В результате получим, что

$$I_f(\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} \Delta I(\tau, n), \quad (2.52)$$

где

$$\Delta I(\tau, n) = \frac{1}{2^n} \cdot \sum_{k=0}^n (-1)^k \cdot \frac{n!}{k!(n-k)!} \cdot Ib(\tau, k).$$

Наибольший вклад в ряд (2.52) вносит слагаемое с $n=0$. При $\tau \gg \tau_0$ его доля подавляющая. Если необходимо учитывать еще и времена $\tau_0 \geq \tau > 0$, то, как показывает анализ, в этой области времен исходное слагаемое обеспечивает точность 50%, для выдерживания точности в 20% потребуется

два слагаемых, для 10% - 3 слагаемых, для 5% - 4 слагаемых ряда.

Для обращения выражения (2.49) можно воспользоваться соотношением

$$L^{-1}\left[\frac{\sqrt{\tau_*}}{\sqrt{s \cdot (1 + \sqrt{s \cdot \tau_*})}}\right] = e^{\frac{\tau}{\tau_*}} \cdot \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\tau}{\tau_*}}\right), \quad (2.53)$$

и формулами

$$L^{-1}\left[\frac{\sqrt{\tau_*}}{1 + \sqrt{s \cdot \tau_*}}\right] = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot \tau}} - \frac{1}{\sqrt{\tau_*}} \cdot e^{\frac{\tau}{\tau_*}} \cdot \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\tau}{\tau_*}}\right), \quad (2.54)$$

$$L^{-1}\left[\frac{e^{s \cdot \Delta \tau}}{\sqrt{s}} \cdot \operatorname{erfc}(\sqrt{s \cdot \Delta \tau})\right] = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot (\tau + \Delta \tau)}}, \quad (2.55)$$

совместно с уравнением свертки

$$L^{-1}[F_{L,1}(s) \cdot F_{L,2}(s)] = \int_0^{\tau} f_1(\tau - \theta) \cdot f_2(\theta) \cdot d\theta,$$

(где $f_1(\tau) \equiv L^{-1}[F_{L,1}(s)]$, $f_2(\tau) \equiv L^{-1}[F_{L,2}(s)]$), примененным к формулам (2.54), (2.55). В результате получим, что

$$I_c(\tau) = e^{\frac{\tau}{\tau_*}} \cdot \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\tau}{\tau_*}}\right) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{\tau}{\tau_*}} \frac{e^y \cdot \operatorname{erfc}(\sqrt{y}) \cdot dy}{\sqrt{\frac{\tau + \Delta \tau}{\tau_*} - y}} - \frac{2}{\pi} \cdot \arcsin\left(\sqrt{\frac{\tau}{\tau + \Delta \tau}}\right). \quad (2.56)$$

Таким образом, искомое результирующее соотношение, в первом приближении описывающее температуру поверхности массивного тела на этапе «Б», имеет вид:

$$t(0, \tau) = t_0 - \left(t_0 - t_f - \frac{q_w}{\alpha}\right) \cdot \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{\tau_0}{\tau}}\right) - e^{\sqrt{\frac{\tau_0}{\tau_*} + \frac{\tau}{\tau_*}}} \cdot \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\tau}{\tau_*}} + \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{\tau_0}{\tau}}\right) \right] + \\ - (t_0 - t_c) \cdot \left[e^{\frac{\tau}{\tau_*}} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\tau}{\tau_*}}\right) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{\tau}{\tau_*}} \frac{e^y \cdot \operatorname{erfc}(\sqrt{y}) \cdot dy}{\sqrt{\frac{\tau + \Delta \tau}{\tau_*} - y}} - \frac{2}{\pi} \cdot \arcsin\left(\sqrt{\frac{\tau}{\tau + \Delta \tau}}\right) \right] \quad (2.57)$$

При необходимости повысить точность расчетов при малых временах $\tau_0 \geq \tau > 0$, необходимо в первую квадратную скобку формулы (2.57) добавлять соответствующее количество слагаемых ряда (2.52).

График зависимости $t(\tau)$ температуры поверхности массивного тела в течении всего процесса охлаждения с участием геля (то есть при $\tau > -\Delta\tau$) представлен сплошной линией на рис. 2.19. При его построении выбраны типичные значения параметров: $h = h_g = 3 \cdot 10^{-3}$ м; $\rho_g = 1250$ кг·м⁻³; $k_m = 0,75$; $c'_{p.g} = 5 \cdot 10^6$, Дж·м⁻³·К⁻¹; $\Delta H_g = 2 \cdot 10^6$, Дж·кг⁻¹; $t_{g0} = t_f = 20^\circ\text{C}$; $t_0 = 400^\circ\text{C}$; $t_c = 100^\circ\text{C}$; $\lambda = 0,25$ Вт·м⁻¹·К⁻¹; $c' = 2,5 \cdot 10^5$, Дж·м⁻³·К⁻¹; $\lambda_* = 1,0$ Вт·м⁻¹·К⁻¹; $c'_* = 1,0 \cdot 10^6$, Дж·м⁻³·К⁻¹; $q_w = 0$, Вт·м⁻²; $\alpha = 10$, Вт·м⁻²·К⁻¹. Время нагрева и сушки гелиевой пленки оказывается равным $\Delta\tau \approx 400$ с, а характерное время прогрева пленки сухого геля $\tau_0 = 9$ с. Этапу «А» отвечает временной интервал $-\Delta\tau < \tau < 0$, этап «Б» протекает при $\tau > 0$. На этот же график пунктирной линией нанесена зависимость температуры поверхности массивного тела $t_n(\tau)$ в случае остывания без нанесения геля. Сравнение линий очень наглядно демонстрирует эффективность влажного геля как средства охлаждения поверхности.

При сравнении предложенного метода охлаждения с традиционным охлаждением конструкций путем орошения водой необходимо принять во внимание, что гель содержит (70–96)% воды. То есть на этапе А охлаждения его охлаждающая способность будет составлять (70–96)% от соответствующей характеристики для воды в случае полного отсутствия потерь воды за счёт стекания с вертикальных и наклонных поверхностей. В условиях тушения пожара потери воды обычно составляют ~90 % для ГОС потери оцениваются в 10%. Отсюда можно заключить суммарное охлаждающее действие гелеобразных слоёв в (6,3–8,5) раза превышает охлаждающее действие воды.

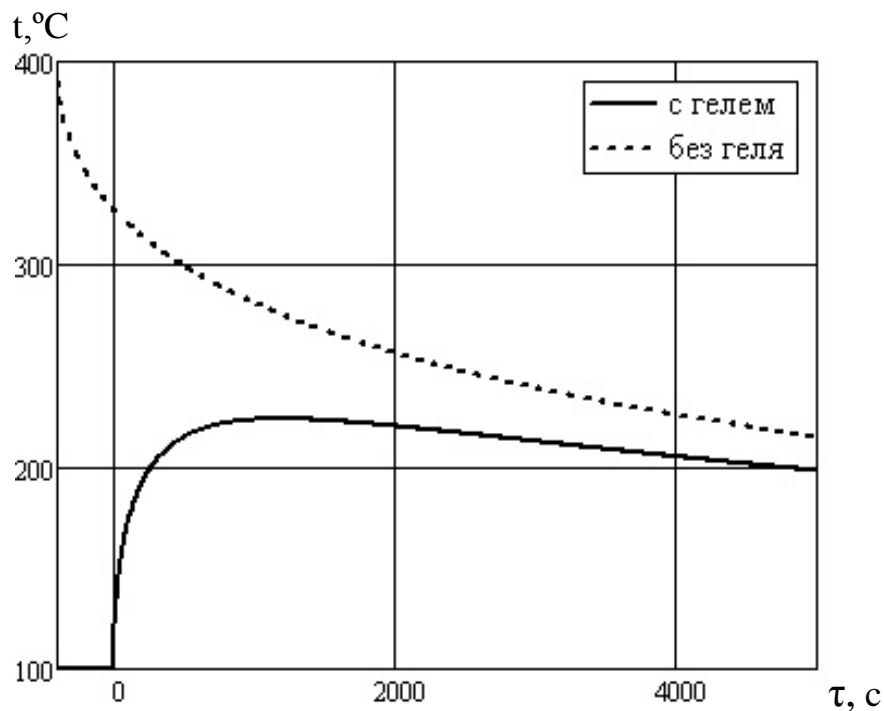


Рисунок 2.19. Зависимость температуры поверхности массивного тела (t) от времени при охлаждении (τ)

2.4. Термические свойства гелеобразующих систем

Для обоснованного выбора ГОС с высокими показателями и оперативного огнезащитного действия необходимо изучить поведение огнетушащего гелеобразных слоёв в условиях огневого воздействия. Для этого целесообразно провести комплекс термических исследований. Для изучения термических свойств материалов наиболее целесообразным является применение методов термогравиметрии (ТГМ) и дифференциального термического анализа (ДТА). При этом условия эксперимента должны быть близким к реальным условиям пожара, то есть действию на горючие материалы прямого пламени.

Существующие лабораторные установки для проведения ТГМ-исследований предполагают использование весов непрерывного взвешивания (термовесов), электрической печи (муфеля) и приборов регистрирующих и программирующих изменение температуры. Нами в лабораторной установке в качестве источника огневого воздействия, вместо муфеля, была использована газовая горелка, с регулируемым расходом газа.

Каркас установки изготовлен из металлических уголков 25×25 мм. В нижней части установки размещается газовая горелка Теклю, с плоской насадкой «ласточкин хвост» (ширина щели 4 мм длина 5 см). Выше установлены два экрана для отвода горячих газов и дыма. В экранах имеются отверстия диаметром 5 мм для пропуска проволоки, на которой подвешивается испытуемый образец. В верхней части лабораторной установки на теплоизолированной подставке устанавливаются весы непрерывного взвешивания ТНВ–600 (точность взвешивания – 0,01 г, время реакции весов на изменение массы – 1,5 с). Внешний вид лабораторной установки для термических исследований приведён на рис. 2.20.

Испытуемый образец подвешивался на тонкой нити из нержавеющей стали к рамке находящейся на чашке весов. Сам образец находился в верхней части пламени газовой горелки, чем воспроизводились условия изотермического варианта метода ТГМ. Подача газа регулировалась так, чтобы пламя газовой горелки доходило до середины высоты исследуемого образца.

Первоначально, для того чтобы исключить влияние огнезащищаемого материала на поведение гелеобразных слоёв, в качестве инертного материала была выбрана нержавеющая сталь. Слой геля наносился путем гидравлического распыливания компонентов гелеобразующей системы с помощью распылителей ОП–301. Толщина слоя геля определялась весовым методом.



Рисунок 2.20. Внешний вид лабораторной установки для термических исследований

Первоначально для термических исследований был взят инертный носитель – тонкая пластинка из нержавеющей стали размером $6 \times 15 \times 0,1$ см, подобно тем, которые используются при работе на установке ОТМ. При этом было установлено существенное различие в тепловом воздействии на нижнюю и верхнюю части образца. Нижняя часть практически полностью теряла влагу, а верхняя ещё содержала химически несвязанную воду. Для выравнивания условий теплового воздействия высота исследуемых образцов была уменьшена в три раза. Таким образом, были выбраны размеры образцов $6 \times 5 \times 0,1$ см. Подготовленный образец помещался в пламя горелки на расстоянии 10 см от верхней части горелки.

В ходе эксперимента сначала определялась масса необработанного образца. Затем определялась масса обработанного с двух сторон образца. После этого под образец вводилась зажжённая газовая горелка и начиналась фиксация массы образца через равные промежутки времени (30 с).

Таки образом были исследованы гели систем, проявившие наилучшие огнетушащие свойства: $(\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2, \text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2, \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2)$. Эксперименты были проведены при разных концентрациях компонентов и разных толщинах гелеобразного слоя [185-188].

На рис. 2.21 приведены зависимости изменения массы образцов от времени экспозиции в пламени горелки для образцов системы MgCl_2 (9,0%)+ $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$ (9,5%) для разных толщин гелевого слоя, нанесенного на металлическую пластинку.

Аналогичные зависимости имеют место и для ГОС $\text{CaCl}_2+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$. Как видно из рис. 2.21 масса геля на начальном этапе уменьшается практически линейно со временем. В дальнейшем, изменения массы со временем уменьшаются, и через некоторое время, которое зависит в основном от толщины слоя геля, его масса становится постоянной. Для ГОС $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$ не удалось получить таких «гладких» кривых из-за частичного отслаивания и осыпания ксерогелевых слоёв под действием пламени.

Анализ зависимостей времени достижения постоянной массы от толщины гелевого слоя позволили установить между ними линейный характер зависимости (для систем $\text{MgCl}_2+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$, $\text{CaCl}_2+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$) (Рис.2.22).

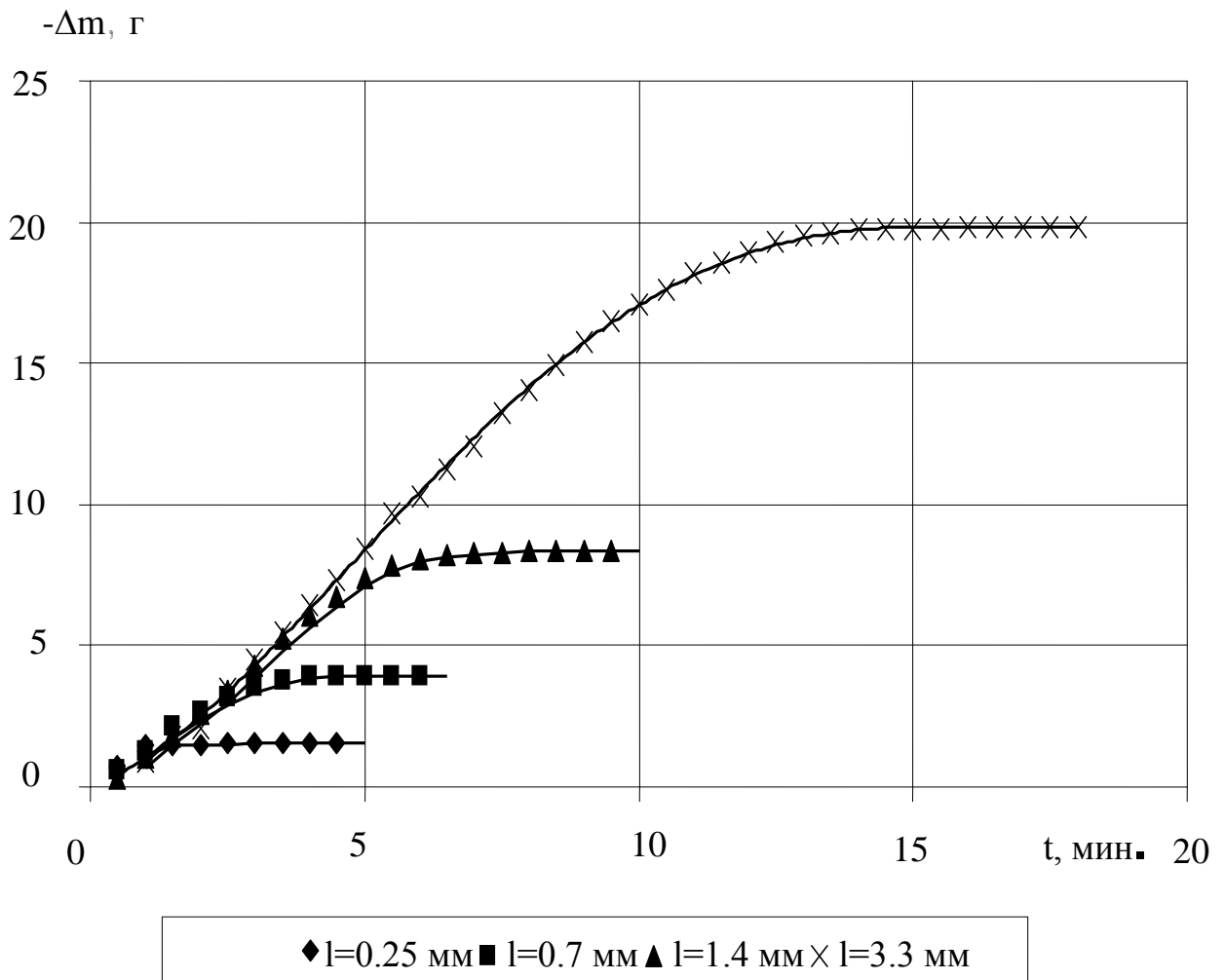


Рисунок 2.21. Зависимость изменения массы образца от времени нагрева для системы MgCl_2 (9,0%)+ $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$ (9,5%) для разных толщин гелевого слоя, нанесенного на металлическую пластинку

Эта закономерность хорошо выполняется для систем $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$, $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$. Для систем $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ из-за частичного осыпания покрытий такая закономерность не выполняется.

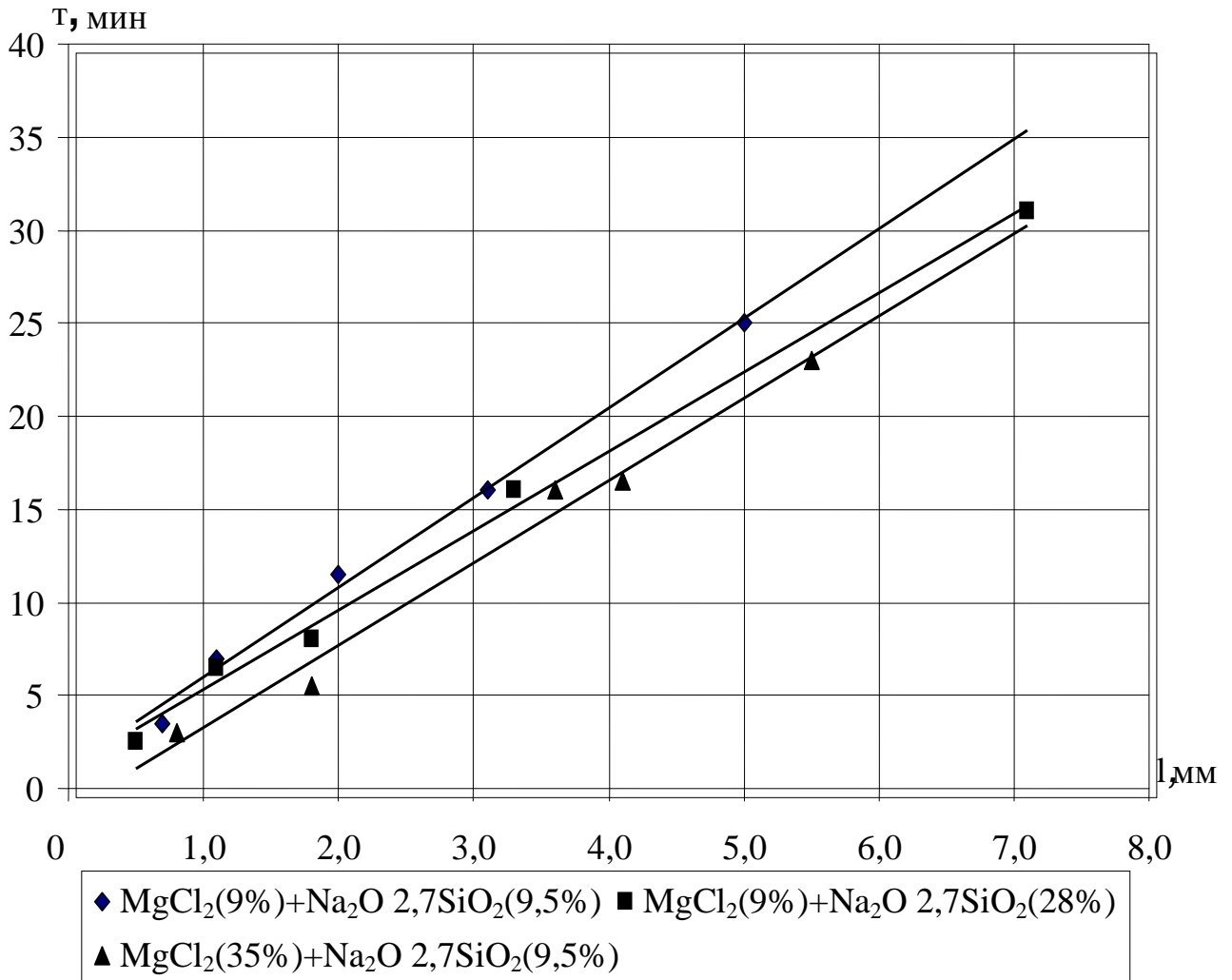


Рисунок 2.22. Зависимость времени достижения постоянной массы при воздействии пламени от толщины слоя геля

Анализ визуальных наблюдений и полученных данных для различных ГОС нанесённых на инертный носитель позволяет сделать выводы по поведению гелевых слоёв при воздействии пламени. Изменение массы геля на начальном этапе обусловлено удалением воды из его слоя. Процесс кипения водных растворов, содержащихся в слое геля, отчетливо фиксируются визуально. По мере удаления воды концентрация растворов и температура жидкой фазы в гелеобразном слое растет. В дальнейшем начинается разложение кристаллогидратов и десорбция воды из силикагеля. При удалении последних порций воды, в случае избытка в системе хлоридов

магния и кальция, происходит гидролиз этих солей. Выделение хлороводорода было экспериментально зафиксировано во всех системах содержащих избыток хлоридов магния и кальция.

Визуальные наблюдения также позволили установить ряд закономерностей влияния толщины гелевых покрытий, нанесенных на стальные пластинки, на их поведение при действии пламени. В случаях тонких слоёв (менее 1 мм) при нагревании покрытия наблюдается легкое растрескивание, которое приводит к оголению поверхности металлической пластинки. Более толстые покрытия, несмотря на растрескивание, не оголяют поверхность металла. Гелевые покрытия, полученные в системах с избытком силикатной составляющей, при нагревании заметно вспучиваются. Коэффициент вспучивания для систем с концентрацией полисиликата натрия 28 % достигает значения 3-4. Гелевые покрытия, полученные с аммонийными катализаторами гелеобразования, проявляют меньшую адгезию к поверхности стали и меньшую прочность. После испарения большей части воды начинается их частичное отслаивание и обсыпание. В большинстве случаев доля отслоившегося покрытия составляет 10–20 %.

Аналогично опытам с покрытиями на стальной пластинке были проведены термогравиметрические исследования брусков из древесины покрытых слоем огнезащитного геля при разных концентрациях компонентов и разных толщинах гелеобразного слоя. Одновременно с термогравиметрическими исследованиями визуально фиксировалось загорание образцов, характер их горения и поведение после удаления из источника пламени.

В связи с трудностями нанесения гелеобразных слоев на верхнюю, нижнюю и боковые грани исследуемого образца в заданных количествах было принято, что толщина образцов должна быть незначительной. Её в ходе экспериментов по определению термических свойств было принято взять $\bar{\bar{}}$ равной 1 см. На рис. 2.23 приведена зависимость изменения массы деревянного образца покрытого гелем $\text{CaCl}_2(35\%)+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(9,5\%)$ толщиной 1,3 мм от времени экспозиции в пламени. Одновременно, для сравнения, приведена соответствующая зависимость для образца из нержавеющей стали, покрытой огнезащитным гелем такого же состава и толщины.

Как видно из рис. 2.23, воспламенение деревянного образца наступает через 3,5 минуты. Этому времени отвечает 94 % потери массы воды из слоя геля, который находился таких же условиях на стальной пластинке. Во всех проведённых опытах воспламенение происходило до достижения постоянной массы гелевых покрытий, нанесённых на стальные образцы. Воспламенение начинается при потерях массы от 75 до 95 % потери массы геля нанесенного на металлический образец, который находился в таких же условиях.

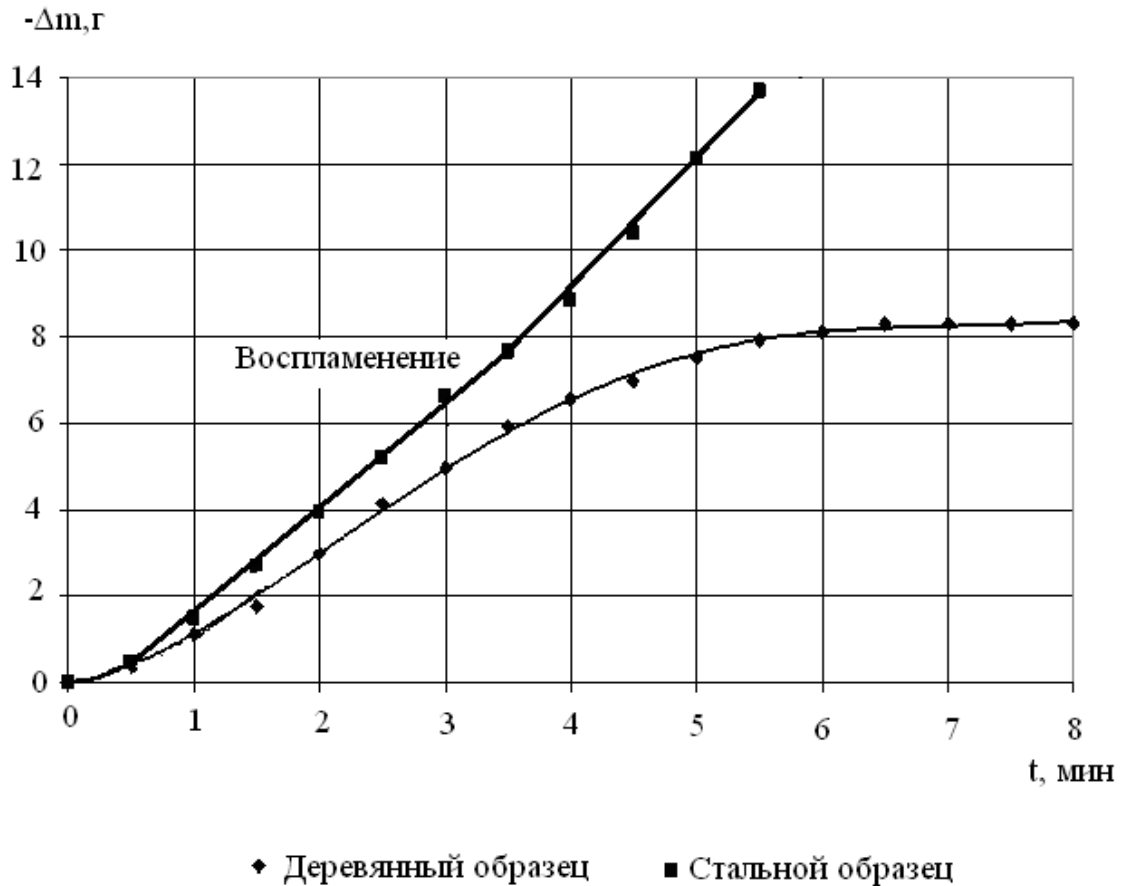


Рисунок 2.23. Зависимость изменения массы (Δm) деревянного и металлического образцов покрытых гелем $\text{CaCl}_2(9\%)+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(9,5\%)$ толщиной 1,3 мм от времени экспозиции в пламени (t)

Для ГОС $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$ наблюдались аналогичные тенденции изменения массы от времени огневого воздействия. Однако для этих систем, из-за частичного обсыпания и отслаивания слоя геля при огневом воздействии соответствующие зависимости были искажены. Необходимо отметить, что для всех составов ГОС воспламенение наступало, когда в слое геля оставалось заметное количество воды. По-видимому, это связано с тем, что загоралась нижняя часть исследуемого образца, тогда как в верхней части ещё оставалось некоторое количество воды.

2.5. Оценка минимального размера капель огнетушащих гелеобразующих систем

Одно из условий успешного использования ГОС является подача его компонентов в распыленном виде. Максимальный диаметр капель компонентов ГОС не должен превышать 1,5 мм. Увеличение размера капель сверх этой величины ухудшает условия смешения компонентов, что приводит к частичному стеканию непрореагировавших жидкостей [131, 189]. С другой стороны, малый размер капель компонентов ГОС может привести к

полному испарению всей жидкости из раствора или к преждевременной коагуляции гелеобразователя (полисиликата натрия) при прохождении ими через область горения. Это приведёт к невозможности гелеобразования при смешении компонентов на твёрдых поверхностях. Вопрос о наименьшем размере капель компонентов ГОС до настоящего времени не был рассмотрен.

Для установления нижней границы начального размера капель компонентов ГОС, который надёжно обеспечит процесс гелеобразования на поверхности ТГМ рассмотрим задачу об испарении капли водного раствора соли в горячей газовой среде. Для случая чистой воды эта задача давно решена [190]. Будем действовать аналогично, используя только уравнения баланса масс и энергии, заменяя уравнения движения газовых компонент условием изобарности процесса, фактически рассматривая процесс испарения как квазиравновесный [191-192].

Написание соответствующих уравнений баланса требует умения рассчитывать потоки массы водяного пара и тепла между поверхностью капли и внешней средой. Решение этой проблемы в приближении сферически симметричного пограничного слоя изложено, например, в монографии [190]. Согласно этим представлениям с каплей воды связано два приповерхностных пограничных слоя: диффузионный (толщиной Δ_D) и температурный (толщиной Δ_T) (рис. 2.24).

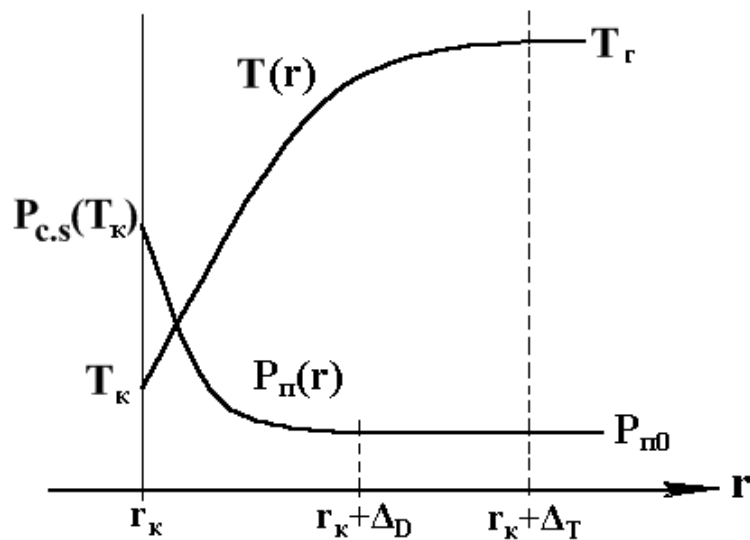


Рисунок 2.24. Схема зависимости температуры газовой среды и парциального давления водяного пара от расстояния от центра капли.

Диффузионный слой содержит избыток водяного пара, парциальное давление которого на внешней границе слоя совпадает с его атмосферным значением $P_{п0}$, а давление пара на внутренней границе слоя (непосредственно у поверхности капли) равно $P_{s,c}(T_k, g_c)$, где $P_{s,c}(T, g_c)$ — зависимость давления насыщенного пара воды над поверхностью водного раствора соли от его абсолютной температуры T и массовой доли соли в растворе g_c , Па; T_k — температура поверхности капли, К.

В реализующемся в нашей ситуации квазистационарном режиме испарения поток массы водяного пара J_{π} ($\text{кг}\cdot\text{с}^{-1}$) от капли в газовую среду описывается соотношением

$$J_{\pi} = 2\pi \cdot r_k \cdot \bar{D} \cdot \frac{\mu_b \cdot P}{R \cdot \bar{T}} \cdot (\text{Nu}_D + 2) \cdot \ln\left(\frac{P - P_{\pi 0}}{P - P_{c.s}(T_k, g_c)}\right). \quad (2.58)$$

где r_k – радиус капли, м; $R = 8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ – универсальная газовая постоянная; $\mu_b = 18 \cdot 10^{-3} \text{ кг}\cdot\text{моль}^{-1}$ – молярная масса воды; P – общее атмосферное давление, Па; \bar{T} – среднее значение абсолютной температуры газовой среды в диффузионном слое, а усредненное значение коэффициента диффузии пара в газовой среде \bar{D} определяется формулой

$$\bar{D} = \frac{\bar{T}}{\frac{r_k \cdot (r_k + \Delta_D)}{\Delta_D} \int_{r_k}^{r_k + \Delta_D} \frac{T(r)}{D(T(r)) \cdot r^2} dr}, \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1},$$

в которой переменная интегрирования « r » представляет собой расстояние от центра капли.

Величина Nu_D называется диффузионным критерием Нуссельта (другое название – критерий Шервуда (Sh)). Она связывает ширину диффузионного слоя Δ_D с характерным расстоянием задачи ($2 \cdot r_k$) соотношением

$$\Delta_D = \frac{2 \cdot r_k}{\text{Nu}_D}.$$

В квазистационарном режиме испарения согласно [190] поток энергии Q (Вт) между каплей и внешней средой описывается соотношением:

$$Q = J_{\pi} \cdot \left[h_{\pi}(T_k) - \frac{h_{\pi}(T_a) - h_{\pi}(T_k)}{\exp(B) - 1} \right], \quad (2.59)$$

Здесь символом B обозначена безразмерная величина

$$B \equiv \frac{J_{\pi} \cdot c_{p\pi}}{2\pi \cdot r_k \cdot \bar{\lambda} \cdot (\text{Nu}_T + 2)}. \quad (2.60)$$

Величина $\bar{\lambda}$ - среднее по температурному слою значение коэффициента теплопроводности парогазовой среды, $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. При выводе соотношения (2.59) предполагалась линейная зависимость удельной массовой энтальпии образования водяного пара $h_{\text{п}}$, $\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}$, от температуры:

$$h_{\text{п}}(T) = h_{\text{п}}(T_{\text{к}}) + c_{\text{рп}} \cdot (T - T_{\text{к}}), \quad (2.61)$$

где $c_{\text{рп}}$ – удельная массовая изобарная теплоемкость пара, $\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

Величина Nu_T называется критерием Нуссельта. Последний связывает ширину переходного температурного слоя Δ_T с характерным расстоянием задачи ($2 \cdot r_{\text{к}}$) соотношением

$$\Delta_T = \frac{2 \cdot r_{\text{к}}}{\text{Nu}_T}.$$

Уравнения (2.58) и (2.59) связывают между собой пять величин – Q , $J_{\text{п}}$, $g_{\text{с}}$, $r_{\text{к}}$ и $T_{\text{к}}$. Недостающими тремя уравнениями, замыкающими систему, являются соотношения, отображающие балансы масс двух компонент раствора в капле и энтальпии капли. Рассмотрим эти соотношения.

Масса капли раствора $m_{\text{к}}$ складывается из масс воды $m_{\text{в}}$ и соли $m_{\text{с}}$: $m_{\text{к}} = m_{\text{в}} + m_{\text{с}}$. Считая, что в процессе испарения масса соли в капле остается неизменной ($m_{\text{с}} = \text{const}$), из закона сохранения вещества получаем

$$\frac{dm_{\text{к}}}{d\tau} = \frac{dm_{\text{в}}}{d\tau} = -J_{\text{п}}. \quad (2.62)$$

Отсюда следует, что скорость изменения массовой доли соли в капле раствора удовлетворяет соотношению

$$\frac{dg_{\text{с}}}{d\tau} \equiv \frac{d}{d\tau} \left(\frac{m_{\text{с}}}{m_{\text{в}} + m_{\text{с}}} \right) = - \frac{m_{\text{с}}}{(m_{\text{в}} + m_{\text{с}})^2} \frac{dm_{\text{в}}}{d\tau} = g_{\text{с}} \cdot \frac{J_{\text{п}}}{m_{\text{к}}} = g_{\text{с}} \cdot \frac{J_{\text{п}}}{\rho \cdot V_{\text{к}}}, \quad (2.63)$$

где $\rho(g_{\text{с}})$ – известная плотность раствора капли, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$. (зависимость $\rho(T)$ не рассматривается ввиду относительной малости соответствующих изменений); $V_{\text{к}}$ - объем капли, м^3 .

Для получения скорости изменения размера капли рассмотрим скорость изменения её массы:

$$\frac{dm_k}{d\tau} = \frac{d(\rho \cdot V_k)}{d\tau} = \frac{d\rho}{d\tau} \cdot V_k + \rho \cdot \frac{dV_k}{d\tau} = \frac{\partial \rho}{\partial g_c} \cdot \frac{dg_c}{d\tau} \cdot V_k + \rho \cdot \frac{dV_k}{d\tau}. \quad (2.64)$$

Из соотношений (2.49)-(2.51) следует, что

$$\rho \cdot \frac{dV_k}{d\tau} = -J_{\pi} \cdot \left(1 + \frac{\partial \rho}{\partial g_c} \cdot \frac{g_c}{\rho} \right). \quad (2.65)$$

Последним из уравнений баланса является первый закон термодинамики, в соответствии с которым в рассматриваемом изобарном процессе тепловой поток сквозь поверхность капли обеспечивается за счет изменения её энтальпии, то есть

$$Q = -\frac{d}{d\tau} [h(T_k, g_c) \cdot m_k] = -\left[\frac{\partial h}{\partial g_c} \cdot \frac{dg_c}{d\tau} + \frac{\partial h}{\partial T} \cdot \frac{dT_k}{d\tau} \right] \cdot m_k - h \cdot \frac{dm_k}{d\tau} = -c_p \cdot m_k \cdot \frac{dT_k}{d\tau} + J_{\pi} \cdot \left[h - \frac{\partial h}{\partial g_c} \cdot g_c \right], \quad (2.66)$$

где $h(T, g_c)$ – удельная массовая энтальпия образования раствора соли, Дж·кг⁻¹;

$c_p(T, g_c) = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$ – удельная массовая изобарная теплоемкость раствора,

Дж·кг⁻¹·К⁻¹. При преобразованиях уравнения (2.66) использовались соотношения (2.62) и (2.63).

Объединив формулы (2.59), (2.66), используя разложение (2.61), можно получить уравнение, задающее скорость изменения температуры капли:

$$m_k \cdot c_p \cdot \frac{dT_k}{d\tau} = J_{\pi} \cdot \left[-\Delta h + \frac{c_{p,\pi} \cdot (T_{\Gamma} - T_k)}{\exp(B) - 1} \right], \quad (2.67)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta h &\equiv h_n(T_k) - h(T_k, g_c) + \frac{\partial h}{\partial g_c} \cdot g_c \approx \\ &\approx h_n(T_k) - h(T_k, 0) = h_n(T_k) - h_b(T_k) \equiv \Delta h_n, \end{aligned} \quad (2.68)$$

а h_b и Δh_n представляют собой удельные энтальпию образования жидкой фазы воды и теплоту парообразования воды, соответственно, Дж·кг⁻¹. Из

соотношений (2.68) прямо следует, что отличие теплоты образования водяного пара из раствора соли и из чистой воды

$$\Delta h - \Delta h_{\text{п}} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 h}{\partial g_c^2} \cdot g_c^2 + o(g_c^2)$$

является величиной не ниже второго порядка по g_c , то есть является существенным только при значительных концентрациях соли в растворе.

Для однозначного решения задачи уточним некоторые из зависимостей. В дальнейшем будем считать, что раствор соли ведет себя как идеальный. В этом случае концентрация насыщенных паров воды над поверхностью раствора пропорциональна мольной доли воды в растворе ($g_{\mu, \text{в}}$), последняя в массовых долях представима в виде

$$g_{\mu, \text{в}} = 1 - \frac{g_c \cdot \mu_{\text{в}}}{\mu_c - (\mu_c - \mu_{\text{в}}) \cdot g_c},$$

где μ_c - молярная масса соли (отметим, что в случае CaCl_2 молярная масса равна $\mu_c = 0,111 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$, в случае $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \cdot (\text{SiO}_2)$ - $\mu_c = 0,224 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$). Это позволяет связать давление насыщенного пара воды над поверхностью раствора $P_{\text{с.с}}(T, g_c)$ с известной величиной давления насыщенного пара воды над чистой водой $P_{0,\text{с}}(T)$:

$$P_{\text{с.с}}(T, g_c) = \left[1 - \frac{g_c \cdot \mu_{\text{в}}}{\mu_c - (\mu_c - \mu_{\text{в}}) \cdot g_c} \right] \cdot P_{0,\text{с}}(T). \quad (2.69)$$

Решение задачи требует определения величин критериев подобия Шервуда (Nu_D) и Нуссельта (Nu_T), которые тесно связаны с характером обтекания капли газовой средой. Воспользуемся тем, что вследствие подобия явлений диффузии вещества и энергии зависимость критерия Шервуда от критериев Рейнольдса (Re) и Шмидта (Sc) и зависимость критерия Нуссельта от критериев Рейнольдса (Re) и Прандтля (Pr) совпадают. В дальнейшем, используя незначительное отличие критериев Шмидта (Sc) и Прандтля (Pr) в газовой среде, будем оценивать критерии подобия Шервуда и Нуссельта одинаковым критериальным уравнением (см. [190]):

$$\text{Nu}_T = \text{Nu}_D = \begin{cases} 2 \cdot (1 + 0.08 \cdot \text{Re}^{2/3}), & \text{Re} \leq 200 \\ 0.54 \cdot \text{Re}^{1/2}, & \text{Re} > 200 \end{cases}. \quad (2.70)$$

Здесь критерий Рейнольдса рассчитывается по формуле

$$\text{Re} = \frac{w \cdot (2 \cdot r_k)}{\nu_\Gamma}, \quad (2.71)$$

где w - скорость движения капли относительно газовой среды, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$; ν_Γ - коэффициент кинематической вязкости газовой среды, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Отметим сразу, что следствием совпадения диффузионного и теплового критериев Нуссельта ($\text{Nu}_D = \text{Nu}_T$) является упрощение вида параметра B (2.60), сопровождающееся исчезновением зависимости B от размеров капли.

Уравнения (2.63), (2.65), (2.67) (с учетом соотношений, описывающих связи величин) при условии задания начальных массы и температуры капли, а также концентрации соли в растворе, однозначно описывают процесс испарения капли раствора. Для дальнейшего анализа процесса испарения капель трансформируем эти уравнения. В качестве искомой неизвестной величины вместо радиуса капли возьмем площадь её поверхности $s = 4\pi \cdot r_k^2$, и для сокращения записи введем функцию

$$G(T_k, s, g_c) \equiv 2 \frac{J_\Pi}{\rho \cdot r_k} = 4\pi \cdot \bar{D} \cdot \frac{\mu_B \cdot P}{\rho \cdot R \cdot T} \cdot (\text{Nu}_D + 2) \cdot \ln \left(\frac{P - P_{\Pi 0}}{P - P_{c.s}(T_k, g_c)} \right), \quad (2.72)$$

являющуюся характерной скоростью изменения площади поверхности капли. В результате уравнения (2.65), (2.67) примут вид:

$$\frac{ds}{d\tau} = -G \cdot \left(1 + \frac{\partial \rho}{\partial g_c} \cdot \frac{g_c}{\rho} \right). \quad (2.73)$$

$$s \cdot \frac{dT_k}{d\tau} = \frac{3}{2 \cdot c_p} \cdot G \cdot \left[-\Delta h + \frac{c_{p,\Pi} \cdot (T_\Gamma - T_k)}{\exp(B) - 1} \right]. \quad (2.74)$$

Вместо уравнения (2.63) используем неизменность массы соли в капле при испарении. Действительно

$$m_c = g_c \cdot m_k = g_c \cdot \rho(g_c) \cdot V_k = g_c \cdot \rho(g_c) \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot r_k^3 = g_c \cdot \rho(g_c) \cdot \frac{s^{3/2}}{6 \cdot \sqrt{\pi}} = \text{const}$$

Отсюда следует, что

$$s = s_0 \cdot \left(\frac{g_{c,0} \cdot \rho(g_{c,0})}{g_c \cdot \rho(g_c)} \right)^{2/3}, \quad (2.75)$$

где s_0 и $g_{c,0}$ - значения s и g_c в некоторый фиксированный момент времени.

Отметим, что в выражении в квадратных скобках в правой части уравнения (2.74) отсутствует явная зависимость от размера капли. Кроме того, это выражение при малом содержании соли в растворе (согласно соотношениям (2.68) и (2.69)) практически не зависит от g_c . Это означает, что, пока концентрация соли в растворе остается малой, процесс испарения в соответствии с формулой (2.74) выходит и далее длится при постоянной температуре капли $T_k = T_{ст}$. Значение $T_{ст}$ является корнем уравнения

$$-\Delta h + \frac{c_{p,п} \cdot (T_\Gamma - T_k)}{\exp(B) - 1} = 0, \quad (2.76)$$

при решении которого можно брать значение $g_c = 0$. В этом режиме площадь поверхности капли раствора в соответствии с уравнением (2.73) убывает практически линейно по закону

$$s(\tau) = s_0 - G(T_{ст}, s_0, 0) \cdot \tau, \quad (2.77)$$

где символом s_0 обозначена площадь поверхности капли в начале стационарного температурного режима.

На завершение аналитической части исследования отметим, что, используя соотношение (2.60) и то, что предел $g_c = 0$ соответствует чистой воде, уравнение (2.76) удобнее представить в виде:

$$\ln \left(\frac{P - P_{п0}}{P - P_{0,s}(T_{ст})} \right) = \frac{\bar{\lambda}}{D \cdot c_{p,п}} \cdot \frac{R \cdot \bar{T}}{\mu_v \cdot P} \cdot \ln \left(1 + \frac{c_{p,п} \cdot (T_\Gamma - T_{ст})}{\Delta h_{п}(T_{ст})} \right). \quad (2.78)$$

Уравнение (2.78) можно, зная зависимость $T_s(P_p)$ (абсолютной температуры насыщенного водяного пара от его давления P_p), решать стандартными методами (например, методом последовательных приближений). Полученное значение $T_{ст}(T_\Gamma)$ позволяет оценить величину

скорости уменьшения площади поверхности капли:

$$G(T_{\text{ст}}, s, 0) = 4\pi \cdot (\text{Nu}_D + 2) \cdot \frac{\bar{\lambda}}{\rho_{\text{в}} \cdot c_{\text{рп}}} \cdot \ln \left(1 + \frac{c_{\text{рп}} \cdot (T_{\text{г}} - T_{\text{ст}})}{\Delta h_{\text{п}}(T_{\text{ст}})} \right). \quad (2.79)$$

где $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Знание величины $G(T_{\text{ст}}, s, 0)$ позволяет оценить время $\Delta\tau$ достижения критического значения концентрации соли $g_{\text{с.кр}}$. В соответствии с формулами (2.75), (2.77)

$$\Delta\tau = \frac{s_0}{G(T_{\text{ст}}, s_0, 0)} \cdot \left[1 - \left(\frac{g_{\text{с.0}}}{g_{\text{с.кр}}} \right)^{2/3} \right]. \quad (2.80)$$

При записи последней формулы предполагалось малое отличие плотностей раствора $\rho(g_{\text{с.0}})$ и $\rho(g_{\text{с.кр}})$.

При численном оценивании минимального начального размера капель брались типичные при пожаротушении значения параметров процесса: общее давление – $P = 1,0 \cdot 10^5$ Па; парциальное давление водяного пара в газовой среде – $P_{\text{п0}} = 0$ Па; удельная теплоемкость водяного пара – $c_{\text{рп}} = 2,0 \cdot 10^3$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹; удельная теплота парообразования – $\Delta h_{\text{п}} = 2,3 \cdot 10^6$ Дж·кг⁻¹; коэффициент кинематической вязкости газовой среды – $\nu_{\text{г}} = 3,5 \cdot 10^{-5}$, м²·с⁻¹; скорость капли относительно газовой среды – $w = 10,0$ м·с⁻¹; температуры газовой среды – $T_{\text{г}} = 1273$ К; предполагались температурные зависимости $\bar{\lambda} = 8,6 \cdot 10^{-5} \cdot \bar{T}$, Вт·м⁻¹·К⁻¹, и $\bar{D} = 4,9 \cdot 10^{-9} \cdot \bar{T}^{1,5}$, м²·с⁻¹.

Также были приняты значения начальной и критической (конечной) концентраций соли равные соответственно $g_{\text{с.0}} = 0,1$ и $g_{\text{с.кр}} = 0,5$ (в мольных долях), а путь капли в области горения 10 м.

Минимальные начальные значения диаметра капли были получены в результате анализа численных решений системы уравнений (2.73)-(2.75) при помощи компьютерной математической среды «Matlab». При скорости движения капель 10 м·с⁻¹ минимальный начальный диаметр составил 1,1 мм, а при скорости 20 м·с⁻¹ 0,8 мм.

Для небольших по площади пожаров можно принять путь капли в области горения меньше принятых выше 10 м. Тогда соответственно, можно использовать большую дисперсность капель огнетушащего раствора.

РАЗДЕЛ 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОГНЕТУШАЩИХ И ОПЕРАТИВНЫХ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

3.1. Оперативные огнезащитные свойства гелеобразующих систем

Защита от теплового воздействия пожара на строительные конструкции, растительные материалы и различного вида оборудование, находящихся в зоне теплового воздействия, в условиях развитого пожара является одним из основных видов действий оперативно–спасательных подразделений МЧС. Такой вид огнезащиты, в отличие от постоянной огнезащиты, назовём *временной* или *оперативной* огнезащитой.

Оперативная огнезащита приобретает особое значение в условиях недостатка сил и средств при тушении крупных пожаров. В таких случаях одной из основных задач подразделений является недопущения распространения пожара. При этом обычно используются те же ОВ, что и для прекращения горения. В большинстве случаев этим веществом является вода. Как известно она имеет тот недостаток, что стекает с наклонных и вертикальных поверхностей. Это приводит к тому, что один и тот же объект необходимо обрабатывать водой многократно. Это существенно уменьшает возможности оперативной огнезащиты подразделений принимающих участие в тушении пожара.

Значительными преимуществами в осуществлении оперативной огнезащиты обладают гелеобразующие огнетушащие и огнезащитные системы. Они проявляют многоплановую защиту от воспламенения. На начальном этапе (до момента испарения воды) они реализуют своё охлаждающее действие. После испарения воды образуется сплошной слой ксерогеля, который проявляет теплоизолирующие свойства. Кроме того, при введении в состав ГОС ингибиторов горения они могут проявлять ингибирующее действие. Для правильного планирования тушения пожара необходимо знание количественных характеристик оперативных огнезащитных свойств огнетушащих веществ.

3.1.1. Определение оперативных огнезащитных характеристик гелеобразующих систем экспресс-методом. В качестве количественной характеристики оперативного огнезащитного действия целесообразно принять время воспламенения образца горючего материала обработанного ОВ в условиях прямого воздействия пламени. В качестве такого материала нами была выбрана древесина – один из наиболее распространенных твёрдых горючих материалов. В связи с необходимостью исследовать оперативное огнезащитное действие для большого количества ГОС необходима разработка экспресс-метода. С помощью такого метода можно быстро выявить наиболее эффективные в этом плане системы.

Для экспресс-метода определения оперативных огнезащитных свойств была использована лабораторная установка для термогравиметрических

исследований с удалёнными из неё весами непрерывного взвешивания. Эксперимент проводился при таких же условиях, как и в случае опытов по исследованию термических свойств гелеобразных слоёв (Раздел 2.4). Воспламенение фиксировалось визуально по началу пламенного горения большой грани деревянного бруска.

Опыты ставились при четырёх значениях состава, три из которых соответствовали вершинам треугольника составов области быстрого гелеобразования (Раздел 2.1), а четвёртый – максимальным значениям концентраций составляющих ГОС. Результаты для ГОС с толщиной гелевого слоя 1,5 мм приведены в табл. 3.1. Во всех случаях первым указан показатель для минимальных концентрации компонентов, вторым для максимальной концентрации первого компонента и минимальной второго компонента, третьим для минимальной концентрации первого компонента и максимальной второго компонента и четвёртым для максимальных концентраций обоих компонентов.

Таблица. 3.1

Времена воспламенения образцов древесины обработанных слоев ГОС, полученных экспресс методом

№	Первый компонент	Второй компонент	Времена воспламенения, мин
1	2	3	4
Карбонатные системы			
1	Na ₂ CO ₃	CaCl ₂	1,4; 1,9; 2,1; 2,2
2	Na ₂ CO ₃	MgCl ₂ , MgSO ₄	1,3; 2,1; 2,4; 2,4
Гидроксидные системы			
3	NaOH	CaCl ₂	1,9; 2,4; 2,7; 2,5
4	NaOH	MgSO ₄	1,6; 2,3; 2,4; 2,2
5	NaOH	MgCl ₂	1,7; 2,0; 2,7; 2,4
6	NaOH	Al ₂ (SO ₄) ₃	1,5; 2,3; 2,4; 2,6
7	NaOH	AlCl ₃	1,7; 2,2; 2,2; 2,3
Фосфатные системы			
8	Na ₃ PO ₄ - NaH ₂ PO ₄	CaCl ₂	1,5; 2,9; 2,1; 2,3
9	Na ₃ PO ₄ - NaH ₂ PO ₄	MgCl ₂	1,7; 3,0; 2,1; 2,2
10	Na ₃ PO ₄ - NaH ₂ PO ₄	AlCl ₃	1,3; 2,7; 2,1; 2,4
11	Na ₃ PO ₄ - NaH ₂ PO ₄	FeCl ₃	1,4; 2,6; 2,1; 2,1

Боратные системы			
12	$K_2B_4O_7$	$CaCl_2$	1,5; 2,4; 2,6; 2,6
13	$K_2B_4O_7$	$MgCl_2$	1,6; 2,3; 2,2; 2,7
1	2	3	4
14	$K_2B_4O_7$	$AlCl_3$	1,7; 2,0; 2,2; 2,5
Гипсовые системы			
15	$CaCl_2$	$Al_2(SO_4)_3$	1,7; 2,3; 2,1; 2,5
16	$CaCl_2$	$MgSO_4$	1,9; 2,1; 2,2; 2,3
Силикатные системы			
17	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$CaCl_2$	2,5; 3,9; 3,7; 6,2
18	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$MgCl_2$	2,9; 4,2; 3,6; 5,7
19	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$MgSO_4$	2,3; 3,8; 3,4; 5,5
20	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$FeSO_4$	1,8; 3,3; 2,9; 4,1
21	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$FeCl_3$	2,1; 3,5; 3,3; 4,8
22	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$AlCl_3$	2,7; 3,9; 3,8; 4,4
23	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$Al_2(SO_4)_3$	2,5; 3,9; 3,5; 4,1
24	$Na_2O \cdot nSiO_2$	NH_4Cl	1,7; 3,0; 3,0; 3,4
25	$Na_2O \cdot nSiO_2$	NH_4Br	1,9; 3,3; 2,7; 3,2
26	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$(NH_4)_2SO_4$	1,9; 3,5; 3,6; 3,9
27	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$(NH_4)_2SO_4 +$ $NH_4H_2PO_4$	2,5; 3,4; 3,5; 4,4
28	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$NH_4H_2PO_4$	2,7; 3,6; 3,5; 4,3
29	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$AlBr_3$	2,9; 3,7; 3,7; 4,5
30	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$MgCl_2 + CaCl_2$	2,4; 3,4; 3,6; 5,7
31	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$AlCl_3 + CaCl_2$	2,3; 3,4; 3,3; 5,8
32	$Na_2O \cdot nSiO_2$	$AlCl_3 + AlBr_3$	2,6; 3,5; 3,3; 4,2

Как видно из приведенных данных наилучшие оперативные огнезащитные свойства показали силикатные системы. Из них наибольшие времена воспламенения показали образцы, обработанные ГОС с катализаторами гелеобразования $CaCl_2$ и $MgCl_2$.

Также с использованием экспресс-метода было исследовано влияние толщины слоя геля на оперативные огнезащитные свойства. В табл. 3.2 приведены времена воспламенения образцов древесины защищенных слоями гелей $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ для разных толщин этих слоёв, а также незащищенной древесины и древесины смоченной путем полного погружения в воду на время 10 с. Представленные результаты являются средними значениями из трех независимых экспериментальных определений времени воспламенения.

Таблица 3.2

Значения времени воспламенения образцов древесины (τ)
огнезащитных гелевыми покрытиями системы $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$
различной толщины (l)

Система	Сухая древесина	Смоченная водой древесина	$\text{CaCl}_2(42\%) + \text{Na}_2\text{O} 2,7$ $\text{SiO}_2(9,5\%)$				
l , мм	–	–	0,8	1,5	2,5	3,4	5,5
τ , мин.	(15–25) с	(50–60) с	3	4,5	15*	–	–

Система	$\text{CaCl}_2(9,0\%) + \text{Na}_2\text{O}$ $2,7\text{SiO}_2(9,5\%)$					$\text{CaCl}_2(9,0\%) + \text{Na}_2\text{O}$ $2,7 \text{SiO}_2(28\%)$					$\text{CaCl}_2(42\%) + \text{Na}_2\text{O}$ $2,7 \text{SiO}_2(28\%)$				
l , мм	0,7	1,3	2,0	3,3	5,0	0,9	1,5	2,3	3,0	4,6	0,8	1,3	2,0	2,4	3,5
τ , мин.	2,5	3,5	5,5	14*	–	3,0	4,5	6,0*	–	–	4	5,5	12	15*	–

*– слабое локальное горение; – отсутствие горения более 30 минут.

В табл. 3.3 приведены соответствующие результаты для ГОС $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$.

Таблица 3.3

Значения времени воспламенения образцов древесины (τ)
огнезащитных гелевыми покрытиями системы $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$
различной толщины (l)

Система	$\text{MgCl}_2(9,0\%) + \text{Na}_2\text{O}$ $2,7\text{SiO}_2(9,5\%)$					$\text{MgCl}_2(9,0\%) + \text{Na}_2\text{O}$ $2,7 \text{SiO}_2(28\%)$					$\text{MgCl}_2(35\%) + \text{Na}_2\text{O}$ $2,7 \text{SiO}_2(9,5\%)$				
l , мм	0,7	1,1	2,0	3,1	5,0	0,5	1,1	1,8	3,3	7,1	0,8	1,8	3,6	4,1	5,5
τ , мин.	5,5	7,0	11,5	16	23	3,0	6,5	8,0	16	–	3,0	5,5	16	16,5	–

Система	$MgCl_2(18\%)+Na_2O \cdot 2,7SiO_2(28\%)$				
$l, мм$	0,7	1,1	2,0	3,1	5,0
$\tau, мин.$	5,5	7,0	11,5	16	23

Полученные данные свидетельствуют, что ГОС проявляют на порядок большие оперативные огнезащитные свойства, чем вода. Из ГОС преимущество по оперативным огнезащитным свойствам, особенно при толщинах огнезащитного слоя более 3 мм, проявляет система $CaCl_2+Na_2O \cdot 2,7SiO_2$.

Также время воспламенения образцов древесины было изучено для системы, показавшей наилучшие огнетушащие свойства (Раздел. 4.2). Наибольшие времена воспламенения для ГОС, содержащих в качестве катализатора гелеобразования аммонийные соли, показала система $(NH_4)_2SO_4(12\%) + NH_4H_2PO_4(14\%) + Na_2O \cdot 2,7SiO_2(12\%)$ (табл.3.4). Увеличение толщины слоя геля свыше 5 мм для этой системы не приводит к увеличению времени огнезащитного действия.

Таблица 3.4

Значения времени воспламенения образцов древесины (τ) огнезащитных гелевыми покрытиями системы $(NH_4)_2SO_4(12\%) + NH_4H_2PO_4(14\%) + Na_2O \cdot 2,7SiO_2(12\%)$ различной толщины (l)

$l, мм$	0,4	1,0	1,6	2,2	2,8	3,4	4,0	4,6
$\tau, мин.$	2,4	4,7	7,5	8,1	9,2	9,9	10,4	11,0

Сопоставление результатов по временам воспламенения образцов древесины огнезащищённых разными ГОС ($CaCl_2+Na_2O \cdot 2,7SiO_2$, $MgCl_2+Na_2O \cdot 2,7SiO_2$ и $(NH_4)_2SO_4 + NH_4H_2PO_4 + Na_2O \cdot 2,7SiO_2$) в целом показывает преимущество системы с катализатором гелеобразования хлоридом кальция. Одновременно можно отметить, что при малых толщинах слоя влияние разных по химическому составу гелевых слоёв на время воспламенения близко. При увеличении толщины слоя возрастает преимущество системы $CaCl_2+Na_2O \cdot 2,7SiO_2$. При этом необходимо отметить некоторые общие закономерности и различия в поведении изученных гелеобразных слоёв.

Для всех гелеобразных слоёв воспламенение брусков древесины защищенных слоем геля толщиной менее 1 мм начиналось с вершин, затем пламя распространялось на рёбра бруска. Затем загорались меньшие грани и

в конце большие грани бруска. После удаления источника пламени горение образцов прекращалось в течение 5-10 с. Во время огневого воздействия наблюдалось небольшое растрескивание огнезащитного слоя и в ряде случаев отслаивание небольших частей покрытия. Тонкие гелевые слои системы $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ вели себя подобно системе $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$. Для этих систем горение быстро начиналось в местах отслаивания слоя геля. Для системы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ горение в местах отслаивания начиналось через (1 – 1,5) минуты. Однако площадь отслаивания в последней системе была заметно больше. Кроме того, для аммонийной системы наблюдалось некоторое обсыпание слоя геля.

Образцы древесины, покрытые огнезащитным гелевым слоем систем ($\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ и $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$) толщиной (1–3) мм, воспламенялись в районе трещин и небольших отверстий, образованных прорывающимися газообразными продуктами термодеструкции. Интенсивность горения была незначительной. После удаления источника пламени горение таких образцов прекращалось в течение (1-2) с при толщине покрытия (1–2) мм и практически сразу при толщине (2–3) мм. Такие гелевые покрытия толщиной (1–3) мм растрескивались незначительно. Гелевые слои прилученные с аммонийными катализаторами гелеобразования растрескивались и отслаивались в значительно большей степени (до 20 %). Горение их начиналось в местах отслаивания через (1,5–2) минуты.

Деревянные образцы, покрытые гелеобразными слоями толщиной более 3 мм, в случае кальцийсодержащих слоёв обычно не воспламенялись. В ряде случаев наблюдались слабые локальные язычки пламени в местах прорыва газообразных продуктов термодеструкции древесины, которые через (10-20) с исчезали. Опыты со слоями огнезащитных гелей более 3 мм продолжались до 1 часа, но пламенное горение таких образцов так и не наступало. Изучение древесины под слоем огнезащитного ксерогеля (высушенного геля) обнаружило почти полностью закарбонизованный остаток исследуемого образца. Сам образец, несмотря на некоторое уменьшение своих размеров, сохранил свою целостность. Гетерогенное горение закарбонизованного остатка под слоем геля практически не происходило из-за высоких изолирующих свойств ксерогелевого покрытия.

Сравнение огнезащитных свойств гелевых покрытий систем $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ и $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ позволяет сделать заключение о большей эффективности гелей с кальциевой составляющей. По времени воспламенения преимущество составляет от 1 до 5 минут. По толщине огнезащитного слоя недопускающего воспламенения это преимущество составляет (0,5-1,0) мм. Это, повидимому, связано с большей вспучиваемостью гелей с кальциевой составляющей. Для обеих гелеобразующих систем особенно велико вспучивание в системах с большим содержанием силиката натрия. Вспучивание снижает теплопроводность огнезащитного слоя и соответственно затрудняет воспламенение деревянных образцов.

Поведение гелеобразных слоёв для систем $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ толщиной более 3 мм отличалось от поведения слоёв с кальциевой и магниевой составляющими. Эти слои при нагревании в большей степени растрескивались и обсыпались. Для них также было характерно отслаивание больших фрагментов покрытия. Однако горение в местах с потерянными покрытиями начиналось не сразу. В ряде случаев запаздывание воспламенения поверхности после отслаивания достигало (3–4) минуты.

Различия в поведении гелеобразных слоёв с аммонийными катализаторами гелеобразования по сравнению с остальными можно объяснить следующим образом. Гели, полученные с кальциевыми и магниевыми катализаторами гелеобразования, образуют прочные слои на поверхности древесины и металла. Эти слои имеют хорошую адгезию поверхности твёрдых материалов. Они при воздействии пламени сохраняют целостность и при избытке силикатной составляющей склонны к вспучиванию. Гелевые слои на основе систем с аммонийными катализаторами гелеобразования образуют менее прочные слои, с невысокой адгезией к твёрдым поверхностям. При нагревании они в существенной степени растрескиваются и обсыпаются. Для них также характерно отслаивание заметных целостных фрагментов покрытия при термическом воздействии. Однако после отслаивания поверхность древесины достаточно долгое время не воспламеняется. Последний факт можно объяснить тем, что фосфаты аммония пропитывают верхний слой древесины и за счёт своих ингибирующих свойств задерживают воспламенение.

3.1.2. Оперативные огнезащитные параметры гелеобразующих составов при защите от зажигательного оружия. Ранее было изучено оперативное огнезащитное действие гелеобразующих составов (система $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$) на древесину, пластик, ДВП и ДСП [126, 138-139, 146-147]. Все эти исследования были проведены с использованием открытого пламени газовой горелки. Пламя газовой горелки при предварительном смешении газа и воздуха относится к кинетическому пламени. Боевое зажигательное оружие при горении образует диффузионное пламя, поэтому характер его действия на горючие материалы может отличаться от действия кинетического пламени газовой горелки.

С целью определения огнезащитных свойств гелеобразных слоёв по отношению к пламени напалма необходимо провести соответствующие исследования по огнезащите одного из горючих материалов. Нами в качестве такого материала был выбран материал, используемый для укрытия боевой техники – брезент. Поверхностная плотность используемого брезента составляла 300 г/м^2 . Для исследований использовался напалм – «Войсковая огнесмесь летняя». В качестве огнезащитной гелеобразующей системы был использован состав $\text{CaCl}_2(9\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95\text{SiO}_2(8\%)$. Аналогичная композиция

хорошо зарекомендовала себя при защите лесных горючих материалов от пламени лесного пожара [193-198].

Предварительными опытами установлено, что наибольшее огневое воздействие на горючие материалы проявляет прямое воздействие пламени на образец, находящийся в верхней его части. Воздействие пламени горящего напалма, нанесенного на образец горючего материала, происходит только по периметру растёкшегося по поверхности материала напалма. Причем это воздействие уступает воздействию верхней части пламени. Так время прожигания брезента находящегося в верхней части пламени в выбранных ниже условиях составляет (10–12) с, а соответствующий эффект для образца брезента на который нанесен напалм составляет (14–15) с.

Для проведения огневых испытаний была использована общая для огневых испытаний схема. Источник пламени помещался в нижней части установки, а в верхней части помещался исследуемый образец. Расстояние между источником пламени и испытуемым образцом подбиралось так, чтобы образец находился на высоте соответствующей $2/3$ высоты пламени. В результате предварительных экспериментов были выбраны следующие параметры лабораторной установки. Напалм в количестве 3 мл с помощью шприца помещался в фарфоровый тигель верхний диаметр, которого составлял 20 мм, а высота 19 мм. На расстоянии 5 см от верхнего края тигля с помощью химического штатива закреплялось металлическое кольцо с внутренним диаметром 50 мм. На это кольцо сверху помещался образец ткани размером (7×7) см (Рис. 3.1).

Слой геля наносился путем распыливания компонентов гелеобразующей системы на образцы брезента. Распыливание осуществлялось с помощью распылителей ОП-301. Толщина слоя геля определялась весовым методом. Для этого ткань взвешивалась в сухом состоянии, и после нанесения слоя геля. Плотность геля была определена экспериментально, её значение составило $1,07 \text{ г/см}^3$.

После нанесения слоя геля на ткань, её помещали на кольцо лабораторной установки гелевым слоем вниз. Затем поджигали напалм в тигле, давали ему разгореться в течение времени 10 с и с помощью тигельных щипцов помещали под середину брезентового образца. С помощью секундомера фиксировалось время от момента начала огневого воздействия до момента визуального прогорания ткани. Так как в большинстве случаев ткань не воспламенялась, за момент прогорания принималось время локального почернения брезента. Почернение ткани во всех случаях наблюдалось в геометрическом центре образца брезента.



Рисунок 3.1. Установка для изучения огнезащитных свойств ГОС на образцы брезента при действии пламени напалма

В случае если прогорание не наступало в течение 3 минут, тигель с горящим напалмом заменялся новым тиглем с напалмом. Это осуществлялось в связи с тем, что через этот промежуток времени интенсивность горения напалма снижалась. Время прогорания определялось как среднее из результатов трех опытов. Воспроизводимость результатов по временам прогорания изменялась от (3–5) с для слоёв 0,5 и 1,0 мм до ~15 с для слоя 3,0 мм.

При изучении работоспособности огнезащитных слоёв во времени, сушку образцов брезента, обработанных гелем или водой, осуществляли в помещении лаборатории при температуре $(19 \pm 2)^\circ\text{C}$. Через заданные промежутки времени осуществлялось взвешивание огнезащищённых образцов брезента. На основании этих данных рассчитывались массы оставшихся гелеобразных слоёв. Взвешивание во всех случаях проводили с помощью весов ТНВ–600 с точность 0,01 г.

На рис. 3.2 приведены зависимости времени прогорания брезента от толщины слоя геля. Соответствующие эксперименты проводились через время не более 5 минут после нанесения огнезащитного слоя. На эту же зависимость укладываются экспериментальные данные для брезента,

смоченного водой (точки для значений $l < 0.5$ мм). При этом за толщину слоя воды принималась гипотетическая толщина, рассчитанная исходя из массы воды и площади образца брезента. Максимальная величина толщины слоя геля была выбрана равной 3 мм, так как при больших толщинах наблюдалось частичное сползание огнезащитного слоя при вертикальном расположении образца брезента.

Как видно из рис. 3.2 огнезащитное действие гелевого слоя заметно возрастает с ростом толщины слоя. Для толстых слоёв геля оно превышает 5 минут, чего достаточно, для того чтобы предпринять действия по тушению или удалению укрывочного брезента.

Очевидно, что со временем из гелеобразных покрытий будет испаряться вода, и их огнезащитные свойства будут ухудшаться. Для установления работоспособности гелей с течением времени было изучено изменение их огнезащитных свойств во времени. Для этого образцы брезента обрабатывались гелеобразующей композицией с заданной толщиной (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0) мм. Образцы подвергались сушке в условиях лаборатории. Через заданные промежутки времени определялось огнезащитное действие высушенных образцов. Максимальное время сушки определялось временем достижения образцами постоянной массы. В отличие от воды гелеобразные слои полностью не высыхали при любом времени сушки. Это объясняется тем, что в гелеобразующей композиции выбранного состава в избытке находится гигроскопичное вещество – хлорид кальция.

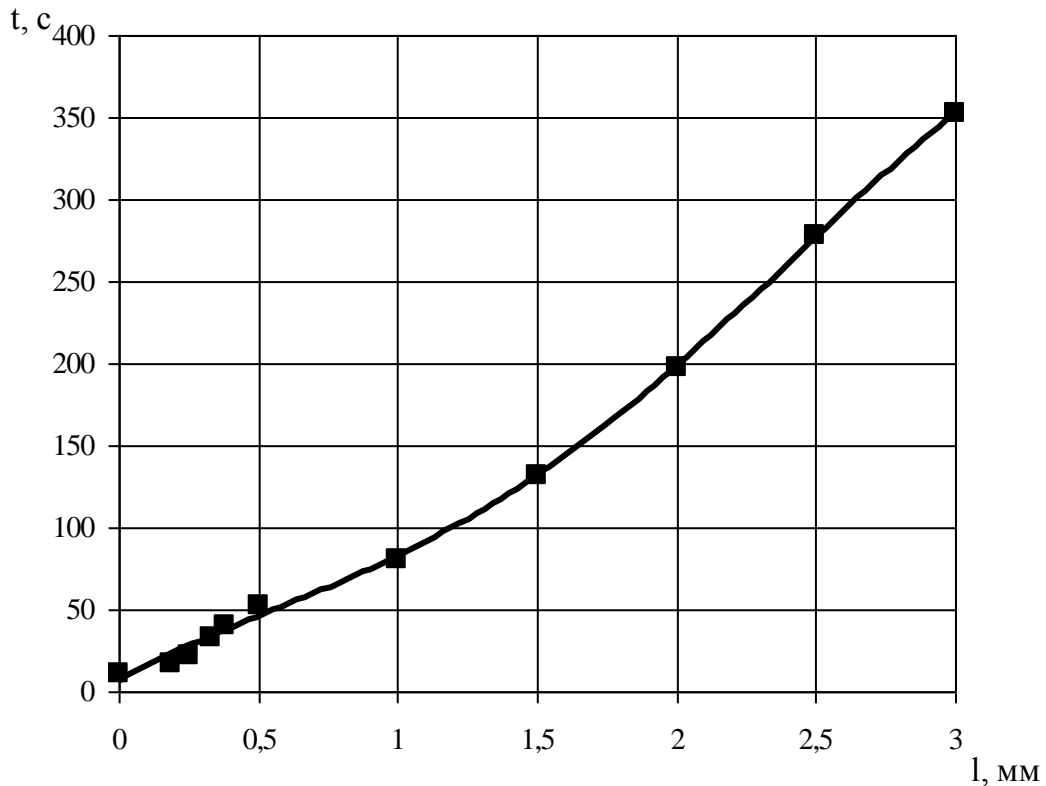


Рисунок 3.2. Зависимость времени прогорания образцов брезента (t) от толщины огнезащитного геля (l)

Зависимости времени прогорания от времени сушки для разных толщин огнезащитного слоя приведены на рисунке 3.3. Как видно из графика, для толстых гелеобразных слоёв огнезащитные свойства сохраняются более длительное время, чем для тонких. Через время превышающее сутки огнезащитные свойства гелевых слоёв достигают своего минимального значения и остаются постоянными неограниченно длительное время в условиях сушки в лаборатории.

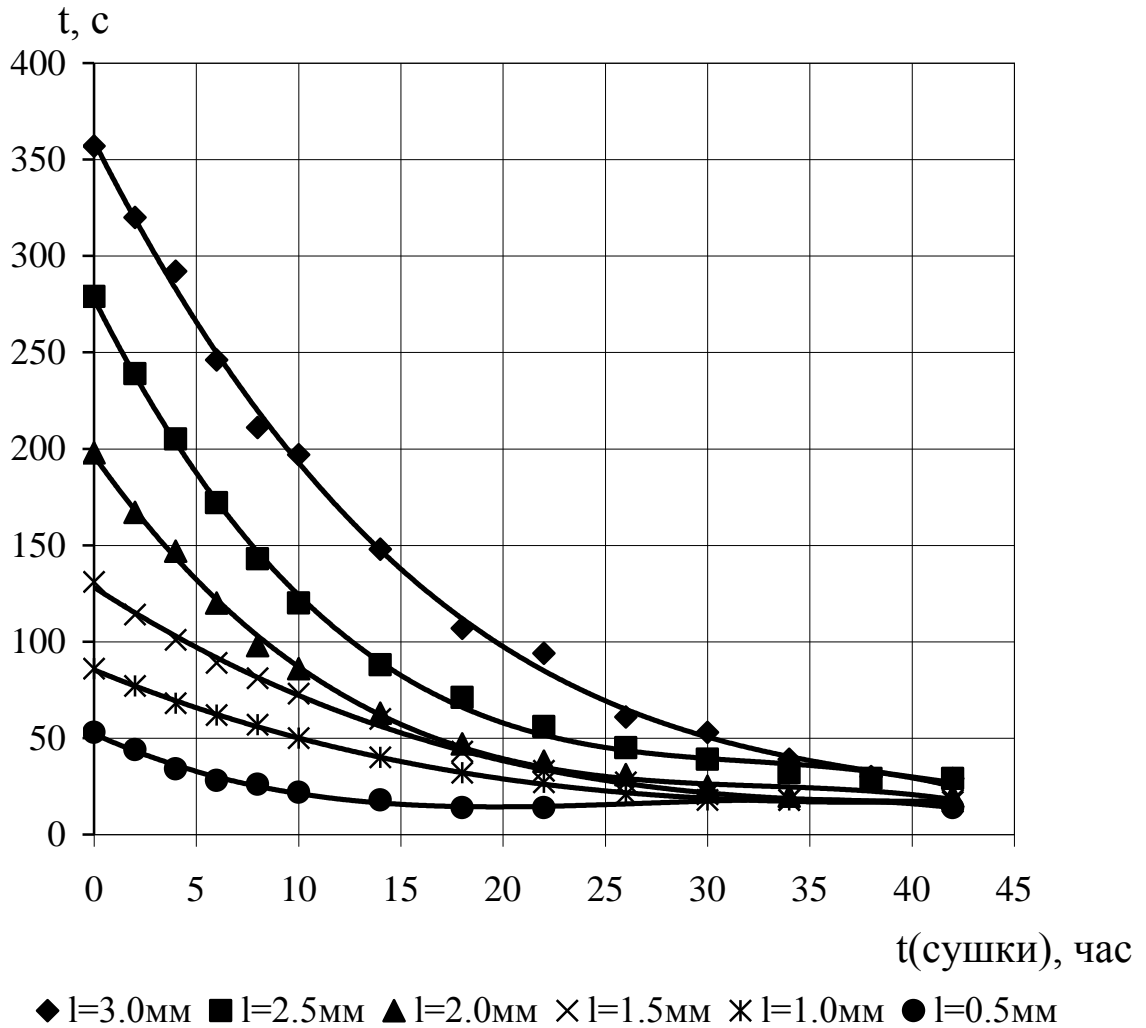


Рисунок 3.3. Зависимость времени прогорания образцов брезента (t) от времени сушки огнезащитного геля (t(сушки)).

Очевидно, что причиной уменьшения огнезащитных свойств со временем является испарение воды из огнезащитного геля. Охлаждающее действие воды является важной составляющей огнезащитного действия гелеобразных слоёв. Для установления изменения массы воды в огнезащитном покрытии от времени сушки были экспериментально определены массы гелевого покрытия для разных времён сушки. Соответствующие зависимости приведены на рис. 3.4. Как видно из этого рисунка характер зависимости аналогичны соответствующим зависимостям времени прогорания образцов брезента от времени (рис. 3.3).

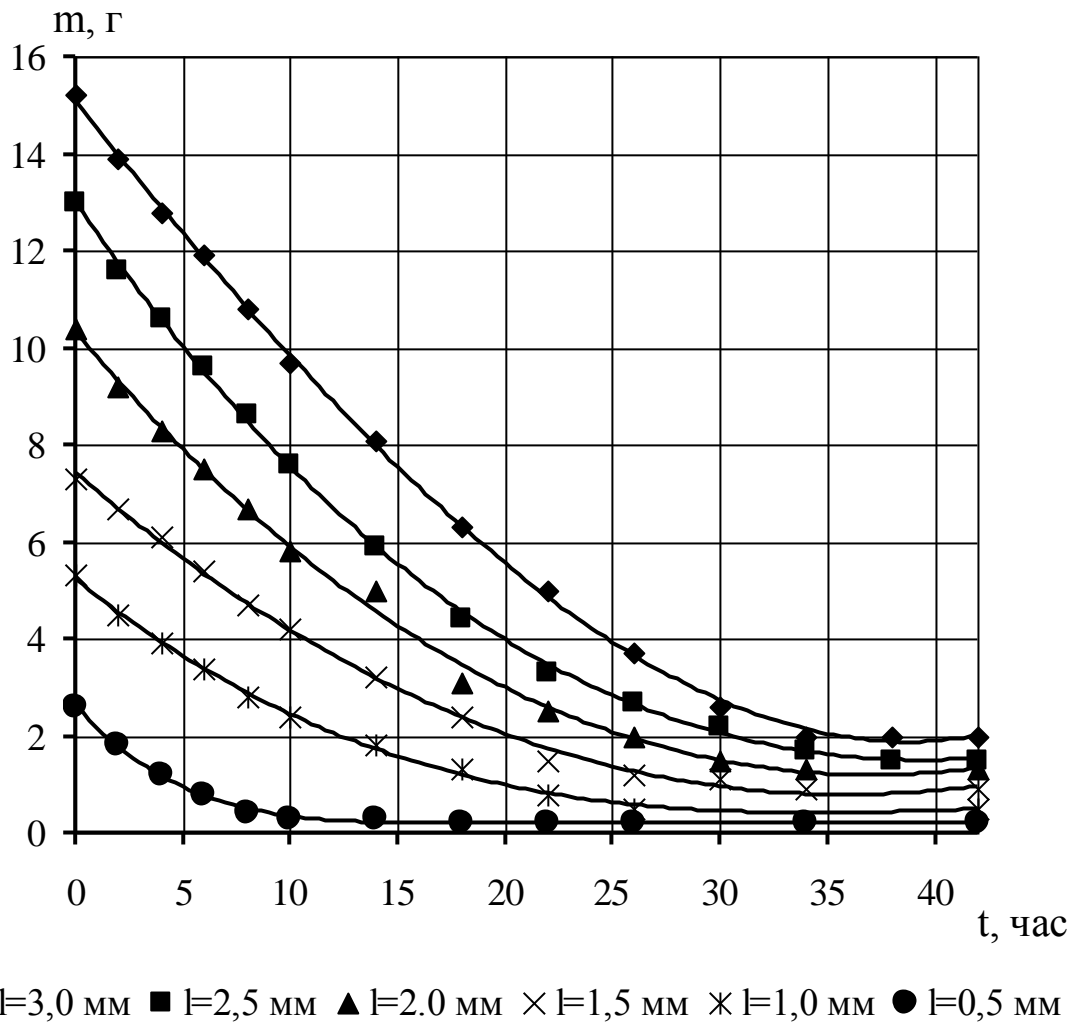


Рисунок 3.4. Зависимость массы гелевого слоя (m) от времени сушки огнезащитного геля (t).

На основании экспериментальных данных по зависимостям огнезащитных свойств и масс гелевых слоев от времени была построена зависимость времени прогорания образцов брезента от массы частично высушенных гелевых слоев. Эта зависимость представлена на рис. 3.5.

Как видно из рис. 3.5 существует корреляция между массой гелеобразного покрытия и его огнезащитными свойствами. Причем на эту зависимость укладываются как гели, подвергнутые полной и частичной сушке, так и невысушенные гели. На основании вышесказанного можно заключить, что поиск огнезащитных гелей с улучшенными свойствами необходимо проводить среди составов с большими концентрациями гелеобразователя и катализатора гелеобразования. Повышение времени работоспособности огнезащитных гелей можно достичь при введении в гелеобразующие композиции большого избытка гигроскопичных веществ [199].

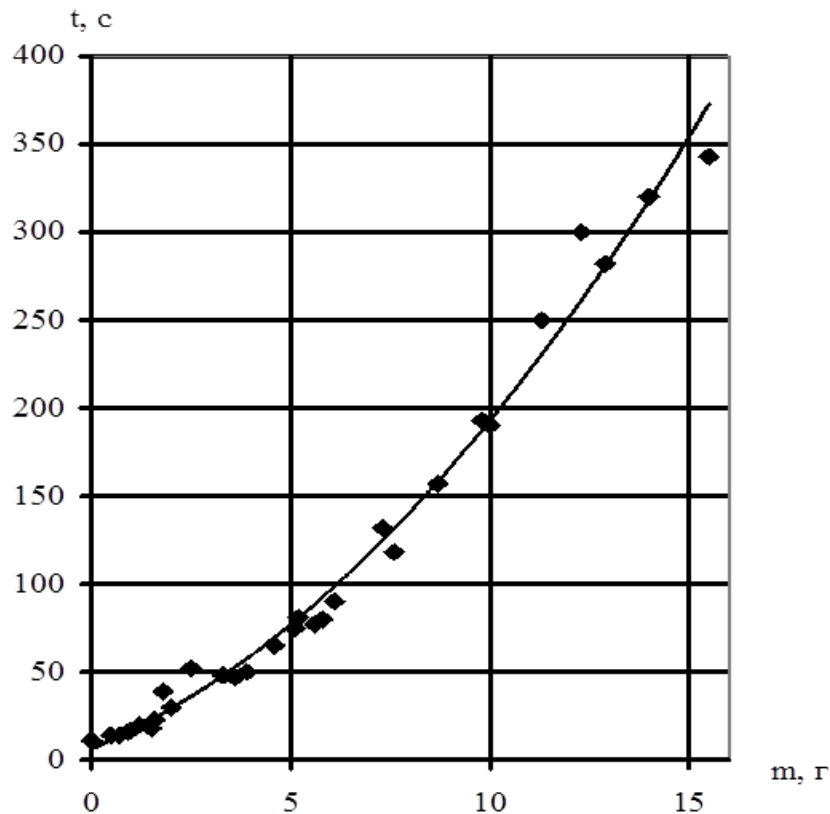


Рисунок 3.5. Зависимость времени прогорания образцов брезента –(t) от массы огнезащитного геля – (m).

3.1.3. Определение оперативных огнезащитных свойств гелеобразных слоёв на установке ОТМ. Преимуществом экспресс-метода определения оперативных огнезащитных свойств является его простота и низкая трудоёмкость. К его недостаткам можно отнести нестабильность в воспроизведении условий эксперимента и субъективный способ фиксации момента воспламенения (визуальная фиксация).

В настоящее время не существует общепринятого метода определения времён воспламенения горючих материалов, обработанных ОВ. Ранее в работах [126, 135-136, 138-140, 146-147] было предложено для количественного определения оперативных огнезащитных свойств ГОС использовать установку ОТМ. Эта методика значительно более трудоемка, чем экспресс-метод определения оперативных огнезащитных свойств. Преимуществом её является то, что она воспроизводит условия эксперимента, использующиеся в методе определения групп трудногорючих материалов и использует объективный метод фиксации воспламенения. Поэтому на этапе предварительного отбора систем с высокими оперативными огнезащитными свойствами была использована экспресс-методика. Для систем показавших высокие оперативные огнезащитные свойства в целях количественно определения их свойств была применена методика с использованием установки ОТМ (Рис. 3.6).

В качестве количественного показателя оперативного огнезащитного действия гелеобразующих составов было принято время воспламенения образца древесины в условиях действия открытого пламени. За момент

воспламенения принимается момент превышения температуры 200 °С в центре верхнего патрубка установки ОТМ.

Особенности ГОС потребовали некоторой модификации метода определения групп трудногорючих материалов. Предварительные опыты показали, что горение брусков древесины начинается с вершин бруска, затем горение начинается на рёбрах бруска и в последнюю очередь загораются грани бруска. Надежное нанесение слоя геля заданной толщины возможно только на большие грани образца горючего материала. Горение вершин и рёбер бруска не вносит заметного вклада в температуру отходящих газов. Площадь же боковой грани в стандартном образце соизмерима с площадью большой грани и её воспламенение оказывает существенный вклад в температуру отходящих газов. Для уменьшения влияния воспламенения боковой грани на температуру была уменьшена толщина образца до 1,25см. Предварительные опыты показали, что дальнейшее уменьшение толщины деревянного бруска приводит к слишком быстрому воспламенению образцов и ухудшению сходимости результатов параллельных опытов.



Рисунок 3.6. Внешний вид установки ОТМ.

Исследуемые образцы древесины изготавливались из сосны согласно ГОСТ 9685-61 размером (150×60×12,5) мм. Образцы из древесины с отклонением массы более чем 5 % от среднего значения отбраковывались. Предварительно взвешенные бруски древесины обрабатывались из распылителей ОП-301 растворами гелеобразователя и катализатора гелеобразования, после чего снова определялась их масса. По разнице масс рассчитывалась масса образовавшегося слоя геля. Затем, с учётом плотности геля, рассчитывался его объём и, наконец, толщина огнезащитного покрытия.

Для сравнения использовались необработанные образцы, а также образцы, обработанные водой. Исследования проводились при удельном массовом расходе 1500 г/м^2 , что соответствовало толщине слоя геля $\sim 1,5 \text{ мм}$. Методика нанесения слоя геля была аналогичной описанной в опытах по определению областей быстрого гелеобразования.

После обработки образцов древесины, они закреплялись держателем установки ОТМ и вводились в огневую камеру. Предварительно, установка выводилась на рабочий режим. При отсутствии образца температура газов в центре верхнего патрубка зонда устанавливалась равной $(200 \pm 5)^\circ \text{C}$. Температура газов в огневой камере фиксировалась с помощью термопары ТХА и измерительного блока А565. За время воспламенения деревянного образца принималось время от момента ввода образца в огневую камеру до момента быстрого роста температуры и преодолением ей рубежа 200°C . За время воспламенения образца принималось среднее значение из трёх измерений.

Сопоставление результатов полученным по экспресс-методике и с помощью установки ОТМ находятся в качественном согласии – большим оперативным огнезащитным свойствам, полученным одним методом, соответствуют большие значения времён воспламенения другим методом. Обращает на себя внимание факт, что визуально фиксируемое время воспламенения в экспресс-методе, не совпадает с временем воспламенения фиксированным с помощью термопары на установке ОТМ. Это связано с тем, что на установке ОТМ фактически фиксируется момент, когда теплоты экзотермических процессов (горения) начинают превышать теплоты эндотермических процессов (термодеструкция древесины, нагревание и испарение воды, разрушение кристаллогидратов, десорбция воды). При визуальной фиксации момента воспламенения возможна ситуация когда нижняя часть образца уже загорелась, а в верхней части ещё не закончился эндотермический процесс испарения воды. Это приводит к тому, что тепло выделяющееся при воспламенении нижней части образца, компенсируется потерями тепла в верхней его части. Так как горение образца покрытого огнезащитным гелем распространяется медленно, то и разница в фиксации температуры воспламенения существенно отличаются.

При работе на установке ОТМ в ряде случаев не наблюдалось резкого роста температуры даже при длительной экспозиции образцов в огневой камере. Её значения колебались случайным образом в интервале температур $(180 - 210)^\circ \text{C}$, что указывало на отсутствие устойчивого горения. Отсутствие воспламенения фиксировалось у образцов покрытых толстыми слоями геля (более $(3 - 3,5) \text{ мм}$). При толщинах слоя геля $(2 - 3) \text{ мм}$ наблюдалась плохая воспроизводимость результатов, поэтому в дальнейшем этим методом было изучено оперативное огнезащитное действие для относительно тонких слоёв ($\sim 1,5 \text{ мм}$). При этом были исследованы только ГОС, показавшие высокие оперативные огнезащитные свойства по результатам экспресс-метода.

Для большинства систем опыты ставились для четырёх составов, выбор которых был такой же, как и в экспресс-методе. Соответствующие данные приведены в табл. 3.5. Для трёхкомпонентной системы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{ SiO}_2$ значения времен воспламенения приведены в табл. 3.6.

Как видно из приведенных результатов, по оперативным огнезащитным свойствам все исследованные составы уступают ГОС $\text{CaCl}_2(35\%)+$

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ (28%). Из систем с аммонийными катализаторами гелеобразования наилучшие результаты получены для ГОС $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$.

Таблица 3.5

Значения времен воспламенения образцов древесины для разных составов ГОС (толщина слоя 1,5 мм), полученных на установке ОТМ

№	Концентрация силиката, масс. %	Концентрация катализатора масс. %	Время воспламенения, мин.
$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + \text{MgCl}_2$			
1	5	4	4,6
2	28	4	7,8
3	5	35	4,8
4	28	35	9,3
$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + \text{CaCl}_2$			
1	2	3	4
1	5	4	4,5
2	28	4	7,7
3	5	35	5,1
4	28	35	9,5
$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + \text{AlCl}_3$			
1	4	3	3,7
2	28	3	4,5
3	4	30	3,9
4	28	30	8,0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$			
1	8	12	3,9
2	28	12	4,5
3	8	42	4,1
4	28	42	4,9
$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$			
1	12	18	4,4
2	28	18	4,3
3	12	25	5,3
4	28	25	5,2
$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + \text{AlBr}_3$			
1	3	4	3,6
2	28	4	4,6
3	3	30	4,1
4	28	30	8,0

Значения времен воспламенения образцов древесины для ГОС $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ (толщина слоя 1,5 мм), полученных на установке ОТМ

№	Концентрация силиката, масс. %	Катализатор гелеобразования, масс. %		Время воспламенения, мин.
		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	
1	10	14	6	4,6
2	10	17	10	5,1
3	10	20	14	5,8
4	28	14	6	4,8
5	28	17	10	5,0
6	28	20	14	6,1

Для ГОС с наилучшими оперативными огнезащитными свойствами ($\text{CaCl}_2(35\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2(28\%)$) также было проведено исследование влияния ПАВ на оперативные огнезащитные свойства. При этом также была использована методика с использованием установки ОТМ. Исследования проводились при удельных расходах гелеобразующих составов (0,2; 0,5; 0,8; 1,2 и 1,5) кг/м². Нанесение гелеобразующих составов осуществлялось методом гидравлического распыливания. В качестве ПАВ использовался пенообразователь ПО–6 ОСТ, концентрация которого в обоих составляющих ГОС была выбрана равной 2 %. На рис. 3.7 приведены зависимости времени воспламенения от удельных расходов ГОС $\text{CaCl}_2(35\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(28\%)$.

Как видно из приведенных графиков положительное влияние ПАВ проявляется только на тонких слоях геля – ((0,2 и 0,5) кг/м²). Для более толстых гелеобразных слоёв ((0,8-1,5) кг/м²) добавки ПАВ не оказывают существенного влияния на оперативные огнезащитные свойства. Объяснение этого факта удаётся получить, проводя визуальный осмотр обработанных гелеобразующими составами образцов.

При малых массовых расходах, за счёт плохого растекания растворов гелеобразователя и катализатора гелеобразования гидрофобной поверхности сосновой дощечки некоторая часть её поверхности оказывается непокрытой слоем геля. При добавлении ПАВ в компоненты гелеобразующих составов смачивание улучшается, и покрытие слоем геля становится равномерным и сплошным. При больших массовых расходах огнетушащих жидкостей слой геля получается сплошным и без добавления ПАВ, поэтому добавление пенообразователя практически не сказывается на огнезащитном действии гелеобразующих составов.

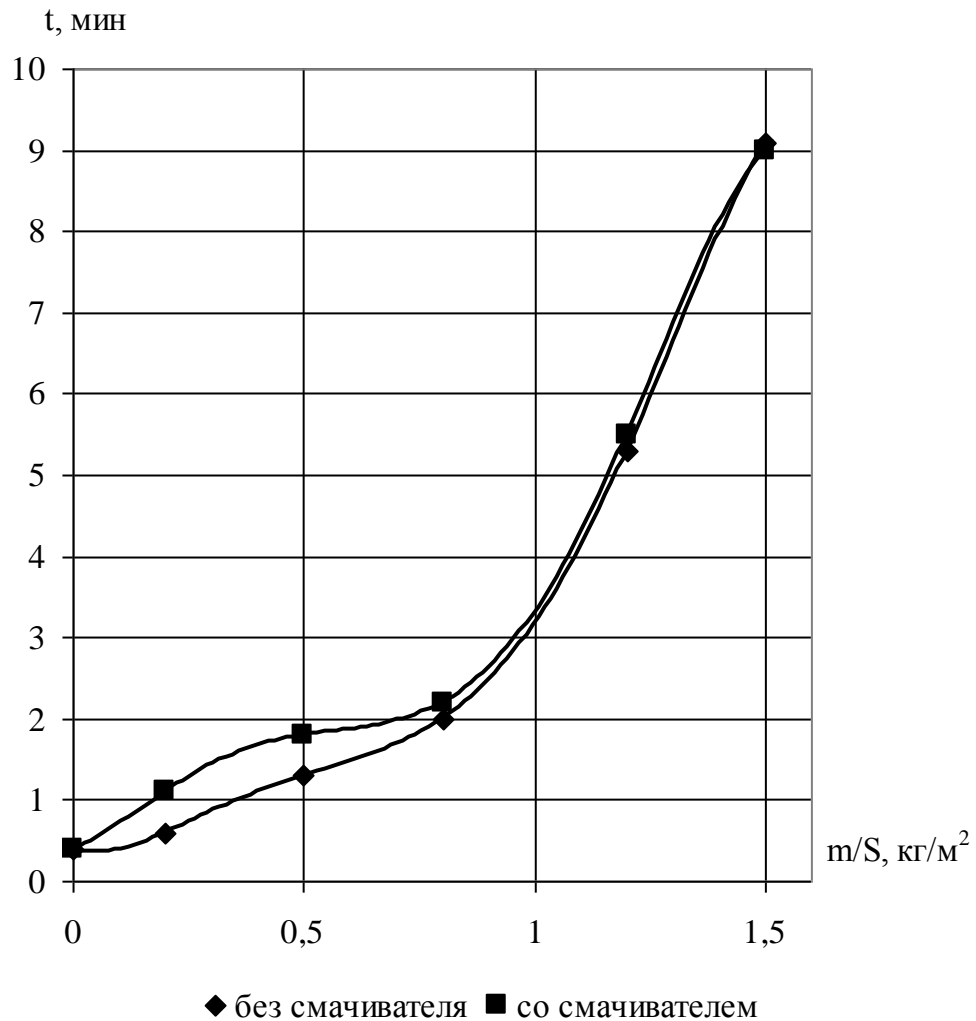


Рисунок 3.7. Зависимость времени воспламенения древесины (t) от удельного расхода ГОС $\text{CaCl}_2(35\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2(28\%)$

Для двух ГОС $\text{CaCl}_2(35\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2(28\%)$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(5\%) + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(22\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(12\%)$ было проведено изучение огнезащитных свойств в интервале значений удельных расходов (0,5 – 2,0) кг/м^2 . Зависимости времени воспламенения от удельного расхода ГОС $\text{CaCl}_2(35\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(28\%)$ хорошо аппроксимируется полиномом: $\tau = 4,94 \cdot \Phi^2 - 1,87 \cdot \Phi + 0,617$ (мин), а для ГОС $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(5\%) + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(22\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2(13\%)$ аналогичная зависимость имеет вид: $\tau = 2,57 \cdot \Phi^2 - 0,303 \cdot \Phi + 0,526$ (мин).

При увеличении удельного расхода ГОС свыше 2 кг/м^2 в большинстве случаев наблюдается неустойчивое горение. При этом температура отходящих газов случайным образом изменяется в интервале 200–240°C. Для ГОС $\text{CaCl}_2(35\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2(28\%)$ при удельном расходе более 3,5 кг/м^2 температура отходящих газов не превышает 210°C, что указывает на отсутствие горения. Для других ГОС такое явление не установлено, по-видимому, из-за частичного разрушения слоя сухого геля.

3.2. Определение показателя огнетушащей способности гелеобразующих систем и выбор их параметров

Повышение эффективности пожаротушения является важнейшей задачей пожарной практики. Для решения этой задачи одним из наиболее перспективных направлений является подбор новых огнетушащих веществ с повышенными огнетушащими свойствами. Одним из важнейших количественных показателей эффективности огнетушащего вещества ОВ является его показатель огнетушащей способности [4-5]. При тушении твёрдых горючих материалов этот показатель определяется массой огнетушащего вещества, приходящегося на единицу площади модельного очага пожара достаточной для уверенного тушения в нём в условиях стандартного эксперимента. Этот показатель зависит от ряда факторов, основными из которых являются физико-химические свойства огнетушащего средства.

При тушении реальных пожаров огнетушащая эффективность веществ оказывается существенно меньше соответствующих теоретических значений. Так, для жидкофазных огнетушащих веществ, основным из которых является вода, огнетушащая эффективность на порядок меньше теоретических значений. Это, во многом, определяется потерями огнетушащего вещества за счёт стекания с вертикальных и наклонных поверхностей. Другим фактором неполного использования огнетушащего вещества является эффект образования между каплями воды и нагретой поверхностью паровой плёнки (эффекта Лейденфроста). Выше было показано, что существенно уменьшить рассмотренные виды потерь ОВ позволяет применение ГОС.

Гелеобразующие составы в той или иной степени обладают всеми механизмами прекращения горения. Так как основную часть таких составов представляет вода, то им присуще высокое охлаждающее действие. При испарении ГОС образуются пары воды, которые обеспечивают разбавляющее действие. После испарения воды из слоя геля образуется слой ксерогеля, который проявляет изолирующее действие. В состав гелеобразующей композиции возможно введение ингибиторов горения, что позволяет увеличить огнетушащее действие таких составов.

В качестве приоритетного свойства по влиянию компонентов ГОС на огнетушащие характеристики было избрана способность их ингибировать процесс горения. В качестве веществ способных проявлять высокие ингибирующие свойства было обосновано (Раздел 2.4) использование хлоридов магния и кальция, фосфатов аммония в сочетании с сульфатом аммония и карбамидом и бромида аммония. В настоящее время отсутствуют теоретические подходы, которые обеспечивают оптимальный подбор ингибиторов в многокомпонентных системах. Это вызывает потребность в проведении экспериментальных исследований огнетушащей способности таких систем.

3.2.1. Тушение лабораторного модельного очага пожара класса А. В качестве количественного критерия огнетушащей способности был выбран

показатель огнетушащей способности ОВ. В качестве горючего материала была выбрана древесина, требования к которой зафиксировано в ГОСТ 12.1.044-89 [200]. В качестве модельного очага пожара класса А был выбран штабель из 32 брусков размером (20×20×150) мм, уложенных в 8 слоёв по 4 бруска в каждом (далее лабораторный модельный очаг). Расстояние между брусками в ряду 20 мм. Общая площадь брусков, составляющих модельный очаг, составляет 0,41 м². Открытая поверхность горения модельного очага (за вычитанием площадей перекрытия брусков) составляет 0,32 м². Этот модельный очаг пожара класса А широко используется при лабораторных определениях показателя огнетушащей способности различных огнетушащих средств [199-203].

Процедура разжигания модельного очага состояла в следующем. На весы устанавливалась теплоизолирующая подставка и определялась её масса. Затем на подставке собирался штабель из брусков древесины и проводилось взвешивание штабеля с подставкой. По разнице масс рассчитывалась масса штабеля. После чего под штабель вводился поддон диаметром 12 см, в котором поверх слоя воды наливалось 30 мл бензина А-76. Бензин поджигался. После его полного выгорания (~3 мин) поддон убирался с подставки. Время свободного горения штабеля выбиралось так, чтобы убыль массы штабеля за счёт горения составляла нормативное значение – 45 % [202]. Общее время разгорания модельного очага составляло ~5 мин.

Для исследования огнетушащей способности были выбраны следующие ГОС: $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ и $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$, $\text{NH}_4\text{Br} + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$, $(\text{NH}_4\text{Br} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ и $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ и амофос + $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$. Амофос является техническим продуктом основой которого является смесь $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Опыты проводились в нескольких вариантах: без добавок карбамида и ПАВ и с соответствующими добавками. Для первых двух систем ранее экспериментально были установлены высокие огнезащитные свойства. Последующие системы включают компоненты, обладающие высоким ингибирующим действием.

Тушение осуществлялось с помощью распылителей ОП-301. Расход ОВ регулировался изменением давления и заменой форсунок. Оптимальный расход воды на тушение модельного очага выбирался экспериментально при подаче воды из одного, двух или трёх распылителей одновременно. Для этого была изучена зависимость времени тушения от интенсивности подачи воды. Критическая интенсивность подачи воды составила 900 г/(м²·мин). Что соответствует расходу воды 290 г/мин. Для интенсивностей больших чем критическая интенсивность были определены общие массовые затраты воды на тушения модельного очага. Общие затраты воды с увеличением расхода вплоть до значения 1875 г/(м²·мин) уменьшались. Дальнейшее увеличение интенсивности вплоть до 2810 г/(м²·мин) не приводило к заметному изменению затрат воды. На основании этих результатов за оптимальную интенсивность подачи воды было принято значение 1875 г/(м²·мин), что соответствует расходу 600 г/мин.

Для гелеобразующих составов был выбран такой же расход. Условия тушения выдерживались согласно ДСТУ 3675–98 [204]. Масса огнетушащего вещества ушедшего на тушение определялась путем взвешивания распылителей до начала тушения и после него. На рис. 3.8 (а, б, в, г) представлены последовательные результаты опытов по тушению модельного лабораторного очага пожара класса А.

Первоначально для сравнения были проведены опыты по тушению водой со смачивателем («ПО-6 ОСТ»-1%). Средний расход воды на тушения модельного очага по результатам 5 опытов составил 505 г, что соответствует расходу на единицу площади поверхности – 1230 г/м² (1578 г/м² на единицу площади открытой поверхности).

Для гелеобразующих систем CaCl₂+Na₂O·2,7 SiO₂ и MgCl₂+Na₂O·2,7 SiO₂ были проведены опыты для трёх разных составов, как с добавкой (1 %), так и без добавки ПАВ. Для каждого состава опыты проводились до момента получения трёх положительных результатов по тушению модельного очага. Средние значения из трёх результатов опытов представлены в табл. 3.7 и 3.8.

Таблица 3.7

Зависимость масс огнетушащих веществ (m) и их отношения к площади модельного очага (m/S) ушедших на тушение от концентраций (ω) компонентов ГОС для системы CaCl₂+Na₂O·2,7 SiO₂

ω (Na ₂ O·2,7 SiO ₂), %	ω (CaCl ₂), %	ω ПАВ, %	m, г	m/S, г/м ²
5	30	0	470	1150
10	10	0	600	1460
15	5	0	360	880
5	30	1	430	1050
10	10	1	540	1320
15	5	1	330	800



а



б

Рис. 3.8. а – общий вид модельного очага; б – горение модельного очага;



В



Г

Рис. 3.8. в – модельный очаг, потушенный ГОС $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$; г – модельный очаг, потушенный ГОС $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$.

Таблица 3.8

Зависимость масс огнетушащих веществ (m) и их отношения к площади модельного очага (m/S) ушедших на тушение от концентраций (ω) компонентов ГОС для системы $MgCl_2 + Na_2O \cdot 2,7 SiO_2$

ω ($Na_2O \cdot 2,7 SiO_2$), %	ω ($MgCl_2$), %	ПАВ, %	m , г	m/S , г/м ²
5	30	0	490	1200
10	10	0	570	1390
15	5	0	360	880
5	30	1	450	1100
10	10	1	520	1270
15	5	1	340	830

Анализ данных табл. 3.7 и 3.8 позволяет заключить, что огнетушащее действие двух гелеобразующих систем отличаются между собой незначительно. Системы с избытком одного из компонентов имеют лучшие огнетушащие свойства по сравнению с системами с одинаковыми их концентрациями. Добавление в систему ПАВ несколько улучшает огнетушащие характеристики.

Для составов показавших наилучшие огнетушащие свойства были проведены эксперименты с добавкой карбамида (5 %). Во всех случаях карбамид немного снизил огнетушащую способность ГОС и в дальнейшем опыты с ним не проводились.

Сопоставление огнетушащих характеристик систем $CaCl_2 + Na_2O \cdot 2,7 SiO_2$ и $MgCl_2 + Na_2O \cdot 2,7 SiO_2$ с водой позволяет заключить, что в случае избытка одного из компонентов в ГОС, огнетушащее действие таких систем превышает соответствующие значения для воды на 20–40 %. Гелеобразующие системы с одинаковыми концентрациями двух компонентов уступают воде по огнетушащему действию.

Визуальные наблюдения за процессом тушения модельного очага и поведением штабеля после подавления пламенного горения позволяют сделать ряд выводов. В случаях, когда имело место повторное воспламенение, оно возникало с тыльной стороны штабеля, которую согласно требованиям ДСТУ 3675–98 не обрабатывают огнетушащим веществом. Это можно объяснить плохим проникновением геля на нижние и тыльные поверхности деревянных брусков. Компоненты рассматриваемых ГОС при контакте с твердой поверхностью быстро перемешиваются и

образуют за короткий промежуток времени нетекущий гелеобразный слой. Ранее в опытах по определению областей быстрого гелеобразования было установлено, что потери жидкости за счёт стекания для рассматриваемых ГОС близки к нулю (Раздел 3.1). Отсюда можно предположить, что при тушении объектов подобных штабелю из деревянных брусков целесообразно использовать гелеобразующие системы с большими проникающими способностями в области недоступные для прямого попадания огнетушащего вещества.

К таким ГОС относятся системы с аммонийными катализаторами гелеобразования. Для них характерен более медленный процесс гелеобразования. Это приводит к образованию на первом этапе вязкого раствора, который 2–3 секунды полностью не теряет способность к течению. Кроме того, для таких гелей характерно со временем отделение небольшого количества воды. Опыты по тушению модельных очагов для систем $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$, $\text{NH}_4\text{Br} + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ были проведены для концентраций $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ равных 15 % (при маленьких концентрациях гелеобразование не наступает). Концентрации аммонийных солей были взяты равными 20 и 30 %. Расход геля на штабель при тушении ГОС $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ составил для концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 20 % – 310 г, а для концентрации 30 % 280 г. Эти значения соответствуют удельным расходам ОВ 760 и 680 г/м² соответственно. Для ГОС , $\text{NH}_4\text{Br} + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ соответствующие расходы составили 350 и 310 г (850 и 760 г/м²). Сопоставление результатов по огнетушащей эффективности для систем с аммонийной составляющей с системами, содержащими щелочноземельные металлы, показывает более высокие характеристики для первых систем.

Как было показано выше (Раздел 2.4), хорошие результаты по повышению огнетушащих характеристик воды приносит добавление в неё таких антипиренов, как фосфаты аммония. Нами был использован дигидрофосфат аммония, так как он самостоятельно вызывает гелеобразования силиката и его эффективность как ингибитора выше, чем у гидрофосфата аммония [205]. Растворимость $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в воде при 25 °С составляет 27 %. Растворимость дигидрофосфата аммония в растворах аммонийных солей зависит от концентрации этих солей. Для концентрированных растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4Br она не превышает 15 %. Одновременно, введение $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в раствор снижает растворимость бромида и фосфата аммония. Предварительные опыты по тушению модельного очага показали, что введение $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в состав катализатора гелеобразования значительно увеличивает огнетушащую способность ГОС. Поэтому дальнейшие опыты проводились для систем с большим содержанием $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Результаты опытов по тушению модельного очага ГОС $(\text{NH}_4\text{Br} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ и $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ представлены в табл. 3.9-3.11.

Таблица 3.9

Зависимость масс огнетушащих веществ (m) и их отношения к площади модельного очага (m/S) ушедших на тушение от концентраций (ω) компонентов ГОС для системы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$.

ω ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7$ SiO_2), %	ω ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 +$ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) %	ПАВ, %	m , г	m/S , г/м ²
1	2	3	4	5
12	22 + 14	0	140	340
12	22 + 14	1	125	305
1	2	3	4	5
15	22 + 14	0	130	320
15	22 + 14	1	115	280
18	22 + 14	0	135	330
18	22 + 14	1	120	300

Таблица 3.10

Зависимость масс огнетушащих веществ (m) и их отношения к площади модельного очага (m/S) ушедших на тушение от концентраций (ω) компонентов ГОС для системы $\text{NH}_4\text{Br} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$

ω ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7$ SiO_2), %	ω ($\text{NH}_4\text{Br} +$ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) %	ПАВ, %	m , г	m/S , г/м ²
12	22 + 14	0	145	350
12	22 + 14	1	125	305
15	22 + 14	0	130	320
15	22 + 14	1	125	305
18	22 + 14	0	130	320
18	22 + 14	1	115	290

Как видно из приведенных данных эти гелеобразующие системы имеют близкие огнетушащие свойства, которые значительно превышают соответствующие характеристики всех ранее изученных ГОС. Так, по сравнению с ГОС, содержащими в качестве катализаторов гелеобразования соли кальция и магния они имеют преимущество более чем в 2,5 раза. Также более чем в 2 раза ГОС, содержащие $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, превышают по огнетушащей способности составы с другими аммонийными катализаторами

гелеобразования. Введение ПАВ во всех случаях на ~10% повышают огнетушащие характеристики ГОС.

Таблица 3.11

Зависимость масс огнетушащих веществ (m) и их отношения к площади модельного очага (m/S) ушедших на тушение от концентраций (ω) компонентов ГОС для системы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$.

ω ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7$ SiO_2), %	ω $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, %	ПАВ, %	m , г	m/S , г/м ²
12	14	0	165	410
12	14	1	155	390
15	20	0	145	365
15	20	1	140	350
18	25	0	120	300
18	25	1	115	290

Обращает на себя внимание, что показатели огнетушащей способности ГОС ($\text{NH}_4\text{Br} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) + $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ находятся на уровне соответствующих показателей огнетушащих порошков. В тоже время их стоимость более чем на порядок меньше, чем порошковых средств пожаротушения.

Результаты проведённых экспериментальных исследований по определению показателя огнетушащей способности ГОС позволили установить основные факторы, влияющие на этот показатель. Для систем показавших наилучшие показатели такими факторами являются: концентрации $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и ПАВ. Для установления количественных зависимостей показателя огнетушащей способности от этих факторов необходимо проведение дополнительных экспериментальных исследований с использованием математических методов планирования эксперимента.

Аналитическое выражение, определяющее зависимость показателя огнетушащей способности (Φ) от концентрации компонентов состава можно представить в виде функциональной зависимости:

$$\Phi = f(c_{\text{Si}}, c_{\text{N}}, c_{\text{P}}, c_{\text{ПАВ}}), \quad (3.1)$$

где c_{Si} – концентрация $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$; c_{N} – концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; c_{P} – концентрация $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; $c_{\text{ПАВ}}$ – концентрация ПАВ.

Или в виде полинома:

$$\Phi = b_0 + \sum_{i=1}^4 b_i \cdot x_i + \sum_{i < j} b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{i=1}^4 b_{ii} \cdot x_i^2, \quad (3.2)$$

где b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} – выборочные коэффициенты регрессии, которые будут получены при обработке результатов эксперимента; $x_i, i = 1, 4$ – кодированные переменные, связанные с натуральными следующим образом:

$$x_1 = \frac{c_{Si} - c_{Si}^0}{\delta c_{Si}}; \quad x_2 = \frac{c_N - c_N^0}{\delta c_N}; \quad x_3 = \frac{c_P - c_P^0}{\delta c_P}; \quad x_4 = \frac{c_{ПАВ} - c_{ПАВ}^0}{\delta c_{ПАВ}},$$

где $c_{Si}^0, c_N^0, c_P^0, c_{ПАВ}^0$ – значения факторов на нулевом уровне; $\delta c_{Si}, \delta c_N, \delta c_P, \delta c_{ПАВ}$ – интервалы варьирования факторов, приведены в табл. 3.12;

Таблица 3.12

Уровни варьирования факторов (модель огнетушащего действия)

Факторы	Кодовое обозначение	Нулевой уровень $x_i = 0$	Интервал варьирования	Максимальный уровень $x_i = 1$	Минимальный уровень $x_i = -1$
Концентрация солей c_{Si} , %	x_1	18	5	23	13
Концентрация солей c_N , %	x_2	17	1.5	18.5	15.5
Концентрация солей c_P , %	x_3	10	2	12	8
Концентрация солей $c_{ПАВ}$, %	x_4	1.5	0.5	2.0	1.0

Для нахождения коэффициентов регрессии, используем методы теории планирования эксперимента. Представим модель (3.1) в виде полного квадратного уравнения:

$$\begin{aligned} \Phi = & b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_4 \cdot x_4 + \\ & + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{33} \cdot x_3^2 + b_{44} \cdot x_4^2 + \\ & + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{14} \cdot x_1 \cdot x_4 + \\ & + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{24} \cdot x_2 \cdot x_4 + b_{34} \cdot x_3 \cdot x_4. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Имитационные процедуры будем проводить согласно центральному композиционному рототабельному плану второго порядка [182]. План эксперимента представлен в табл. 3.13, в виде расширенной матрицы, позволяющей оценить коэффициенты регрессии при взаимодействиях факторов.

Согласно [182] число опытов в центре плана n_0 равно семи, а число «звездных» точек – восемь, с плечом d равным 2,000.

Число вычислительных процедур составит: $N = 2^m + 2 \cdot m + n_0 = 31$, при $m = 4$.

Оценка свободного члена уравнения (3) определится соотношением:

$$\tilde{b}_0 = \frac{1}{2^4} \cdot \sum_{u=1}^{2^4} \Phi_u. \quad (3.4)$$

Среднее значение наблюдений в центре плана получим из выражения

$$\bar{\Phi} = \frac{1}{n_0} \cdot \sum_{j=1}^{n_0} \Phi_{ц.п.;j} \quad (3.5)$$

Оценка дисперсии ошибок наблюдений $s_{ц.п.}^2$, которая определяется по результатам семи опытов в центре плана, равна :

$$s_{ц.п.}^2 = \frac{1}{n_0 - 1} \cdot \sum_{j=1}^{n_0} (\Phi_{ц.п.;j} - \bar{\Phi})^2. \quad (3.6)$$

Критическое значение критерия Стьюдента для шести степеней свободы и уровне значимости 5% равно $t_{(0.05;6)} = 2.45$ [182]. Проверка гипотезы о значимости квадратичных членов в модели проводится на основании соотношения [206]:

$$|\bar{\Phi} - \tilde{b}_0| > t_{(0.05;6)} \cdot s_{ц.п.}^2 \cdot \sqrt{\frac{n_0 + N}{n_0 \cdot N}}. \quad (3.7)$$

Результаты вычислений по формулам (1-7) представлены в табл. 3.14.

Таблица 3.13

Рототабельный центральный композиционный план 2^4

Опыт	№ п/п	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	$x_1 x_2$	$x_1 x_3$	$x_1 x_4$	$x_2 x_3$	$x_2 x_4$	$x_3 x_4$	x_1^2	x_2^2	x_3^2	x_4^2	$\Phi, \text{г/м}^2$
Планирование типа 2^4	1	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	475
	2	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	480
	3	+	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	+	455
	4	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	465
	5	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	+	+	330
	6	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+	+	+	340
	7	+	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	310
	8	+	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	+	+	+	320
	9	+	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	+	+	+	+	465
	10	+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	475
	11	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	+	+	+	450
	12	+	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	+	+	+	+	325
	13	+	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+	340
	14	+	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	+	+	+	+	335
	15	+	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	305
	16	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	310

Продолжение таблицы 3.13

Опыт	№ п/п	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	$x_1 x_2$	$x_1 x_3$	$x_1 x_4$	$x_2 x_3$	$x_2 x_4$	$x_3 x_4$	x_1^2	x_2^2	x_3^2	x_4^2	$\Phi, \text{г/м}^2$
Звездные точки	17	+	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	355
	18	+	+2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	380
	19	+	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	390
	20	+	0	+2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	350
	21	+	0	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	490
	22	+	0	0	+2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	280
	23	+	0	0	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	380
	24	+	0	0	0	0	+2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	365
Центр плана	25	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	390
	26	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	370
	27	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	350
	28	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	360
	29	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	375
	30	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	370
	31	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	355

Таблица 3.14

Результаты проверки гипотезы о значимости квадратичных членов модели

\tilde{b}_0	386.25
$\bar{\Phi}$	367.14
$ \bar{\Phi} - \tilde{b}_0 $	19.11
$S_{ц.п.}^2$	182.14
$F_{скр} \cdot s_{ц.п.}^2 \sqrt{\frac{n_0 + N}{n \cdot N}}$	13.84

Данные табл. 3.14 указывают, что наличие квадратичных эффектов в модели (3.1) обосновано.

Вычисление коэффициентов регрессии проводится с помощью соотношений:

$$b_0 = \frac{A}{N} \left(2 \cdot \lambda^2 (k+2) \sum_{u=1}^N y_u - 2 \cdot \lambda \cdot C \sum_{i=1}^k \sum_{u=1}^N x_{iu}^2 y_u \right) \quad (3.8)$$

$$b_i = \frac{C}{N} \sum_{u=1}^N x_{iu} y_u, \quad i = \overline{1, k}; \quad (3.9)$$

$$b_{ij} = \frac{C^2}{N \cdot \lambda} \sum_{u=1}^N x_{iu} x_{ju} y_u, \quad i, j = \overline{1, k}, \quad i < j; \quad (3.10)$$

$$b_{ii} = \frac{A}{N} [C^2 ((k+2) \cdot \lambda - k) \sum_{u=1}^N x_{iu}^2 y_u + C^2 (1-\lambda) \sum_{i=1}^k \sum_{u=1}^N x_{iu}^2 y_u - 2 \cdot \lambda \cdot C \sum_{u=1}^N y_u]; \quad i = \overline{1, k}, \quad (3.11)$$

где:

$$C = \frac{N}{\sum_{u=1}^N x_{iu}^2}; \quad (3.12)$$

$$\lambda = \frac{k \cdot N}{(k+2) \cdot (N - n_0)}; \quad (3.13)$$

$$A = \frac{1}{2 \cdot \lambda \cdot [(k+2) \cdot \lambda - k]}; \quad (3.14)$$

y_u – значение функции отклика.

Для плана с ядром вида 2^4 , получим

$$b_0 = 0.142857 \cdot \sum_{u=1}^N \Phi_{m_u} - 0.035714 \cdot \sum_{u=1}^N \sum_{i=1}^k (x_{iu}^2 \cdot \Phi_{m_u}); \quad (3.15)$$

$$b_i = 0.041667 \cdot \sum_{u=1}^N (x_{iu} \cdot \Phi_{m_u}); \quad (3.16)$$

$$b_{ij} = 0.0625 \cdot \sum_{u=1}^N (x_{iu} \cdot x_{ju} \cdot \Phi_{m_u}); \quad (3.17)$$

$$b_{ii} = 0.03125 \cdot \sum_{u=1}^N (x_{iu}^2 \cdot \Phi_{m_u}) + 0.00372 \cdot \sum_{i=1}^k \sum_{u=1}^N (x_{iu}^2 \cdot \Phi_{m_u}) - \\ - 0.035714 \cdot \sum_{u=1}^N \Phi_{m_u}. \quad (3.18)$$

Подставим в соотношения (3.8 – 3.18) значение показателя огнетушащей способности из табл. 3.13, полученные в результате эксперимента. Соответствующие оценки коэффициентов уравнения регрессии представлены в табл. 3.15.

Адекватность модели (3.2) проверим с помощью критерия Фишера ($F_{АД}$). Ошибку опытов, согласно [206-207] оценим по результатам экспериментов в центре плана. Модель считается адекватной при выполнении неравенства:

$$F_{АД} = \frac{s_{ад}^2}{s_{ц.п.}^2} < F_{кр} \quad (3.19)$$

где $F_{кр}$ – критическое значение критерия Фишера.

Дисперсия воспроизводимости s_y^2 , определяется по результатам n_0 параллельных опытов в центре плана. То есть, ошибка опыта s_y^2 совпадает с $s_{ц.п.}^2$ и определяется выражением (7).

Таблица 3.15

Значения оценок коэффициентов уравнения регрессии

Обозначение оценки коэффициента	Значение
b_0	367,15
b_1	-1,25
b_2	-15,83
b_3	-59,17
b_4	-8,33
b_{12}	-7,50
b_{13}	7,50
b_{14}	-9,38
b_{23}	6,25
b_{24}	-9,38
b_{34}	9,38
b_{11}	2,17
b_{22}	2,79
b_{33}	6,54
b_{44}	3,42

Дисперсия адекватности $s_{ад}^2$ определяется с помощью соотношения

$$s_{ад}^2 = \frac{S_{ад}^2}{\varphi_{ад}}, \quad (3.20)$$

где:

$$S_{ад}^2 = n_0 (\bar{y}_{ц.п.} - b_0)^2 + \sum_{u=1}^{2^k+2k} (\Phi_u - \Phi_{m_u})^2; \quad (3.21)$$

$\varphi_{ад} = N - k - 1$ – дисперсия адекватности имеет $\varphi_{ад} = N - k - 1$ степеней свободы (k равно числу определяемых факторов модели).

Φ_M - показатель огнетушащей способности определяется соотношением (3.3), при значениях коэффициентов регрессии представленных в табл. 3.15. Результаты расчетов по формулам (3.19 – 3.21) приведены в табл. 3.16.

Таблица 3.16

Результаты проверки адекватности модели

$S_{ад}^2$	7902.09
$\varphi_{ад}$	26
s_y^2	182.14
$f_{ц.п.}$	6
$F_{Ад}$	1.67
$F_{кр}$	3.84

Как видно, условие (3.19) для модели выполняется, следовательно, модель адекватно описывает реальные процессы.

Значимость коэффициентов уравнения регрессии проведем с помощью неравенства [209]

$$|b_i| \geq b_{кр} = t_{(0.05,6)} \cdot s_{кр_i} \quad (3.22)$$

При выполнении, которого коэффициент b_i признается значимым.

Оценку дисперсии коэффициента b_0 определим из соотношения:

$$s_{кр_0}^2 = \frac{2A \cdot \lambda}{N} \cdot (k + 2) \cdot s_y^2 \quad (3.23)$$

Оценка дисперсии коэффициентов $b_i, i = \overline{1, k}$, определяется выражением:

$$s_{кр_1}^2 = \frac{c}{N} \cdot s_y^2 \quad (3.24)$$

Оценку дисперсии коэффициентов при взаимодействии факторов определится соотношением:

$$s_{кр_{12}}^2 = \frac{c^2}{N \cdot \lambda} \cdot s_y^2 \quad (3.25)$$

Оценка коэффициентов квадратичных членов определяется выражением:

$$s_{\text{кр}_{11}}^2 = \frac{A \cdot [(k+1) \cdot \lambda - (k+2)] \cdot c^2}{N} \cdot s_y^2. \quad (3.26)$$

Результаты проверки значимости коэффициентов уравнения регрессии приведены в табл. 3.17.

Таблица 3.17

Проверка значимости коэффициентов уравнения регрессии

Коэффициенты регрессии	Оценка $b_{\text{кр}_i}$	Вывод
b_0	12,50	Значим
b_i	6,75	Все значимы, кроме коэффициента b_1
$b_{i,j}$	8,27	Значимы только коэффициенты b_{14}, b_{24}, b_{34}
b_{ii}	5,84	Все незначимы, кроме коэффициента b_{33}

Таким образом, уравнение регрессии, описывающее зависимость показателя огнетушащей способности ГОС ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) + $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ + ПАВ имеет вид:
в кодированных координатах

$$F = 367,15 - 15,83x_2 - 59,167x_3 - 8,33x_4 + 6,54x_3^2 - 9,375x_1 \cdot x_4 - 9,375x_2 \cdot x_4 + 9,375x_3 \cdot x_4 \quad (3.27)$$

в натуральных координатах

$$F = 751,52 + 8,2 \cdot C_N - 76,34 \cdot C_P + 169,14 \cdot C_{\text{ПАВ}} + 5,625 \cdot C_{\text{Si}} + 1,635 \cdot C_P^2 - 3,75 \cdot C_{\text{Si}} \cdot C_{\text{ПАВ}} - 12,5 C_N \cdot C_{\text{ПАВ}} + 9,375 \cdot C_P \cdot C_{\text{ПАВ}} \quad (3.28)$$

Анализ выражения (3.27) показал, что увеличение значений концентраций всех компонентов ГОС, за исключением первого, ведет к уменьшению значения функции отклика (повышению огнетушащей способности). При этом, наибольший эффект вносит изменение концентрации $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Статистическая незначимость оценки при первом факторе подтверждает экспериментальный вывод о слабом влиянии концентрации $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ на показатель огнетушащей способности. Однако присутствие данного компонента необходимо для процесса гелеобразования. Значительное влияние на исследуемый показатель

оказывает также концентрация ПАВ, это подтверждается тем, что оценки при взаимодействии факторов выше там, где присутствует x_4 .

Для определения наиболее эффективной по показателю огнетушащей способности ГОС необходимо провести исследование выражения (3.27) на экстремум [210]. Запишем частные производные по всем переменным

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial x_1} &= -9.375 \cdot x_4; \\ \frac{\partial F}{\partial x_2} &= -15.83 - 9.375 \cdot x_4; \\ \frac{\partial F}{\partial x_3} &= -59.167 + 13.08 \cdot x_3 + 9.375 \cdot x_4; \\ \frac{\partial F}{\partial x_4} &= -8.33 - 9.375 \cdot x_1 - 9.375 \cdot x_2 + 9.375 \cdot x_3.\end{aligned}\tag{3.28}$$

Приравняв правые части полученных выражений нулю, получим систему линейных уравнений:

$$\begin{cases} -9.375 \cdot x_4 = 0 \\ -9.375 \cdot x_4 = 15.83 \\ 13.08 \cdot x_3 + 9.375 \cdot x_4 = 59.167 \\ -9.375 \cdot x_1 - 9.375 \cdot x_2 + 9.375 \cdot x_3 = 8.33 \end{cases}\tag{3.29}$$

Легко видеть, что главный определитель системы (3.29) равен нулю. Отсюда вытекает, что стационарная точка отсутствует, а наименьшего значения функция (4.27) достигает на границе области определения. Для проверки этой гипотезы проведём процедуру пошагового перебора по всем четырем координатам. В результате расчетов установлено, что наименьшее численное значение показателя огнетушащей способности (максимальная огнетушащая эффективность) гелеобразующей системы $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2) + \text{ПАВ}$ достигается при максимальных значениях всех координат.

При проведении планирования эксперимента область варьирования переменных были выбраны так, чтобы эти переменные оставались независимыми. И математическая модель описывает значение функции отклика только в этой области. Однако в реальности существует область

концентраций двух компонентов $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$, где их концентрации невозможно изменять независимо. Эта область отвечает области концентраций двух компонентов вблизи насыщенных растворов, в которой растворимость одного вещества будет определяться концентрацией другого. А как раз вблизи этой области модель предсказывает максимальную огнетушащую эффективность. Поэтому для нахождения наименьшего численного значения показателя огнетушащей способности необходимо провести дополнительные исследования в области больших значений концентраций обоих компонентов.

Результаты экспериментов по определению показателя огнетушащей способности ГОС $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2 + \text{ПАВ}$ в области больших концентраций $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и минимально возможной концентрацией $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ приведены в табл. 3.18.

Как видно из приведенных данных, наилучшие огнетушащие свойства проявляют ГОС с максимально возможным содержанием дигидрофосфата аммония. Небольшие добавки сульфата аммония (до 5 %) не изменяют огнетушащие характеристики ГОС. Дальнейшее увеличение содержания сульфата аммония (более 10 %) при соответствующем уменьшении концентрации фосфата аммония приводит к ухудшению огнетушащих свойств ГОС.

Таблица 3.18

Зависимость масс огнетушащих веществ (m) и их отношения к площади модельного очага (m/S) ушедших на тушение от концентраций (ω) компонентов ГОС для системы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$. с большими концентрациями катализаторов гелеобразования ($\omega(\text{ПАВ}) = 1 \%$).

$\omega (\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2), \%$	$\omega \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4, \%$	$\omega (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \%$	$m, \text{г}$	$m/S, \text{г/м}^2$
12	25	0	110	280
12	22	5	110	280
12	20	10	130	330
12	15	15	140	340
12	10	20	170	420
12	5	25	210	530
12	0	30	270	680

3.2.2. Тушение модельного очага пожара класса А с высокой плотностью укладки. Реальные пожары характеризуются широким разнообразием условий горения. Во многих случаях пожарная нагрузка размещается так, что имеется большое количество скрытых от прямого воздействия потока ОВ поверхностей. Для моделирования разнообразных условий размещения пожарной нагрузки используются различные модельные очаги. Одной из важнейших характеристик модельного очага пожара класса А является *коэффициент плотности укладки* модельного очага. Он определяется как отношение собственного объёма брусков к общему объёму штабеля [208]. С увеличением коэффициента плотности укладки модельного очага ухудшается проникновение ОВ во внутренние области очага. Это приводит к увеличению расхода ОВ на тушение.

Для исследованного ранее модельного очага коэффициент плотности укладки модельного очага составляет 0,53. В случае если размеры штабеля оставить прежними (15×15×16) см, а в каждом слое уложить 5 брусков коэффициент плотности укладки модельного очага составит 0,67. В случае укладки в слое 6 брусков соответствующее значение коэффициента плотности укладки модельного очага составит 0,80. Как видно свободный объём внутри модельного очага уменьшается последовательно в 1,4 и 2,35 раза. Такое уменьшение свободного объёма может существенно повлиять на проникновение ОВ во внутренние области модельного очага, что приведёт к изменению результатов тушения. Для установления эффективности огнетушащего состава при тушении подобных модельных очагов необходимо проведение экспериментальных исследований.

Реализовать модельный очаг такого же общего объёма как исследованный лабораторный модельный очаг пожара класса А затруднительно. Как показали предварительные опыты, с увеличением плотности укладки модельного очага возрастает неравномерность разгорания такого очага. Нижние слои очага в основном прогорают, а верхние еще недостаточно разгорелись. Для обеспечения большей равномерности разгорания разных слоёв модельного очага была уменьшена его высота (сокращено количество слоёв). Опыты по тушения модельного очага проводились для штабелей состоящих из 6, 4 и 3 слоев, содержащих 5 или 6 брусков в слоё (Рис.3.9). Процесс разжигания очага был изменён. В поддон заливалось 50 мл бензина. Общее время горения штабелей до потери 45 % массы определялся для каждого вида очага экспериментально и изменялся в пределах 7 минут 40 секунд – 4 минуты 50 секунд.

Для тушения использовались ГОС $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2 + \text{ПАВ}$ и $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2 + \text{ПАВ}$, которые проявили соответственно наилучшие огнетушащие свойства при тушении модельного очага с коэффициентом плотности укладки 0,53 и наилучшие оперативные огнезащитные свойства.

Способ подачи ОВ был оставлен таки как при тушении модельного очага с коэффициентом плотности укладки 0,53. Для сравнения были проведены опыты по тушению модельных очагов с высокой плотностью укладки водой со смачивателем. Результаты для всех огнетушащих систем представлены в табл. 3.19.

Таблица 3.19

Расход ОВ на тушение модельных очагов с высоким коэффициентом укладки

Модельный очаг, Кол-во брусков в слое×кол-во слоёв	Расход ОВ на тушение модельного очага, г			
	H ₂ O+ПАВ	NH ₄ H ₂ PO ₄ + Na ₂ O·2,7SiO ₂ + ПАВ	CaCl ₂ + Na ₂ O·2,7 SiO ₂ + ПАВ	NH ₄ H ₂ PO ₄
5×6	290	240	370	160
6×6	410	290	390	190
5×4	200	170	300	140
6×4	220	180	310	180
5×3	150	90	260	80
6×3	160	100	280	90

Как видно из приведенных данных наилучшие огнетушащие свойства проявила ГОС NH₄H₂PO₄ + Na₂O·2,7SiO₂+ПАВ. ГОС CaCl₂+Na₂O·2,7SiO₂+ПАВ уступила не только аммонийной системе, но и в большинстве случаев и воде. Исключение составляет только штабель 6×6, для которого кальциевая система обеспечила тушение за счет изоляции внешней поверхности штабеля. Обращает на себя внимание тот факт, что преимущество ГОС NH₄H₂PO₄ + Na₂O·2,7SiO₂ по сравнению с водой значительно меньше, чем при тушении штабеля с коэффициентом плотности укладки 0,53. Это можно объяснить меньшей проникающей способностью ГОС по сравнению с водой.

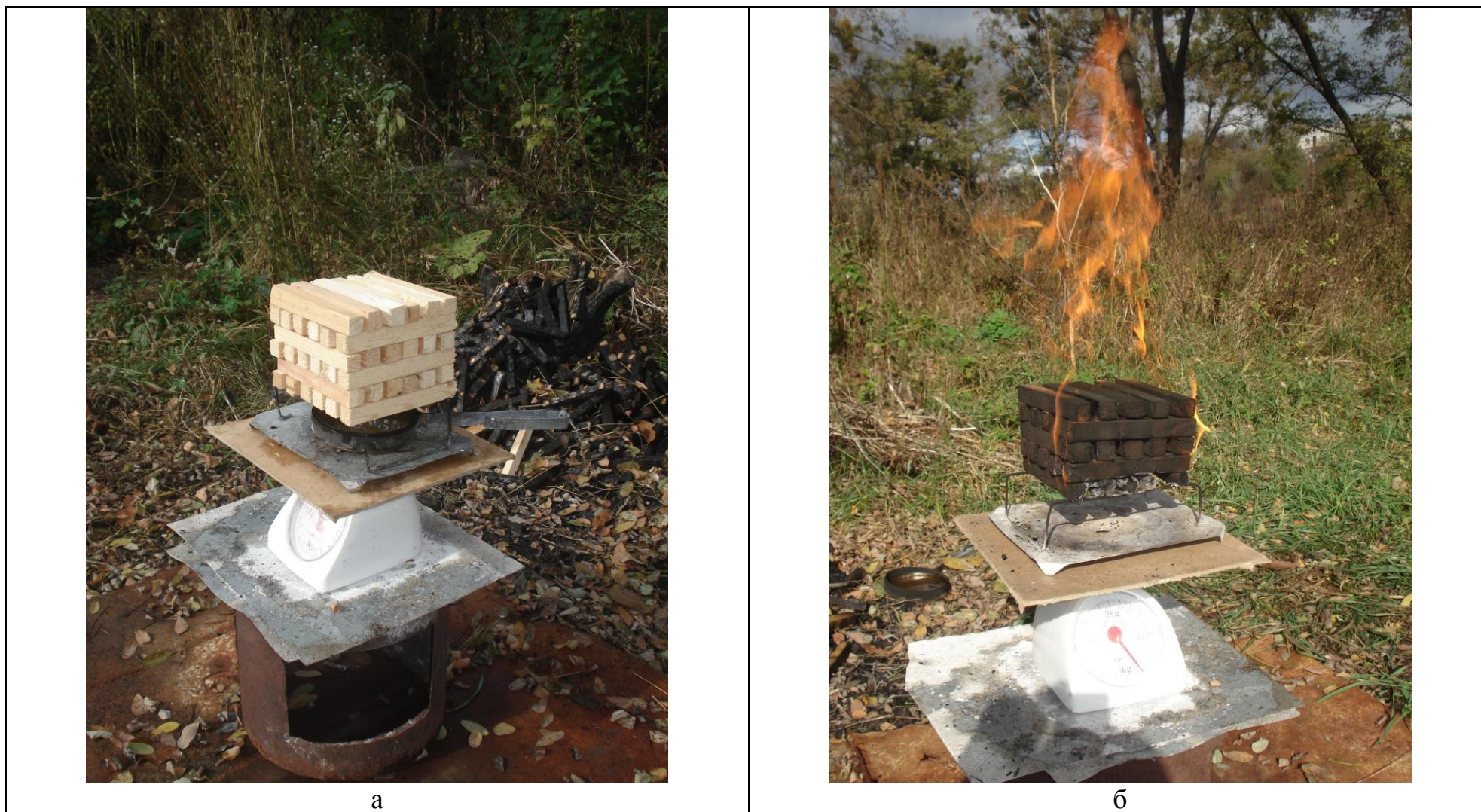


Рисунок 3.9. а – общий вид модельного очага с высокой плотностью укладки (6×6); б – горение модельного очага с высокой плотностью укладки (5×4);



Рисунок 3.9 в – модельный очаг, потушенный ГОС $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2 (5 \times 4)$; г – модельный очаг (6×3) , потушенный ГОС $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$.

Для проверки факта отрицательного влияния низкой проникающей способности ГОС на его огнетушащую эффективность были проведены опыты по тушению этих же модельных очагов только раствором катализатора гелеобразования. Соответствующие данные приведены в последнем столбце табл. 3.19. Как видно из приведенных данных, отсутствие гелеобразования положительно сказывается на результатах тушения для штабелей с высокой плотностью укладки.

В целом по результатам тушения модельных очагов с различной плотностью укладки можно заключить, что при увеличении плотности укладки модельного очага преимущество получает использование одного компонента ГОС – раствора $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Для модельного очага с плотностью укладки 0,8 можно обеспечить тушение за счёт изоляции модельного очага от воздуха в результате образования плотного слоя геля в зазорах между брусками древесины.

3.2.3. Тушение модельных очагов пожара класса А из ДВП и ДСП. Все ранее проведённые исследования по тушению модельных очагов пожаров класса А были проведены на одном горючем материале – древесине. В настоящее время широко используются и другие ТГМ. Среди них древесноволокнистые (ДВП) и древесностружечные плиты (ДСП). Эти материалы широко используются в строительстве и при производстве мебели. В жилом секторе, административных зданиях и на предприятиях торговли они часто составляют основную часть пожарной нагрузки. Количественные экспериментальные данные по исследованию тушения ДВП и ДСП в литературе практически отсутствуют. Одновременно можно отметить, что влияние ГОС как средств оперативной защиты этих материалов отличается от соответствующего влияния на древесину [147]. Поэтому изучение их тушения является актуальной задачей.

В настоящее время нет общепринятых модельных очагов пожара для ДВП и ДСП. Поэтому в качестве лабораторного модельного очага пожара класса А был взят такой же штабель как и для древесины (Раздел 3.2.1). Соответствующие процедуры подготовки материалов и условия тушения были выбраны такими же, как и для штабеля из брусков древесины (Рис. 3.10). Для тушения использовались составы, показавшие наилучшие огнетушащие и оперативные огнезащитные характеристики при опытах с древесиной. Для сравнения были проведены опыты по тушению модельных очагов водой и одним компонентом ГОС – раствором $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Результаты для всех огнетушащих систем представлены в табл. 3.20.

Как видно из приведенных результатов наилучшую огнетушащую способность при тушении модельных очагов из ДВП и ДСП показали ГОС

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ и однорастворная система $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Сравнение результатов тушения модельных очагов из ДСП и ДВП с соответствующими данными для очагов из древесины позволяет констатировать, что расходы ОВ на первые два вида очагов несколько меньше чем на очаги из древесины. Это связано с меньшей интенсивностью горения модельных очагов из ДВП и ДСП по сравнению с горением очагов из древесины. Общим в тушении рассмотренных видов модельных очагов является преимущество систем содержащих дигидрофосфат аммония.

3.3. Определение времени повторного воспламенения горючих материалов потушенных с помощью ГОС

При тушении пожаров, особенно крупных, приходится сталкиваться с явлением повторного воспламенения. Потушенные поверхности через некоторое время воспламеняются снова. Это явление затрудняет процесс тушения, вызывает потребность в привлечении дополнительных сил и средств, увеличивает время тушения пожара.

Повторное воспламенение твёрдых горючих материалов возникает по двум основным причинам. Во-первых, повторное воспламенение возможно за счёт тепла аккумулированного в потушенном материале. Второй причиной повторного воспламенения является воздействие на потушенные участки пожара теплового излучения или пламени от непотушенных участков пожара. Этот вид повторного воспламенения сильно затрудняет тушение крупных пожаров. Для предотвращения повторного воспламенения за счёт тепла аккумулированного в потушенном горючем материале этот материал достаточно охладить до температуры при которой прекращается образование горючих продуктов термодеструкции. Для затруднения повторного воспламенения в результате внешнего огневого воздействия необходимо замедлить нагрев горючего материала путём создания на нём защитного слоя с низкой теплопроводностью. Ещё одним способом предотвращения воспламенения является использование ингибиторов горения.

При экспериментальном определении показателя огнетушащей способности веществ процесс тушения модельного очага проводят так, чтобы не допустить повторное воспламенение от тепла, аккумулированного в модельном очаге [208]. Вторую причину повторного воспламенения – внешнее тепловое воздействие, эксперименты по тушению модельного очага класса А не учитывают.

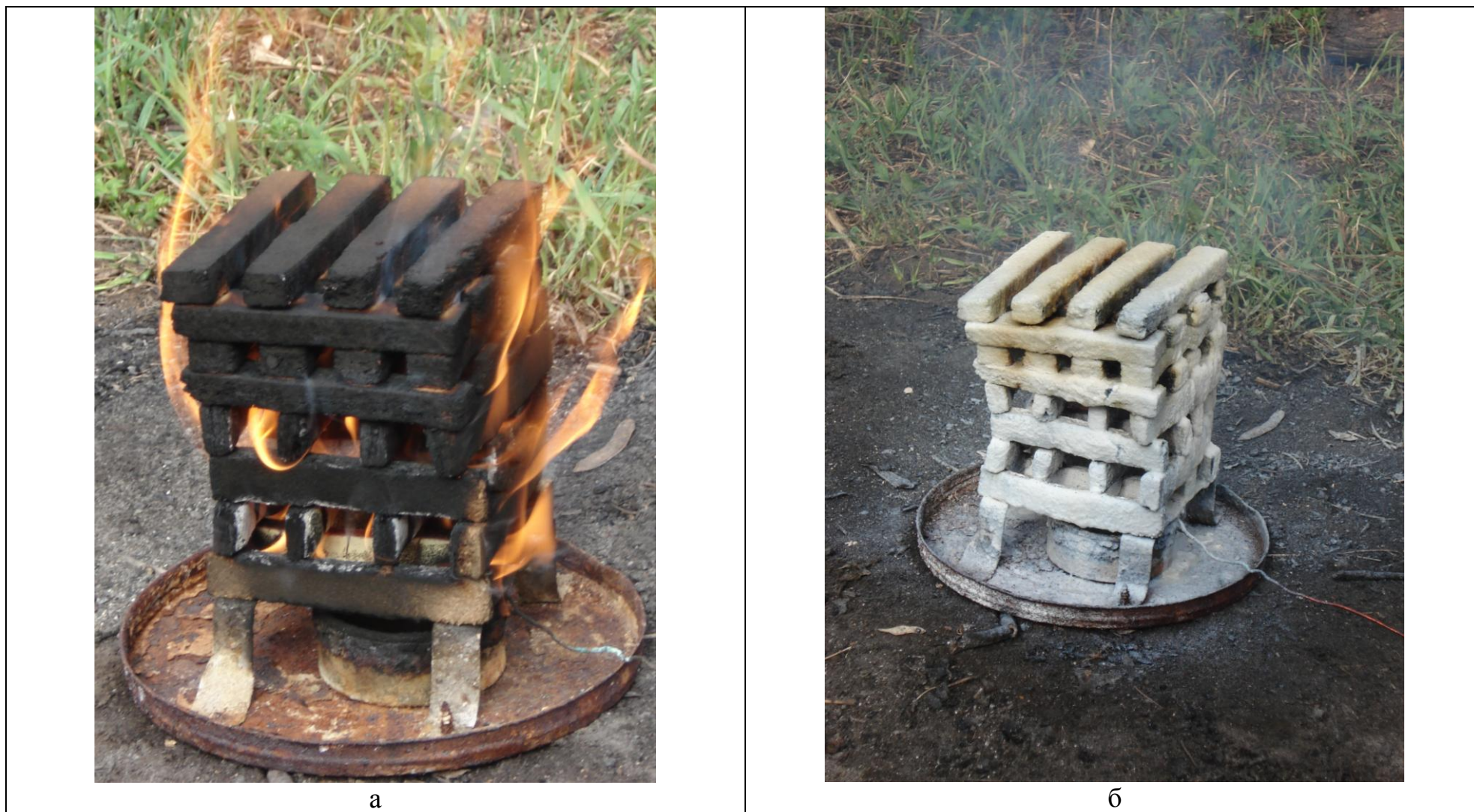


Рисунок 3.10. а – горение модельного очага из ДСП; б – модельный очаг из ДСП, потушенный ГОС $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$.



Рисунок 3.10. в – горение модельного очага из ДВП; г – модельный очаг из ДСП, потушенный ГОС $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$.

Расход ОВ на тушение модельных очагов из ДВП и ДСП.

Материал модельного очага	Показатель огнетушащей эффективности, г/м ²			
	H ₂ O+ПАВ	NH ₄ H ₂ PO ₄ + Na ₂ O·2,7SiO ₂ + ПАВ	CaCl ₂ (35%)+ Na ₂ O·2,7 SiO ₂ (28%)+ПАВ	NH ₄ H ₂ PO ₄
ДВП	1020	260	800	250
ДСП	1050	270	820	270

3.3.1. Определение времени повторного воспламенения горючих материалов потушенных с помощью ГОС экспресс-методом. Для оценки склонности ТГМ потушенных ГОС к повторному воспламенению необходима разработка упрощённого метода (экспресс-метода) для исследования большого количества гелеобразующих систем. Для фиксации повторного воспламенения был выбран визуальный метод [209]. Методика проведения эксперимента состояла в следующем. Деревянный брусок размером (60×10×150) мм, закреплённый в металлической лапке штатива, помещался в верхнюю часть пламени горелки в горизонтальном положении. После начала горения нижней грани бруска образец выдерживался в пламени 1 минуту, после чего быстро удалялся из пламени и с помощью распылителей ОП–301 обрабатывался огнетушащим веществом (водой или гелеобразующими составами). Масса нанесённого геля определялась по образцу сравнения, который при нанесении геля, находился рядом с исследуемым образцом. После нанесения слоя геля образец вновь устанавливался в том же положении в пламя газовой горелки. После этого фиксировалось время до воспламенения вершин бруска, его малых (боковых) граней и большой грани, обращенной к пламени.

Для сравнения, при тех же условиях, были проведены опыты по изучению повторного воспламенения образцов древесины потушенных водой. Так как большая часть воды стекала с обработанной поверхности, для неё вместо толщины огнезащитного слоя определялось количество воды, поданной на защищаемую поверхность. Затем это количество воды пересчитывалось на гипотетическую толщину слоя воды, рассчитанную в предположении, что вся вода осталась на поверхности образца. Также было проведено тушение водой путём погружения, горящего образца древесины в воду на время 10 с. При этом образец охлаждался и поглощал воду, то есть получал близкую к максимально возможной при использовании воды

огнезащиту. Исследования были проведены для силикатных систем № 19, 20, 25, 26, 28-30 (Табл. 2.1) для четырёх составов, которые были выбраны также как и при исследовании оперативных огнезащитных свойств ГОС экспресс-методом (Раздел 4.1.1). Соответствующие данные для воды и огнезащитных гелей системы $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$, которая показала лучшие результаты, приведены в таблице 3.21. Приведенные результаты рассчитывались как среднее из трех измерений.

Предварительными опытами установлено, что время повторного воспламенения зависит от времени свободного горения образца древесины. Это влияние незначительно для образцов обработанных гелями и существенно для образцов, потушенных путем окунания в воду. Так время повторного воспламенения большой грани деревянного бруска возрастает в два раза при увеличении времени свободного горения с 1 минуты до 3 минут. Этот факт можно объяснить тем, что с увеличением времени горения древесины увеличивается толщина пористого слоя карбонизованной древесины. Это в свою очередь приводит к увеличению количества поглощённой воды и увеличению времени повторного воспламенения. Это объяснение было подтверждено экспериментально, путём определения массы воды поглощённой образцами древесины. Из вышесказанного можно заключить, что время повторного воспламенения не является для горючего материала постоянной величиной. Оно, очевидно, зависит от времени горения материала, размеров исследуемого образца и условий испытаний. Поэтому сопоставление результатов по повторному воспламенению корректно проводить только для экспериментов, проведенных при одинаковых условиях.

Таблица 3.21

Времена повторного воспламенения образца древесины при тушении водой и гелями

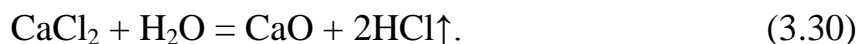
Огнетушащее вещество	Толщина огнезащитного слоя, мм	Время повторного воспламенения, с		
		вершин	боковых граней	большой грани
$\text{CaCl}_2(42\%)+$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7$ $\text{SiO}_2(28\%)$	0,7	68	90	111
	1,5	105	162	304
	4,8	367	–	–
$\text{CaCl}_2(7,5\%)+$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7$ $\text{SiO}_2(28\%)$	0,8	40	61	80
	1,3	72	118	177
	3,1	265	363	–
$\text{CaCl}_2(7,5\%)+$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7$ $\text{SiO}_2(9,5\%)$	1,0	77	108	135
	2,5	146	274	296
	3,5	420	485	555

CaCl ₂ (42%)+ Na ₂ O·2,7 SiO ₂ (9,5%)	0,8 1,4 4,7	72 155 369	87 182 –	106 228 –
H ₂ O	0,6	5	7	18
	1,4	6	10	20
	2,8	8	16	27
	4,2	8	20	29
	*	22	47	78
	**	46	93	160
сухая	0	5	7	16

– отсутствие воспламенения, * - окувание в воду на 10 с, ** - свободное горение 3 минуты + окувание в воду на 10 с.

Как видно из результатов, приведенных в табл. 3.21, во всех случаях время повторного воспламенения образцов обработанных гелями на порядок превышает время повторного воспламенения образцов обработанных такими же количествами воды. При толщине слоя геля больше 4 мм образцы потушенной древесины не воспламеняются. Наибольшее время повторного воспламенения показали образцы, обработанные растворами с максимальной концентрацией компонентов ГОС. Гели, полученные в системах с избытком Na₂O·2,7 SiO₂, при воздействии пламени вспучиваются, образуя пористый слой, превышающий исходный слой по толщине в 2-3 раза. Это приводит к уменьшению теплопроводности огнезащитного слоя и тем самым к увеличению его огнезащитных свойств. Эти результаты согласуются с данными по огнезащитным свойствам гелеобразных покрытий, полученных на установке ОТМ (Раздел 3.1.1).

При удалении последних порций воды, в случае избытка в гелеобразующей системе хлорида кальция, происходит гидролиз этой соли:



Выделение хлороводорода было экспериментально зафиксировано во всех системах содержащих избыток хлорида кальция. Так как хлороводород является токсичным веществом, возможность его выделения должна быть учтена при выборе составов огнетушащих и огнезащитных систем. Одновременно, выделение хлороводорода является положительным свойством огнезащитного покрытия, так как он оказывает ингибирующее действие на процесс пламенного горения. Необходимо отметить, что при толщине огнезащитного слоя более 1 мм образцы древесины, которые повторно воспламенились, при удалении их из пламени сразу гаснут.

Образцы древесины, потушенные водой и повторно воспламенившиеся, при удалении из пламени продолжают горение.

Таким же образом были проведены исследования времени повторного воспламенения брусков из древесины потушенных ГОС $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Данные для этой системы представлены в таблице 3.22.

Сопоставление данных табл. 3.21 и 3.22 позволяет заключить, что при малых толщинах слоя геля времена повторного воспламенения для этих ГОС близки. При больших толщинах слоя геля преимущество во временах повторного воспламенения имеет ГОС $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7 \text{SiO}_2$. Ещё одно различие во влиянии состава ГОС на время повторного воспламенения для двух систем заключается в том, что для системы $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7 \text{SiO}_2$ отчётливо прослеживается увеличение времени повторного воспламенения с увеличением концентраций обоих компонентов. Для ГОС $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ затруднительно сделать заключение о влиянии концентраций компонентов на время повторного воспламенения. Этот вопрос требует более детального изучения.

Таблица 3.22

Времена повторного воспламенения образца древесины при тушении ГОС $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Огнетушащее вещество	Толщина огнезащитного слоя, мм	Время повторного воспламенения, с		
		вершин	боковых граней	большой грани
1	2	3	4	5
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(20\%)$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(14\%)+$ $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7 \text{SiO}_2(28\%)$	0,9	61	87	109
	1,8	105	159	307
	2,9	211	187	382
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(14\%)$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(6\%)+$ $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7 \text{SiO}_2(28\%)$	0,8	33	59	92
	1,7	55	79	193
	3,2	146	165	254
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(14\%)$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(6\%)+$ $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7 \text{SiO}_2(8\%)$	0,9	27	43	94
	1,6	46	64	188
	3,0	128	135	224
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(20\%)$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(14\%)+$ $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7 \text{SiO}_2(9,5\%)$	1,0	30	74	107
	1,5	45	82	175
	3,3	139	146	241

3.3.2. Определение времени повторного воспламенения древесины, потушенной ГОС. Условия определения времени повторного воспламенения экспресс-методом имели отличия от условий, складывающихся при тушении реального пожара. Образец древесины на время обработки извлекался из пламени, его обработка ГОС осуществлялась при отсутствии огневого воздействия. При этом происходило частичное остывание образца, особенно его поверхности. Подача огнетушащего состава также проводилась при отсутствии огневого воздействия, что приводило к уменьшению потерь ОВ по сравнению с условиями тушения реального пожара. Ещё одним недостатком экспресс метода являлась визуальная фиксация момента повторного воспламенения. Это требует разработки метода определения времени повторного воспламенения, который бы в большей степени воспроизводил условия тушения в реальных пожарах и использовал объективный метод фиксации момента повторного воспламенения.

За основу лабораторной установки для определения времени повторного воспламенения была взята установка ОТМ, используемая для определения групп трудногорючих материалов. Каркас установки изготовлен из металлических уголков (20×20) мм. В нижней части установки размещается газовая горелка Теклю, с плоской насадкой «ласточкин хвост» (ширина щели 4 мм длина 5 см). В средней части прибора установлены ограничивающие стенки из нержавеющей стали. На лицевой стенке укреплен термометр. Выше установлены два экрана для отвода горячих газов и дыма. В экранах имеются отверстия диаметром 5 мм для пропуска проволоки, на которой подвешивается испытуемый образец. В верхней части лабораторной установки на теплоизолированной подставке устанавливаются весы непрерывного взвешивания ТНВ-600 (точность взвешивания – 0,01 г, время реакции весов на изменение массы – 1,5 с). Внешний вид лабораторной установки для определения времени повторного воспламенения приведён на рис. 3.11.

Образец горючего материала подвешивается так, чтобы от верхнего среза насадки газовой горелки до нижнего среза испытуемого образца расстояние составляло 10 см. Расход газа регулировался так, чтобы температура в месте установки термометра при отсутствии образца составляла $(100 \pm 5) ^\circ\text{C}$.



а



б

Рисунок 3.11. Установка для определения времени повторного воспламенения: а – общий вид; б– вид с боку;



В



Г

Рисунок 3.11. Установка для определения времени повторного воспламенения: в – огневые испытания; г – контрольный образец

При проведении огневых испытаний с помощью разработанной лабораторной установки имеется возможность непрерывного контроля температуры и массы образца горючего материала. Кроме того, в связи с открытостью испытуемого образца, возможно на работающей установке осуществлять подачу на него ОВ и проводить визуальные наблюдения.

Одной из задач которую необходимо решить при проведении огневых испытаний является определение массы ОВ, попадающей на исследуемый образец. Путём измерения массы испытуемого образца это сделать невозможно, так как часть воды при подаче растворов и контакте с нагретым образцом теряется. Для решения этой задачи был использован метод образца сравнения. Образец сравнения, изготовленный из того же материала и имеющий те же размеры что и исследуемый образец, подвешивался на расстоянии 15 см на таком же уровне, что и основной образец. Подача компонентов ГОС была организована так, чтобы на оба образца попадало одинаковое их количество. Режимы подачи ГОС на образцы были отработаны в серии предварительных опытов.

Контроль количества поданного ОВ осуществлялся по образцу сравнения. Подача ГОС осуществлялась с двух сторон образца за время, не превышающее 1,5 минуты.

При выборе размеров образца была принята площадь боковой поверхности одной грани 100 см^2 . С учётом того, что насадка газовой горелки обеспечивала подачу пламени шириной ~ 7 см, были приняты размеры большой грани образца ($7 \times 14,3$) см. Для выбора толщины образца были проведены предварительные опыты.

При этом было учтено, что на верхнюю, нижнюю и боковые грани исследуемого образца огнетушащий состав попадал в небольших количествах. В связи с этим было принято, что толщина образцов должна быть незначительной. С другой стороны, экспериментально было установлено, что образцы толщиной ≤ 1 см сгорали за (3–4) минуты. Сам же процесс тушения занимал от 0,5 до 1,5 минуты. При толщине образца 1,25 см процесс пламенного горения образца продолжался ~ 7 минут. Дальнейшее увеличение толщины образца увеличивало время пламенного горения, но одновременно вносило неопределённость за счёт горения боковых граней экспериментального образца. На основании вышеизложенного была принята толщина образца равная 1,25 см.

При таком выборе толщины образца общая поверхность двух больших граней составляла 200 см^2 , а суммарная поверхность верхней, нижней и боковых граней $53,25 \text{ см}^2$. Однако, несмотря на то, что на боковые грани попадало незначительное количество огнетушащего состава, процесс их горения протекал с незначительной интенсивностью. Это было установлено в серии предварительных экспериментов, в которых огнетушащим составом были обработаны и боковые грани. При больших же толщинах исследованных образцов увеличивалась площадь боковых граней и возрастала их интенсивность горения.

В качестве горючего материала была выбрана древесина, требования к которой изложено в ГОСТ 12.1.044-89. Для получения воспроизводимых результатов образцы выбирались по массе. Так в серии опытов выбирались образцы с массой $\pm 5\%$ от средней массы. Тушение образца во всех случаях начиналась через 3 минуты после его введения в пламя горелки. При этом потеря массы исследуемых образцов составляла $(40\pm 3)\%$. За это время достигалась максимальная интенсивность горения и в тоже время оставалось большая часть горючего материала для обеспечения возможности повторного воспламенения.

Последовательность проведения эксперимента была выбрана следующая:

- зажигалась газовая горелка, расход газа которой регулировался так, чтобы показания термопары соответствовали температуре $(100 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- после 5 минут работы установки в холостом режиме подвешивались два деревянных бруска – один контрольный, второй исследуемый;
- после введения исследованного образца в пламя начинается отсчёт времени и фиксация температуры в месте расположения термопары;
- через три минуты с помощью распылителей ОП–301 осуществляется подача ГОС на оба образца последовательно сначала одной, а затем с другой стороны до достижения заданной массы контрольного образца;
- фиксация температуры продолжается до момента окончания горения (снижения температуры до 100°C).

За момент повторного воспламенения принималось время от начала тушения до достижения температуры 110°C . На рис. 3.12 приведены графические зависимости температуры от времени в ходе эксперимента по определению времен повторного воспламенения образцов древесины.

По результатам экспресс-метода (Раздел 3.3.1) было установлено четыре фактора влияющие на время повторного воспламенения образцов древесины: концентрации компонентов ГОС ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) и удельный расход ОВ. Для выявления количественной взаимосвязи между концентрациями компонентов ГОС, расходом ОВ и временем повторного воспламенения был использован центральный композиционный рототабельный план второго порядка [182]. С учётом растворимости веществ, химической совместимости компонентов ГОС и условия возможности быстрого гелеобразования были определены уровни варьирования трёх факторов (концентраций $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Для четвёртого фактора минимальное значение (уровень значений в кодированных переменных –2) удельного расхода ОВ было выбрано так, чтобы обеспечивалось надежное тушение образца древесины. Оно было определено экспериментально и составило $0,4 \text{ кг/м}^2$. За наибольшее значение удельного расхода была принята величина $2,8 \text{ кг/м}^2$ (уровень +2 в кодированных координатах). При больших удельных расходах ОВ образующийся слой геля при сушке отслаивался и обсыпался. Уровни варьирования всех четырёх факторов и их кодовые обозначения приведены в табл. 3.23.

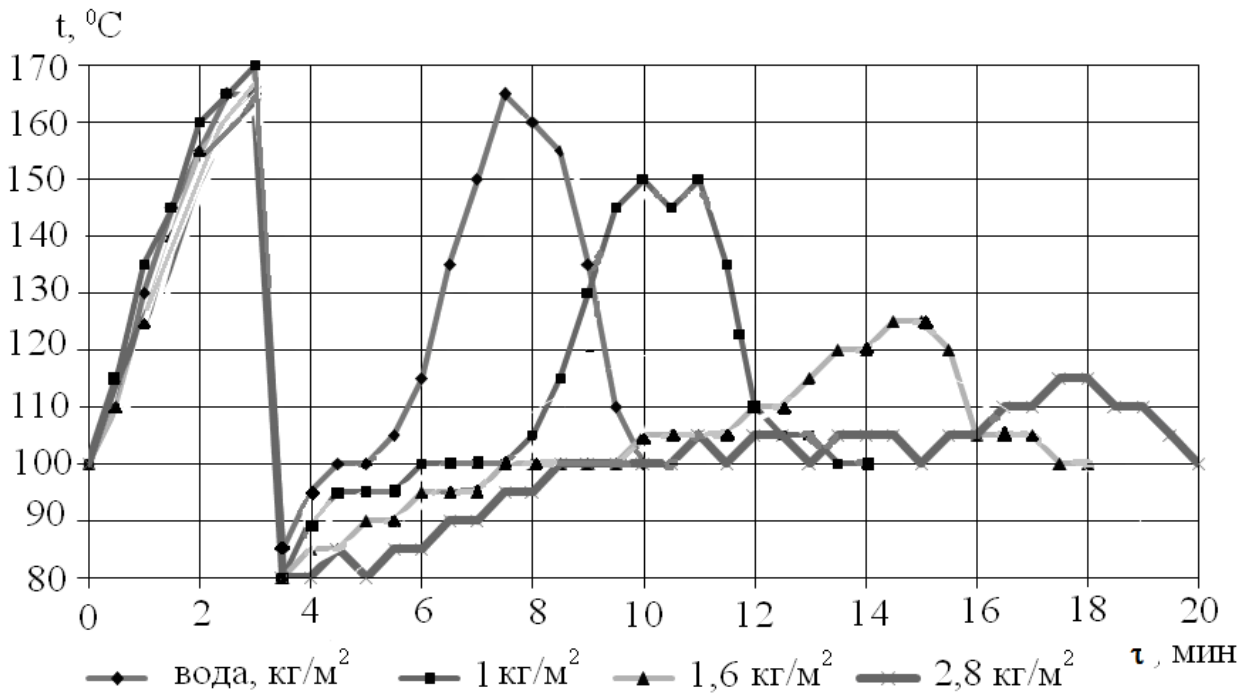


Рисунок 3.12. Ход изменения температуры (t) в опытах по повторному воспламенению при тушении образца древесины водой и ГОС $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(17\%) + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(10\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(18\%)$ при различных удельных расходах ОБ

Процедуры расчёта описаны ранее в Разделе 3.2.1. В результате обработки результатов эксперимента получено уравнение, описывающее зависимость времени повторного воспламенения от удельного расхода ГОС. Остальные три фактора (концентрации компонентов ГОС) оказались для исследованной системы в рассматриваемой области концентраций статистически незначимыми. Однако исключить их из рассмотрения нельзя, так как именно они обеспечивают гелеобразование. Соответствующие уравнения имеют вид:

$$\text{в кодированных координатах: } y = 5,214 + 2,93 \cdot x_4 + 0,54 \cdot x_4^2$$

в натуральных координатах:

$$\tau_{\text{п.в}} = 1,241 + 0,077 \cdot \frac{\text{м}}{\text{С}} + 1,506 \cdot \frac{\text{м}^2}{\text{С}^2} \quad (3.31)$$

Как видно из приведённых уравнений, в избранной области концентраций первые три фактора являются незначимыми. Единственным значимым фактором является удельный расход ОБ. Наибольшее время повторного воспламенения достигается при наибольшем удельном расходе ОБ. Для выбранной области значений факторов, максимальный расход ГОС равен $2,8 \text{ кг/м}^2$. Ему соответствует время повторного воспламенения $13,2$

минуты. Дальнейшее увеличение удельного расхода сверх значения 2,8 кг/м² не приводит к заметному увеличению времени повторного воспламенения из-за частичного разрушения слоя геля при огневом воздействии.

Таблица 3.23

Уровни варьирования четырёх факторов (модель определения времени повторного воспламенения)

Факторы	Кодовое обозначение	Нулевой уровень $x_i = 0$	Интервал варьирования	Максимальный уровень $x_i = 1$	Минимальный уровень $x_i = -1$
Концентрация $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$, %	x_1	18	5	23	13
Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, %	x_2	17	1.5	18.5	15.5
Концентрация $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, %	x_3	10	2	12	8
Удельный расход ГОС, кг/м ²	x_4	1,6	0,6	2,2	1,0

Экспериментальные данные приведены в табл. 3.24.

Таблица 3.24

Влияние концентраций компонентов ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$, + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ на время повторного воспламенения (t) образцов древесины

Факторы				t, мин
X_1	X_2	X_3	X_4	
1	2	3	4	5
-	-	-	-	2,9
+	-	-	-	3,2
-	+	-	-	3,1
+	+	-	-	3,3
-	-	+	-	3,0
+	-	+	-	3,2
-	+	+	-	3,0

+	+	+	-	3,1
-	-	-	+	8,4
+	-	-	+	8,6
-	+	-	+	8,7
+	+	-	+	8,5
-	-	+	+	9,3
+	-	+	+	9,0
-	+	+	+	9,3
+	+	+	+	9,5
-2	0	0	0	5,1
+2	0	0	0	5,4
0	-2	0	0	5,2
0	+2	0	0	5,3
0	0	-2	0	5,1
0	0	+2	0	5,9
0	0	0	-2	1,3
0	0	0	+2	13,2
0	0	0	0	5,6
0	0	0	0	4,9
0	0	0	0	5,2
0	0	0	0	5,5
0	0	0	0	5,5
1	2	3	4	5
0	0	0	0	4,8
0	0	0	0	5,0

Для ГОС $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ наибольшее время повторного воспламенения по результатам экспресс-метода показала система с наибольшими концентрациями компонентов: $\text{CaCl}_2(42\%)$ +

$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(28\%)$. Для неё было исследовано влияние удельного расхода ОБ на время повторного воспламенения. Соответствующие результаты представлены в табл. 3.25.

Таблица 3.25

Времена повторного воспламенения образцов древесины потушенной ГОС $\text{CaCl}_2(42\%) + \text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(28\%)$ для разных удельных расходов (m/S) ОБ.

m/S, кг/м^2	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
$\tau_{\text{повт}}, \text{МИН}$	2,7	5,4	8,6	12,8	18,4

Соответствующие экспериментальные данные по времени повторного воспламенения от удельного расхода ГОС $\text{CaCl}_2(42\%) + \text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(28\%)$ опраксимируется уравнением:

$$\tau_{\text{п.в}} = 1,943 \left(\frac{\text{m}}{\text{S}} \right)^2 - 0,114 \frac{\text{m}}{\text{S}} + 0,86. \quad (3.32)$$

При значениях удельного расхода более $3,0 \text{ кг/м}^2$ не удавалось чётко зафиксировать превышение температуры отходящих газов принятого за граничное значение 110°C . В таком случае температура случайным образом изменялась в интервале $(105-115)^\circ\text{C}$. При увеличении удельного расхода свыше значения $4,0 \text{ кг/м}^2$ температура отходящих газов не превышала значения 100°C , даже при 1 часовом огневом воздействии. В отличие от ГОС $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ система $\text{CaCl}_2(42\%) + \text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(28\%)$ давала устойчивый слой ксерогеля, который незначительно обсыпался и отслаивался при расходах вплоть до $5,0 \text{ кг/м}^2$.

На рис. 3.13. приведены графические зависимости времён повторного воспламенения от удельного расхода для ГОС $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $\text{CaCl}_2(42\%) + \text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(28\%)$.

Как видно из рис. 3.13, при малых значениях удельного расхода обе ГОС проявляют одинаковое влияние на время повторного воспламенения. С увеличением удельного расхода ОБ возрастает преимущество ГОС $\text{CaCl}_2(42\%) + \text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(28\%)$. Это связано с тем, что слой геля образованный последней системой значительно меньше разрушается под действием огневого воздействия.

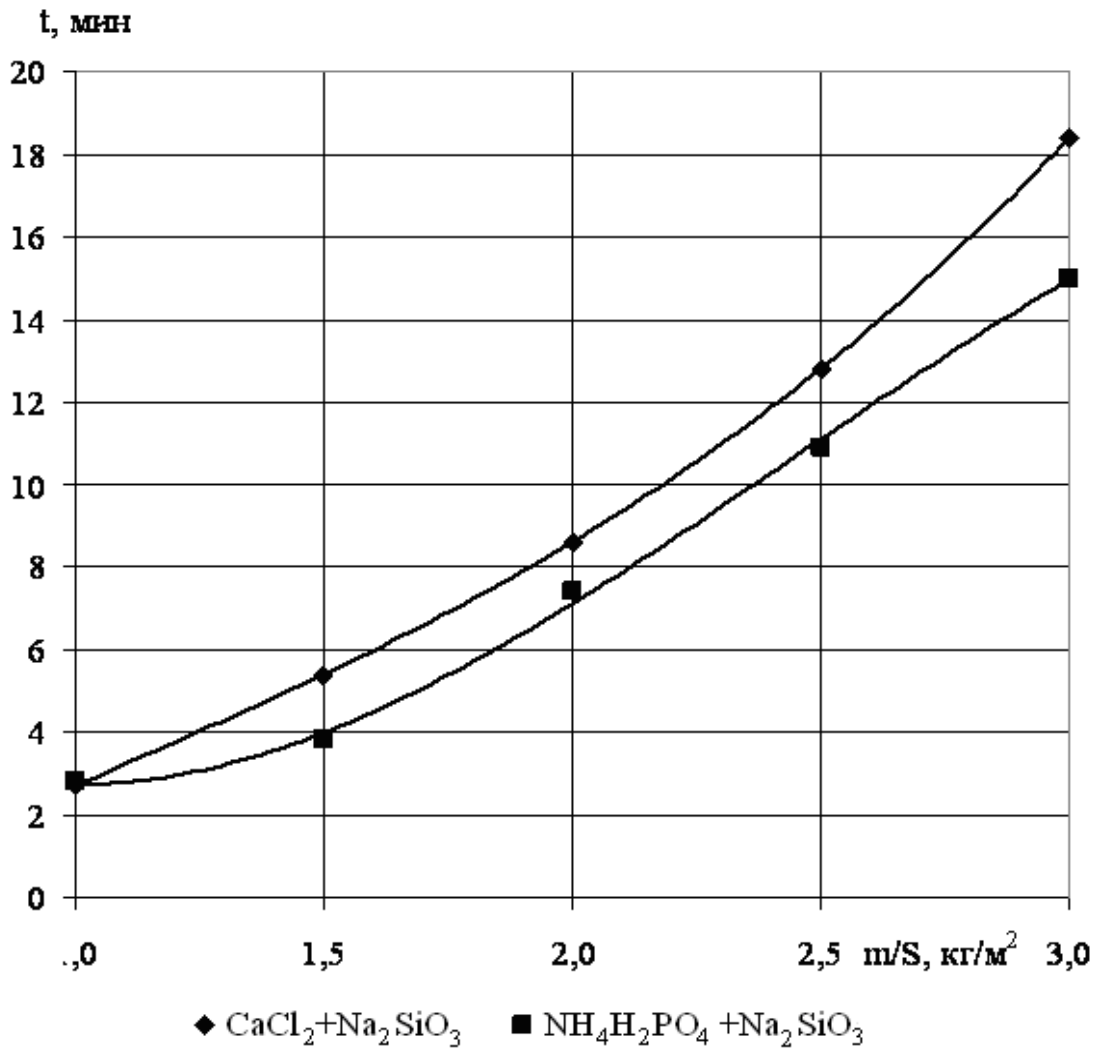


Рисунок 3.13. Зависимости времён повторного воспламенения (t) от удельного расхода (m/S) для ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$, + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $\text{CaCl}_2(42\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(28\%)$.

3.3.3. Определение времени повторного воспламенения модельных очагов пожара класса А. Выше (раздел 3.3.2) были рассмотрены результаты исследования повторного воспламенения единичных образцов древесины потушенных различными огнетушащими веществами, в том числе и ГОС. Условия горения и тушения единичного образца существенно отличаются от соответствующих процессов имеющих место при реальных пожарах. В частности, при исследовании единичных образцов не создаются условия для накопления газообразных продуктов термодеструкции вблизи исследуемого образца. Другой особенностью реальных пожаров является наличие поверхностей с затруднённым доступом ОВ (закрытых поверхностей), на которые попадает наименьшее их количество. Именно такие поверхности являются инициаторами возникновения повторного воспламенения.

В качестве общепринятой модели реального пожара приняты модельные очаги пожаров соответствующего класса. Для ТГМ в качестве модельного очага принят штабель, состоящий из брусков древесины. Размеры штабеля и брусков древесины определяют ранг пожара. Для исследовательских целей часто в качестве такого модельного очага выбирают штабель из 32 брусков размером (20×20×150) мм, уложенных в 8 слоёв по 4 бруска в каждом. Расстояние между брусками в ряду 20 мм. Такой модельный очаг по коэффициенту плотности укладки и удельной поверхности штабеля является близким к полномасштабным стандартным модельным очагам 1А и 2А и наиболее часто используется в научных исследованиях [200-202, 208].

Для исследования повторного воспламенения модельного очага пожара класса А был проведен следующий эксперимент. Штабель древесины поджигался с помощью бензина, так же как и в опытах по тушению модельного очага (Раздел 3.2.1). Время горения бензина составляло 2,5 минуты. Общее время разжигания очага – 5 минут. При этом, как было установлено в предварительных опытах, потеря массы модельного очага составила 45%. После этого осуществлялось тушение с помощью распылителей ОП-301. Эксперименты были проведены в двух вариантах – первый с подачей массы ОВ на 20% большей, второй на 50% большей, чем минимально необходимой для тушения, модельного очага. Соответствующие минимальные количества ГОС были определены в опытах по тушению модельных очагов (Раздел 3.2.1, [210]).

В качестве источника теплового воздействия на потушенный модельный очаг использовался поддон с горящим бензином. Время горения бензина также как и при первичном поджоге очага составляло 2,5 мин. Во время и после прекращения горения бензина в поддоне визуально фиксировалось наличие или отсутствие горения штабеля. В случае горения модельного очага через 1 минуту осуществлялось его повторное тушение. Для тушения повторного воспламенения также определялось количество огнетушащего вещества ушедшего на тушение. После повторного тушения в большинстве случаев попытки в третий раз поджечь очаг результата не давали. Это объясняется двумя факторами. Во-первых, большая часть горючего материала уже выгорела. Во-вторых, поверхность брусков после повторного тушения покрыта толстым слоем гелевого покрытия.

В опытах использовались ГОС, показавшие наилучшие результаты при определении времени повторного воспламенения – ГОС $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ (12%), + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (5%), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (22%) и CaCl_2 (42 %) + $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ (28 %). Для сравнения были проведены эксперименты по тушению водой и ряда однокомпонентных систем.

В случае подачи 20% избытка ОВ повторное воспламенение наблюдалось во всех случаях, кроме случая тушения однокомпонентной системой $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (25%). Экспериментальные данные по тушению модельного очага 20% и 50% избытками ОВ с последующим повторным тушением представлены в табл. 3.26 и 3.27.

При подаче 50% избытка ОВ повторное воспламенение отсутствовало для раствора $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (25%) и для ГОС $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$ (12%), + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (5%), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (22%). В случае тушения 50% избытком ГОС CaCl_2 (42 %) + $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$ (28 %) после вторичного огневого воздействия наблюдалось слабое горение с тыльной стороны штабеля, которое медленно распространилось на весь очаг. В случае тушения модельного очага растворами CaCl_2 , $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$, MgCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ происходило повторное воспламенение, однако интенсивность горения была меньшей, чем при тушении водой.

Таблица 3.26

Удельные расходы различных ОВ на первичное $(\text{m/S})_1$, повторное $(\text{m/S})_2$ и общее тушение модельного очага $(\text{m/S})_{\text{общ}}$ (первичное тушение –20% избыток ОВ) и время повторного воспламенения штабеля ($\tau_{\text{п.в.}}$)

Огнетушащее вещество	$(\text{m/S})_1$ кг/м ²	$(\text{m/S})_2$ кг/м ²	$(\text{m/S})_{\text{общ}}$ кг/м ²	$\tau_{\text{п.в.}}$, МИН
H_2O	1,54	0,65	2,19	<1,0
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (25%)	0,34	0	0,34	–
CaCl_2 (25%)	1,10	0,27	1,37	1,5
MgCl_2 (25%)	1,06	0,29	1,35	1,5
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (25%)	0,96	0,24	1,20	2,0
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$ (28 %)	1,28	0,46	1,74	1,5
ГОС CaCl_2 (42 %) + $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$ (28 %)	0,96	0,22	1,18	1,5
ГОС $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$ (12%), + + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (5%), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (22%)	0,36	0,19	0,55	2,5

Удельные расходы различных ОБ на первичное $(m/S)_1$, повторное $(m/S)_2$ и общее тушение модельного очага $(m/S)_{\text{общ}}$. (первичное тушение – 50% избыток ОБ) и время повторного воспламенения штабеля ($\tau_{\text{п.в}}$)

Огнетушащее вещество	$(m/S)_1$ кг/м ²	$(m/S)_2$ кг/м ²	$(m/S)_{\text{общ}}$ кг/м ²	$\tau_{\text{п.в.}}$, МИН
H ₂ O	1,93	0,53	2,46	<2,0
NH ₄ H ₂ PO ₄ (25%)	0,43	0	0,43	–
CaCl ₂ (25%)	1,39	0,22	1,61	2,0
MgCl ₂ (25%)	1,33	0,24	1,57	2,5
(NH ₄) ₂ SO ₄ (25%)	1,20	0,19	1,39	2,5
Na ₂ O·2,7SiO ₂ (28 %)	1,61	0,41	2,02	2,0
ГОС CaCl ₂ (42 %) + Na ₂ O·2,7SiO ₂ (28 %)	1,22	0,23	1,45	2,0
ГОС Na ₂ O·2,7SiO ₂ (12%), + +(NH ₄) ₂ SO ₄ (5%), NH ₄ H ₂ PO ₄ (22%)	0,45	0	0,45	–

Модельный очаг также был потушен одним компонентом ГОС NH₄H₂PO₄(25%) и ГОС Na₂O·2,7SiO₂(12%)+(NH₄)₂SO₄(5%), NH₄H₂PO₄(22%) с удельным расходом ОБ 1,0 кг/м². В этих случаях повторное воспламенение не наступало 5 минут. При большем времени огневого воздействия на модельный очаг начиналось слабое горение, которое при удалении источника пламени постепенно затухало.

Анализ приведенных данных позволяет заключить, что наилучшие результаты показали компонент ГОС NH₄H₂PO₄(25%) и ГОС Na₂O·2,7SiO₂(12%), + (NH₄)₂SO₄(5%), NH₄H₂PO₄(22%). Только эти две системы при удельном расходе ОБ менее 0,5 кг/м² обеспечили отсутствие повторного воспламенения в течение 2,5 минут воздействия на модельный очаг пламени горящего бензина. При удельном расходе этих ОБ на тушения модельного очага равном 1,0 кг/м² время повторного воспламенения превышало 5 минут. В последнем случае горение протекало с малой интенсивностью и постепенно прекращалось при удалении источника пламени.

3.4. Определение массовой скорости выгорания древесины, огнезащищённой ГОС

Одной из важнейших характеристик определяющей пожароопасные свойства материалов является скорость процесса горения. Она определяет интенсивность тепловыделения и тем самым скорость распространения пожара и интенсивность теплового излучения в зоне, прилегающей к очагу пожара. Интенсивность теплового излучения в свою очередь определяет безопасное расстояние, на которое можно приблизиться для тушения пожара. Поэтому актуальной задачей является использование таких средств пожаротушения, которые не только тушили бы горючие материалы, но и увеличивали время повторного воспламенения и интенсивность процесса горения в случае повторного воспламенения.

В настоящее время большинство пожаров и возгораний тушатся с помощью воды. Однако вода является не достаточно эффективным средством борьбы с повторными воспламенениями. После испарения воды твердые материалы опять могут воспламениться и гореть практически с той же скоростью. Эффективным огнетушащим средством, затрудняющим воспламенение и повторное воспламенение, являются гелеобразующие составы. Гелеобразные покрытия не только отодвигают время воспламенения горючего материала, но и замедляют скорость его горения в случае воспламенения. Кинетика процесса горения ТГМ, обработанных ГОС, до настоящего времени не была исследована.

Скорость реакции горения ТГМ обычно относят к единице площади раздела фаз [211]:

$$V = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{dn}{dt}, \quad (3.33)$$

где ν – стехиометрический коэффициент, S – площадь раздела фаз, n – количество вещества (выраженное в молях), τ – время.

Древесина является полимерным веществом, величины ν и n являются в общем случае неизвестными. В свою очередь из соотношения:

$$n = m/M, \quad (3.34)$$

где M – молярная масса древесины, m – её масса, можно заключить, что скорость реакции будет пропорциональна $dm/d\tau$:

$$V = \frac{k}{S} \cdot \frac{dm}{d\tau}, \quad (3.34)$$

где k – коэффициент пропорциональности, включающий постоянные для реакции горения древесины величины v и M . В случае, если принять k равной единице получим выражение:

$$V_m = \frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt}, \quad (3.35)$$

Величина V_m – в литературе получила название массовой скорости выгорания. Для определения массовой скорости выгорания древесины достаточно определить изменение массы горящего вещества со временем. Такую информацию дает термогравиметрический (ТГМ) эксперимент. Лабораторная установка для ТГМ исследований описана в разделе 3.3. Для проведения термогравиметрического эксперимента были выбраны образцы древесины размером (6×5×1) см. Подготовленный образец в вертикальном положении помещался в пламя горелки на расстоянии 10 см от верхней среза горелки. В ходе эксперимента сначала определялась масса необработанного образца. Затем определялась масса обработанного со всех сторон образца. Особое внимание обращалось на обработку торцов деревянных брусков, так как горения всегда начиналось с них. По разности масс обработанного и необработанного образца определялась масса нанесённого геля. Затем, используя известные значения плотности, рассчитывался объём геля и толщина его слоя.

После этого под образец вводилась зажжённая газовая горелка. После начала горения больших граней деревянного бруска начиналась фиксация его массы через равные промежутки времени (30 с). Точность взвешивания с помощью весов ТНВ–600 составляла 0,01 г. Время реакции весов на изменение массы не превышало 1,5 с. Таким образом, были исследованы гели систем $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ и $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ при разных концентрациях компонентов и разных толщинах гелеобразного слоя. Также была изучена система $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4(22\%)$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(5\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(12\%)$, которая показала наилучшие огнетушащие свойства.

Так как весовым методом трудно проконтролировать равномерность покрытия гелем больших граней бруска, отбраковывались результаты эксперимента в случае различия во временах воспламенения двух больших граней бруска более чем 30 с. Для исследования были выбраны толщины гелевого слоя (0,5–1,5) мм. При меньших толщинах результаты плохо воспроизводятся. При больших толщинах гелевого слоя пламенное горение происходило не стабильно.

Оказалось, что от момента воспламенения практически до момента прекращения пламенного горения соответствующие зависимости имеют линейный характер. После прекращения пламенного горения скорость убыли массы образцов древесины резко снижается. На рис. 3.14 приведены зависимости изменения массы образцов от времени экспозиции в пламени

для системы $\text{MgCl}_2(9,0\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(9,5\%)$ для разных толщин гелевого слоя.

Аналогичные зависимости установлены и для всех изученных образцов древесины. В связи с линейностью зависимости изменения массы от времени легко рассчитать значение производной dm/dt и соответственно и скорости реакции пламенного горения древесины. Соответствующие значения скоростей реакций горения были рассчитаны для ГОС $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$, $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(12\%) + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(5\%)$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(22\%)$. На их основе рассчитаны отношения скоростей реакций горения древесины защищённой гелеобразными слоями к скорости реакции горения незащищенной древесины. На рис. 3.15 представлены зависимости отношений скоростей реакций горения древесины защищенной слоем геля ($V_{\text{гель}}$) и незащищенной древесины ($V_{\text{древ}}$). Как видно из рис. 3.15, гели, содержащие в своем составе большое количество силикатной составляющей, замедляют реакцию горения древесины в большей степени, чем гели с малым содержанием силиката натрия. Причём, при толщине слоя такого геля 1,5 мм скорость реакции горения уменьшается в три раза.

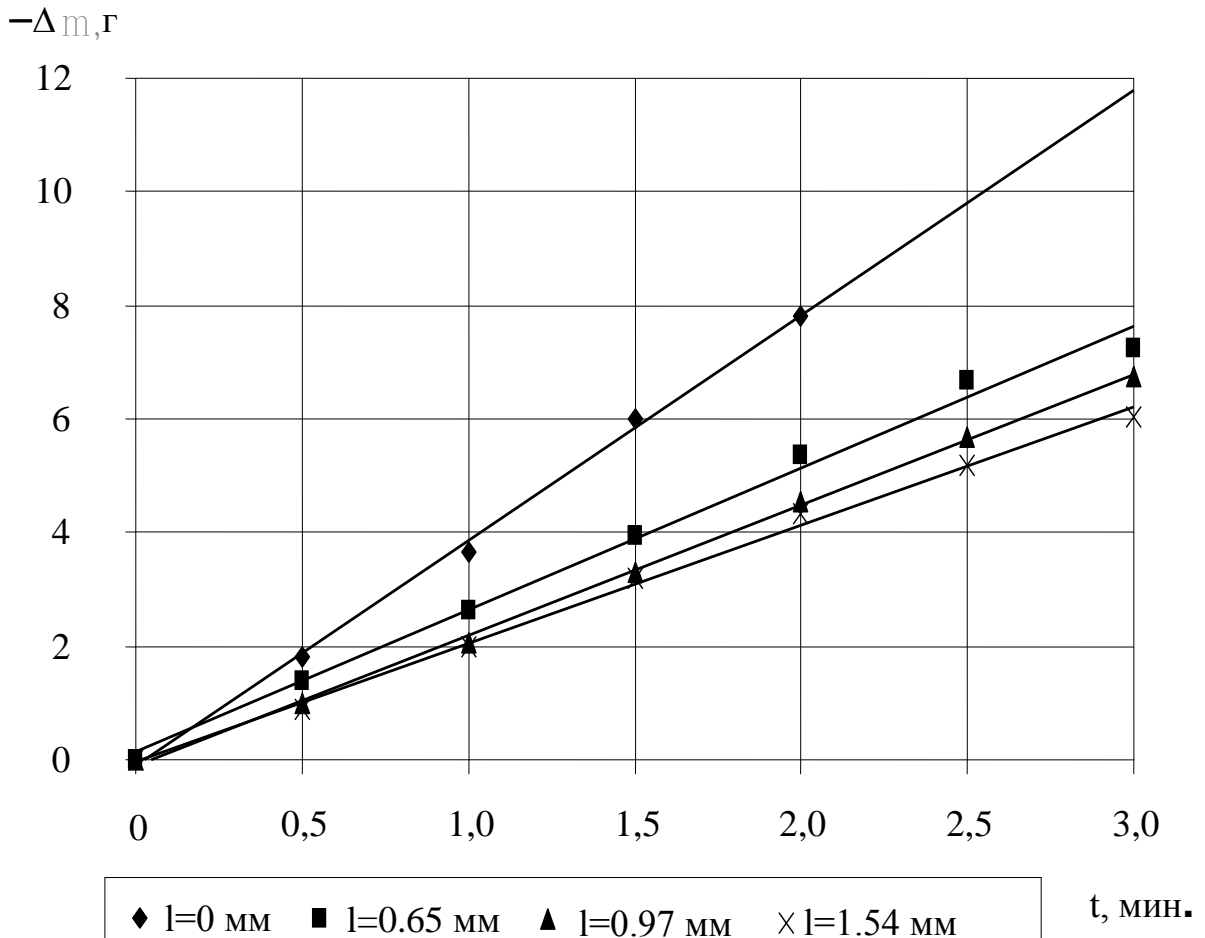


Рисунок 3.14. Зависимость изменения массы образцов древесины (Δm) от времени пламенного горения (t)

Влияние гелевых слоёв ГОС $\text{CaCl}_2+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$ на скорость массового выгорания древесины практически совпадают с результатами для системы $\text{MgCl}_2+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$ (Табл. 3.28).

Для ГОС с аммонийными катализаторами гелеобразования из-за частичного обсыпания покрытий определить соответствующие количественные оценки массовых скоростей выгорания не удалось. Однако качественные результаты указывают на уменьшение массовой скорости выгорания древесины и для этих ГОС, по сравнению с необработанными образцами древесины.

Таким образом, можно заключить, что древесина огнезащищённая гелеобразными слоями в случае воспламенения горит медленнее, чем необработанная ГОС. Это в свою очередь должно приводить к уменьшению тепловых потоков из областей пожара, в которых при тушении использовались ГОС.

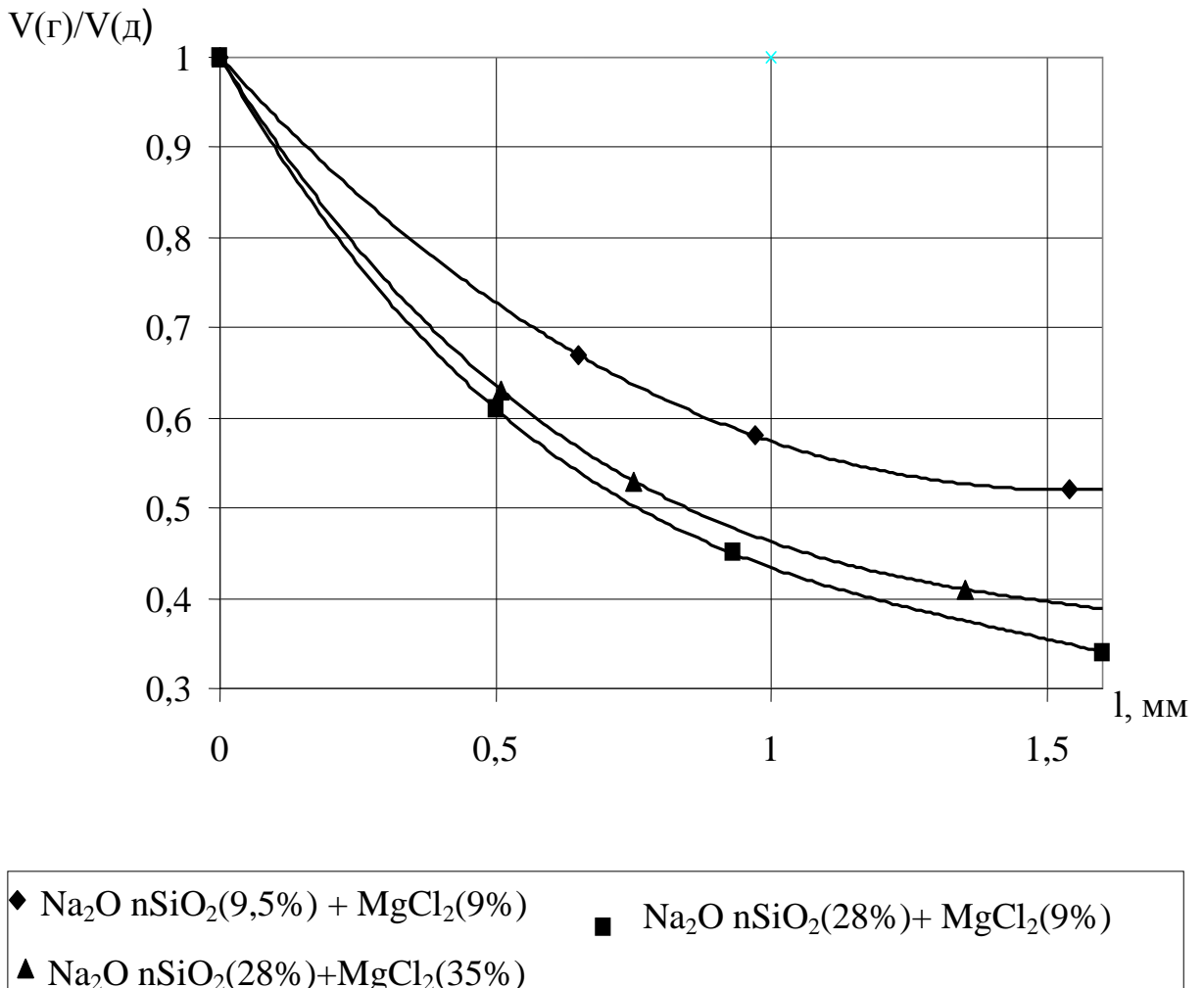


Рисунок 3.15. Зависимость отношений скоростей реакций горения древесины защищенной слоем геля и незащищенной древесины (V_r/V_d) от толщины слоя геля для гелеобразующих систем $\text{MgCl}_2+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$

Таблица. 3.28

Значения отношения скоростей горения огнезащитных гелевыми покрытиями и незащищённой древесины для ГОС $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ различной толщины (l)

ГОС	$\text{CaCl}_2(42\%)+$ $\text{Na}_2\text{O} 2,7 \text{SiO}_2$ (9,5%)			$\text{CaCl}_2(9,0\%)+$ $\text{Na}_2\text{O} 2,7\text{SiO}_2$ (9,5%)			$\text{CaCl}_2(9,0\%)+$ $\text{Na}_2\text{O} 2,7 \text{SiO}_2$ (28%)			$\text{CaCl}_2(42\%)+$ $\text{Na}_2\text{O} 2,7 \text{SiO}_2$ (28%)		
	l , мм	0,8	1,1	1,5	0,7	1,3	1,7	0,9	1,2	1,5	0,8	1,3
$V_{\text{г}}/V_{\text{д}}$	0,51	0,47	0,40	0,71	0,55	0,50	0,42	0,40	0,35	0,47	0,43	0,3 6

РАЗДЕЛ 4

УСЛОВИЯ И ПАРАМЕТРЫ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ НЕДОПУЩЕНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ПРЕКРАЩЕНИЕ ГОРЕНИЯ ТВЁРДЫХ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ

Количественно задачи по рациональной организации процесса пожаротушения могут быть решены на основании разработки математических моделей пожаротушения. По мнению авторов работы [212]: «...до настоящего времени не разработаны общепринятые принципы и количественные закономерности, позволяющие априорно рассчитать условия пожаротушения. Это связано с чрезвычайным разнообразием, факторов определяющих процесс развития пожара и его тушения».

В настоящей работе будет рассмотрена частная задача по установлению условий и параметров, обеспечивающих недопущение воспламенения и прекращения горения ТГМ при использовании огнетушащих ГОС. Большинство разработанных в настоящее время моделей пожаротушения носят полуэмпирический характер [213, 214]. Они являются обобщением хорошо известного факта, что время тушения (τ) зависит от интенсивности подачи огнетушащего вещества (I). Соответствующие уравнения, связывающие время тушения с интенсивностью подачи ОВ приведены ниже:

$$\tau = \frac{A}{I}; \quad (4.1)$$

$$\tau = \frac{A}{I - B}; \quad (4.2)$$

$$\tau = \frac{B}{I} - \ln\left(1 - \frac{b}{I}\right); \quad (4.3)$$

$$\tau = \tau_0 + k \ln \frac{I - A}{I - B}; \quad (4.4)$$

$$\tau = \frac{I}{AI - B}; \quad (4.5)$$

$$\tau = \frac{I \cdot V}{A \cdot I - B \cdot V}; \quad (4.6)$$

где A, B, k, τ_0 – константы, V – интенсивность выгорания.

Общим для этих моделей является полное усреднение условий тушения, предположение о равномерном тушении всей площади горения одновременно, отсутствие возможности учета распространения области горения, игнорирование возможности повторного воспламенения.

Одним из немногих уравнений полученных на основании модели, в которую заложен ясный физический смысл, является уравнение, подробный вывод которого приведен в [12, 213]:

$$\tau = \frac{q^{\circ} + I_0 \cdot r_0}{I - I_0}, \quad (4.7)$$

где q_0 , I_0 , r_0 – величины, численные значения которых зависят от типа горючего материала.

Однако и в этом случае явно или неявно был принят ряд допущений: процесс тушения осуществляется одновременно по всей площади горения, отсутствуют потери огнетушащего вещества, процесс отвода тепла от факела пламени независим от процесса охлаждения горючего материала.

Выбор условий пожаротушения должен включать в себя учёт скорости распространения пожара, скорости его тушения, учет возможности повторного воспламенения. Необходимо также учесть различие в скорости пожаротушения различными огнетушащими веществами (ОВ), которое в значительной степени определяется потерями ОВ в процессе тушения.

Рассмотрению вопросов динамики пожаров посвящено большое количество работ [157, 214-215]. В настоящей работе будут использованы простейшие математические модели распространения и тушения пожаров, которые нашли своё отражение в нормативных документах служб ГС Украины ЧС [216-218]. Они представляют собой обобщение практики тушения пожаров существующими в настоящее время средствами пожаротушения. Одновременно эти нормативы не отражают появление новых средств пожаротушения.

К таким новым средствам пожаротушения относятся ГОС. Они проявляют существенное отличие в ряде характеристик от других ОВ. Для них характерны низкие потери вещества за счёт стекания жидкости с вертикальных и наклонных поверхностей. Кроме того, они проявляют высокие оперативные огнезащитные свойства, и их применение обеспечивает большое время повторного воспламенения от внешнего теплового воздействия. Эти особенности ГОС должны быть учтены в математической модели тушения пожаров с их помощью.

В качестве параметра оптимизации процесса пожаротушения целесообразно выбрать время тушения пожара. Оно определяется параметрами пожара и параметрами пожаротушения. Среди параметров пожаротушения основной вклад вносят расход ОВ на средствах подачи и способ его подачи. В конечном итоге время тушения определяет общие затраты ОВ на процесс пожаротушения. Связь расхода и времени

пожаротушения рассмотрена ниже для разных зависимостей роста площади пожара от времени. В дальнейшем будем сопоставлять времена тушения различными ОВ при одинаковых расходах.

4.1. Определение условий локализации пожара

Одним из важнейших этапов пожаротушения является локализация пожара. Её задачей является предотвращение дальнейшего распространения пожара и создание условий для последующего тушения. В большинстве случаев для локализации пожаров используется вода. С помощью неё обрабатывают горючие материалы вдоль фронта пожара и тем самым останавливают продвижение пламени.

Одним из недостатков воды как огнетушащего и огнезащитного средства являются большие потери её за счёт стекания с защищаемых поверхностей. Большинство твёрдых горючих материалов удерживают на своей поверхности лишь малые количества воды. Так для гладких не пропитываемых материалов удерживается лишь $\sim 0,1$ кг/м² воды [219]. Для материалов способных пропитываться водою этот показатель в несколько раз выше. Но даже в присутствии смачивателей при 10 секундном набрызгивании этот показатель не превышает $\sim 0,5$ кг/м² воды.

После испарения воды с поверхностного слоя прекращается и её огнезащитное действие. Из-за больших потерь воды и низких её огнезащитных свойств воду приходится подавать многократно на одни и те же защищаемые поверхности. Это существенно увеличивает расход огнетушащего вещества на огнезащиту смежных с пожаром участков, увеличивает расход сил и средств на эти цели.

Несколько выше оперативное огнезащитное действие водных растворов неорганических веществ и водо-пенных огнетушащих средств. Однако они также плохо удерживаются на вертикальных и наклонных поверхностях. Подобных недостатков лишены ГОС. Они при попадании на твёрдые поверхности образует нетекучий огнезащитный слой. Этот слой прочно закрепляется на вертикальных и наклонных поверхностях. По сравнению с водой гелеобразующие составы имеют преимущество, заключающееся в существенном уменьшении потерь огнетушащего вещества за счёт стекания с наклонных и вертикальных поверхностей. Другим преимуществом гелеобразующих огнетушащих составов является их высокое оперативное огнезащитное действие. Оперативное огнезащитное действие гелеобразных слоёв на первом этапе обусловлено охлаждающим действием воды, содержащейся в геле. После испарения всей воды из гелевого слоя образуется пористый слой высушенного геля (ксероргеля) который затрудняет прогрев защищаемого горючего материала за счёт своей низкой теплопроводности.

В работах [185, 196, 220-221] были изучены оперативные огнезащитные свойства ряда таких систем. В частности установлено, что гелеобразные слои толщиной 1-2 мм защищают образцы древесины от воспламенения при прямом действии пламени в течение 3-10 минут. Также

установлено, что при толщине гелеобразного слоя более 3,5 мм большинство ТГМ становятся неспособными к пламенному горению. Это делает ГОС перспективным средством оперативной огнезащиты и позволяет применять их для целей локализации пожаров.

Проведем сравнение оперативных огнезащитных свойств воды и ГОС. Для этого на первом этапе рассмотрим крупный развитый пожар с большим периметром горения. Типичная задача пожарного расчета заключается в остановке продвижения фронта пожара на определённом участке. Нормативная длина защищаемого участка (l) определяется расходом огнетушащего вещества на средстве подачи (P). Теоретическая глубина защищаемого участка будет определяться интенсивностью теплового излучения от фронта пожара и видом горючих материалов находящихся в зоне теплового воздействия. Для определения необходимой глубины защищаемого участка рассмотрим условия воспламенения материалов в этой зоне.

Передача тепла при пожаре может осуществляться излучением, конвекцией, теплопроводностью. В большинстве случаев теплопередача от фронта пожара осуществляется излучением [222–224]. Теплопередача конвекцией может быть существенной при наличии сильного ветра, наклоняющего пламя в сторону защищаемого объекта.

Результирующий удельный лучистый тепловой поток у поверхности тела, облучаемого факелом, оценивается соотношением

$$q = q_0 \cdot \psi, \quad (4.8)$$

где параметр q_0 ($\text{Вт}/\text{м}^2$) представляет собой характерную величину удельного потока на поверхности тел, находящихся в непосредственной близости от пламени:

$$q_0 = \varepsilon_{\text{ф}} \cdot \varepsilon \cdot \sigma_0 \cdot (T_{\text{ф}}^4 - T^4), \quad (4.9)$$

где $\varepsilon_{\text{ф}}$ и ε – степени черноты поверхностей факела пламени и облучаемого тела, соответственно; $\sigma_0 = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ К}^4)$ – константа излучения абсолютно черного тела; $T_{\text{ф}}$ – средняя абсолютная температура поверхности факела, К; T – абсолютная температура обращенной к факелу поверхности нагреваемого тела, К.

Сразу отметим, что в подавляющем числе случаев, вторым слагаемым в скобках выражения (4.9) можно пренебречь по сравнению с первым слагаемым. Тогда последнее соотношение запишется в виде:

$$q = \varepsilon_{\phi} \cdot \varepsilon \cdot \sigma_0 \cdot T_{\phi}^4 \cdot \psi. \quad (4.10)$$

Представим факел пламени по фронту пожара в виде вертикальной плоскости бесконечной длины высотой H (рис. 4.1).

Безразмерный множитель Ψ соотношения (4.8) является средним угловым коэффициентом излучения облучаемого участка на поверхность факела [224]. Этот безразмерный параметр зависит только от геометрических факторов. В случае, когда факел пламени по фронту пожара представляет собой бесконечно длинную вертикальную полосу, а облучаемая поверхность находится на уровне основания этой полосы (рис. 4.1), Ψ , кроме высоты полосы H , зависит от расстояния r и ориентации облучаемой поверхности. Меняя ориентацию, можно реализовать максимально возможное значение Ψ на данном расстоянии:

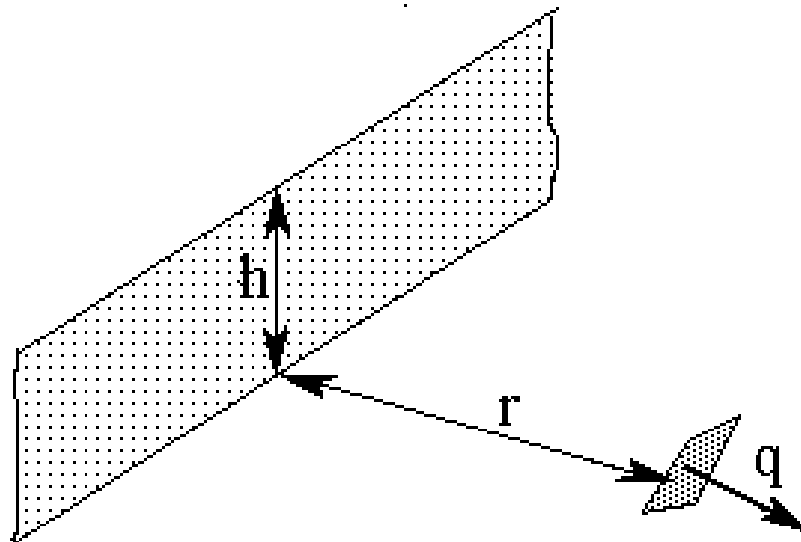


Рисунок 4.1. Схема лучистого теплообмена

$$\psi_{\max}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{H}{r}\right)^2}}. \quad (4.11)$$

При такой ориентации облучаемая поверхность получает максимальную величину результирующего удельного теплового потока, равную, согласно (4.8):

$$q_{\max}(r) = q_0 \cdot \psi_{\max}(r). \quad (4.12)$$

Условием нераспространения пламени через защищаемую полосу является невозможность воспламенения горючих материалов, находящихся как в пределах защищаемой полосы, так и за ее границами. Это условие достигается в случае, если величина удельного результирующего теплового потока q за границами полосы будет ниже критического значения $q_{кр}$ для любого находящегося там материала. Для большинства твердых горючих материалов нижний предел интенсивности теплового излучения достаточный для воспламенения при длительном воздействии источника излучения превышает $7,5 \text{ кВт/м}^2$ [212]. Это значение мы примем за критическое значение удельного теплового потока $q_{кр}$.

Решив уравнение

$$q_{\max}(r_0) = q_{кр}, \quad (4.13)$$

можно найти минимальную ширину r_0 огнезащитной полосы, обеспечивающую невозможность воспламенения объектов за границами этой полосы при заданных параметрах пожара. В соответствии с зависимостями (4.11) и (4.12) она равна:

$$r_0 = \frac{H}{2} \cdot \frac{1 - 2 \cdot \psi_{кр}^2}{\psi_{кр} \cdot \sqrt{1 - \psi_{кр}^2}} = \frac{H}{2 \cdot \psi_{кр}} \cdot [1 + O(\psi_{кр}^2)]. \quad (4.14)$$

Здесь введен параметр

$$\psi_{кр} = \frac{q_{кр}}{q_0}, \quad (4.15)$$

который, как будет видно из дальнейших оценок, практически во всех значимых случаях удовлетворяет неравенству $\psi_{кр} \ll 1$. Запись $O(x)$ означает величину порядка x .

Используя соотношения (4.14)-(4.15) можно рассчитать минимальную ширину огнезащитной полосы, обеспечивающую невозможность воспламенения за границами этой полосы при заданных параметрах пожара. Будем полагать, что факел имеет форму плоскости высотой $H = 5 \text{ м}$, чернотой $\varepsilon_1 = 0,8$ и средней температурой $T_{\phi} = 1400 \text{ К}$, степень черноты элементарной площадки примем $\varepsilon_2 = 0,8$.

Подстановка соответствующих значений в уравнение (4.14) даст искомое значение безопасного расстояния r равное $46,5 \text{ м}$. Это значение безопасного расстояния можно рассматривать как максимальное, так как при его расчёте был выбран нижний предел интенсивности излучения достаточный для воспламенения при длительном воздействии источника излучения равный $7,5 \text{ кВт/м}^2$. Такое значение соответствует критической

интенсивности для сильно высушенной травы. Если в качестве горючего материала выбрать древесину $q_{кр}=12,6 \text{ кДж/м}^2$, то соответствующее безопасное расстояние составит 27,7 м. В случае, если одновременно с последним допущением принять, что высота пламени составит 3 м, то безопасное расстояние сократится до 16,6 м.

Как видно из соотношения (4.9) в наибольшей степени на результирующий удельный тепловой поток влияет температура факела пламени. При выборе температуры пламени равной 1000 К соответствующее значение теплового потока снизится в 3,8 раза по сравнению с тепловым потоком при температуре 1400 К. При этом безопасное расстояние сократится с 46,5 м до 12,1 м.

Для расчета количества огнезащитного вещества, необходимого для обеспечения невозможности воспламенения локализующей полосы, рассчитаем максимально возможный тепловой поток, падающий на защищаемую поверхность. Расстояние от фронта пожара (глубина огнезащиты) была определена равной 46,5 м. Тепловой поток будет варьироваться от максимального значения вблизи фронта пожара ($r = 0$) равному

$$q_{\max}(0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 \cdot \sigma_0 \cdot T^4 = 98,6 \text{ кВт/м}^2, \quad (4.16)$$

до критического значения $7,5 \text{ кВт/м}^2$ на расстоянии 46,5 м.

Согласно соотношениям (4.10 - 4.12), такой поток Q_L в расчете на единицу длины фронта локализующей полосы равен:

$$Q_L = \int_0^{r_0} dr [q_{\max}(r) - q_{кр}] = \frac{q_0 \cdot H}{2} \cdot \left[\ln \left(\frac{1}{2\psi_{кр}} \right) + C - 1 + O(\psi_{кр}^2) \right], \quad (4.17)$$

где

$$C \equiv \lim_{Z \rightarrow \infty} \left[\sqrt{2} \cdot \int_0^Z \sqrt{1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{x^2}}}} dx - \ln(Z) \right] \approx 0.9194. \quad (4.18)$$

Подстановка выбранных данных даёт значение $Q_L = 749 \text{ кВт/м}$.

На основании полученного значения мощности теплового излучения можно рассчитать общее количество энергии, падающей на локализирующую полосу за определённое время. Время выгорания пожарной нагрузки обычно составляет от 15 до 30 мин. С учётом того, что интенсивность горения вначале возрастает, достигает максимума и затем постепенно убывает, примем за время горения значение 15 мин. За это время на единицу длины

локализирующей полосы придётся суммарная энергия $E=749 \cdot 15 \cdot 60 = 6,74 \cdot 10^5$ кДж/м.

Для того чтобы защитить локализирующую полосу с помощью подачи воды, необходимо подать на неё такое количество воды, которое при нагревании и испарении могло поглотить всю энергию падающего теплового излучения. Причём примем, что вода подаётся на участки полосы с разными интенсивностями излучения в количествах точно равными необходимым для этих участков. Начальную температуру воды примем равной 20°C . Также предположим, что после испарения пары воды не участвуют в охлаждении защищаемых поверхностей. Тогда теоретически охлаждающее действие 1 кг воды составит:

$$Q_{\text{воды}} = C_{p \text{ воды}} \cdot (T_{\text{кип}} - T_{\text{нач}}) + \Delta H_{\text{кип}} = 4,18 \cdot 80 + 2254 = 2588 \text{ кДж/кг}, \quad (4.19)$$

где C_p – удельная изобарная теплоёмкость, кДж/(кг·К), $\Delta H_{\text{кип}}$ – удельная теплота парообразования кДж/кг, воды.

Практически большая часть воды при пожаротушении и огнезащите теряется за счёт стекания. Коэффициент использования воды редко превышает 10% [12]. Поэтому практическое охлаждающее действие 1 кг воды будет составлять $Q_{\text{воды(практич)}} \sim 260$ кДж/кг.

Рассчитаем общее количество воды необходимое для предотвращения воспламенения локализуемого участка шириной 1 м (площадью $46,5 \text{ м}^2$) в течение времени 15 мин. При этом пренебрежём возможным отражением теплового излучения смоченными поверхностями:

$$m_{\text{воды}} = E / Q_{\text{воды (практич)}} = 6,74 \cdot 10^5 / 260 = 2600 \text{ кг/м}. \quad (4.20)$$

Для защиты этой же площади гелевым огнезащитным покрытием необходимо нанести на поверхность слой геля толщиной 3,5 мм. С учётом того, что реальная поверхность имеет неровности, примем толщину огнезащитного гелевого слоя $l=5$ мм. Тогда объём геля, необходимый для защиты локализуемого участка шириной в 1 м составит:

$$V = l \cdot S = 0,005 \cdot 46,5 = 0,23 \text{ м}^3/\text{м}. \quad (4.21)$$

Это соответствует массе геля ~ 250 кг. Отметим, что толщина слоя геля на расстояниях с небольшими тепловыми потоками может быть уменьшена. Поэтому реальное количество необходимого для огнезащиты геля может быть ещё уменьшено. Таким образом, можно заключить, что масса гелеобразующего средства необходимая для локализации линейного участка крупного пожара на порядок меньше массы воды необходимой для этих целей. При одинаковых расходах ОВ на средстве подачи на порядок будет меньше и время локализации пожара с использованием ГОС [225].

Рассмотрим теперь этап локализации пожара среднего размера, основным горючим материалом на котором является древесина. На этом этапе основная задача заключается в остановке распространения пожара. Для этого необходима обработка ещё не загоревшихся горючих материалов находящихся в зоне теплового воздействия пожара. Для этих целей целесообразно использовать ОВ, проявляющие наилучшие оперативные огнезащитные свойства. Первоначально рассмотрим процесс локализации пожара с удельным расходом ОВ $\Phi=1 \text{ кг/м}^2$. При удельных расходах ГОС не более $\Phi=1 \text{ кг/м}^2$ оперативные огнезащитные свойства исследованных ГОС близки. Время огнезащитного действия для таких удельных расходов мало, оно составляет (2–3) минуты. Однако оно заметно превышает время огнезащитного действия воды, которое не превышает 1 минуты.

Отсюда можно заключить, что применение любого ГОС при удельном расходе ОВ не более 1 кг/м^2 равноценно на стадии локализации пожара, если время тушения пожара не превышает 2 минуты. Выше показано, что для древесины $q_{кр}=12,6 \text{ кДж/м}^2$. Если принять, высоту пламени равной 3 м, то безопасное расстояние при принятых выше условиях составит 16,6 м. Расход ОВ примем равным $P=5 \text{ кг/с}$, удельный расход ОВ $\Phi=1 \text{ кг/м}^2$, а коэффициент площади горения $k=5$. На основании принятых значений параметров пожара и его локализации рассчитаем максимальный периметр пожара (p_{max}) который можно локализовать путём обработки на глубину 16,6 м за 2 минуты.

$$p_{max} = \frac{P \cdot \tau}{h \cdot \Phi \cdot k} = \frac{5 \cdot 2 \cdot 60}{16,6 \cdot 1 \cdot 5} = 7,2 \text{ м.} \quad (4.22)$$

При большем периметре пожара при принятых выше условиях невозможно обеспечить надёжной остановки распространения пожара.

Обращает на себя внимание факт, что глубина зоны огнезащиты (16,6 м) оказалась заметно больше периметра пожара (7,2 м). Очевидно, это связано с завышенными требованиями к условиям огнезащиты. В частности, критическое расстояние (соотношение 4.14) рассчитывалось из предположения, что фронт пожара имеет бесконечную длину. Если принять периметр пожара равным 10 м, а все остальные характеристики оставить прежними, с использованием методики [223], можно рассчитать глубину огнезащищаемой зоны. Она будет равна 7,5 м. При тех же параметрах, но периметре пожара равном 15 м и 20 м соответствующие глубины огнезащищаемой зоны составят 9 м и 10 м. Такая методика позволяет рассчитать такой периметр пожара и соответствующую ему глубину огнезащищаемой зоны для обработки которой требуется при принятом расходе ОВ не более 2 минут. Соответствующий периметр такого пожара должен быть не более 13 м, при глубине огнезащищаемой зоны 8,5 м.

При использовании воды, время огнезащитного действия которой не превышает 1 минуты, аналогичным образом можно защитить полосу шириной 8,2 м и глубиной 7,3 м. При этом вода должна многократно

подаваться на одни и те же участки, без возможности её расходования на этап ликвидации пожара. В целом можно заключить, что возможности воды по максимальному периметру локализуемого пожара при удельном расходе ОВ равных 1 кг/м^2 уступают возможностям ГОС в 1,6 раза.

Полученный выше результат для воды есть возможность сравнить с принятыми нормативными значениями [226]. Для обеспечения локализации такого участка с помощью воды необходимо обеспечить интенсивность её подачи равной $I = P/S = 5/8,2 \cdot 7,3 = 0,084 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$. Полученное значение интенсивности находится между нормативными интенсивностями подачи воды при тушении пожаров в административных и жилых строениях I–III и IV степени огнестойкости. Это косвенно подтверждает правильность предложенного подхода к оценке времени локализации пожара.

Для оценки необходимой глубины огнезащитаемого участка можно использовать и эмпирический подход. Известно, что скорость распространения фронта горения для подавляющего большинства объектов и горючих материалов не превышает $v=5 \text{ м/мин}$ [216-218]. Если принять, что время успешной локализации не должно превышать 2 минуты, то для этих целей достаточно обработать защищаемую область на глубину 10 м. При принятом удельном расходе ОВ равном 5 кг/с и коэффициенте поверхности горения $k=5$ легко рассчитать максимальный периметр пожара, который можно успешно локализовать:

$$r_{\max} = \frac{P \cdot \tau}{h \cdot \Phi \cdot k} = \frac{5 \cdot 2 \cdot 60}{10 \cdot 1 \cdot 5} = 12 \text{ м.} \quad (4.23)$$

Этот результат близок к соответствующему результату, полученному на основании теоретического рассмотрения критических интенсивностей тепловых потоков (13 м).

Полученные выше результаты относятся к удельному расходу ОВ равному 1 кг/м^2 . Такой удельный расход обеспечивает огнезащитное действие ГОС ~ 2 мин, а в случае использования воды 1 минуту. Для обеспечения большего времени огнезащитного действия необходимо увеличить удельный расход ОВ на огнезащиту смежных областей пожара. Время воспламенения зависит от состава ГОС и удельного расхода ОВ. Зависимости времени воспламенения от удельного расхода ГОС $\text{CaCl}_2(35\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(28\%)$ (Раздел 3.1.3) хорошо аппроксимируется полиномом:

$$\tau = 4,94 \cdot \Phi^2 - 1,87 \cdot \Phi + 0,617 \text{ (мин)}. \quad (4.24)$$

Для ГОС $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(5\%) + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(22\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{ SiO}_2(13\%)$ аналогичная зависимость имеет вид:

$$\tau = 2,57 \cdot \Phi^2 - 0,303 \cdot \Phi + 0,526 \text{ (мин)}. \quad (4.25)$$

Зависимости (4.24-4.25) описывают время воспламенения образцов древесины в интервале удельных расходов ОВ (0,5–2,0) кг/м².

Время локализации пожара определяется затратами времени на обработку всех поверхностей горючих веществ в зоне теплового воздействия ($S=p \cdot h \cdot k$) с заданным удельным расходом ОВ (Φ). С учетом соотношений $\Phi = m/S$ и $P = m/\tau$ можно определить необходимые на это затраты времени :

$$\tau_{\text{лок}} = \frac{p \cdot h \cdot k \cdot \Phi}{P}. \quad (4.26)$$

Условие успешной локализации будет определяться неравенством $\tau_{\text{лок}} < \tau_{\text{воспл}}$. Применительно для ГОС $\text{CaCl}_2(35\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(28\%)$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(5\%) + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(22\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2(12\%)$ получим соответственно:

$$\tau_{\text{лок}} = \frac{p \cdot h \cdot k \cdot \Phi}{P} < 4,94\Phi^2 - 1,87\Phi + 0,617. \quad (4.27)$$

$$\tau_{\text{лок}} = \frac{p \cdot h \cdot k \cdot \Phi}{P} < 2,57\Phi^2 - 0,303\Phi + 0,526. \quad (4.28)$$

Для воды условие успешной локализации при всех значений $\Phi \geq 1$ кг/м² будет одинаковым $\tau_{\text{лок}} < 1$ мин. И максимальный периметр пожара который можно локализовать будет равным 8,2 м при необходимой в этом случае глубине защищаемой полосы глубиной 7,3 м.

Рассмотрим локализацию пожара с большим периметром. При этом примем, что глубина защищаемой зоны составляет 20 м, расход ОВ 5 кг/с, коэффициент поверхности горения $k=5$. На рис 4.2 представлены зависимости времени локализации пожара и времени воспламенения от удельного расхода двух ГОС. Как видно из приведенных зависимостей, обеспечить надёжную локализацию пожара при его периметре 15 м возможно при удельном расходе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(5\%) + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(22\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2(12\%)$ 2 кг/м², а ГОС $\text{CaCl}_2(35\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(28\%)$ 1,3 кг/м². В случае, если периметр пожара равен 20 м успешно локализовать пожар можно с помощью ГОС $\text{CaCl}_2(35\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(28\%)$, если обеспечить удельный расход ОВ более 1,6 кг/м². Из приведённых на рис. 5.2 зависимостей также можно заключить, что при локализации пожара преимущество имеет ГОС $\text{CaCl}_2(35\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(28\%)$. Это преимущество становится существенным при удельных расходах ГОС более 1 кг/м². При меньших удельных расходах использование обоих ГОС в целях локализации пожара равноценно.

ГОС $\text{CaCl}_2(35\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(28\%)$ при удельном расходе 3,5 кг/м² обеспечивает долговременную защиту горючих материалов от теплового воздействия. При периметре пожара 20 м, глубине огнезащитной зоны 20 м и принятых выше условиях для его локализации потребуется время 23,3

минуты. В случае использования воды для обработки такой огнезащитаемой зоны потребуется, согласно нормативам [216-219], обеспечить интенсивность подачи $0,15 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Это соответствует расходу воды на средстве подачи не менее $60 \text{ кг}/\text{с}$, что более чем на порядок превышает принятый расход в рассматриваемом выше примере [227].

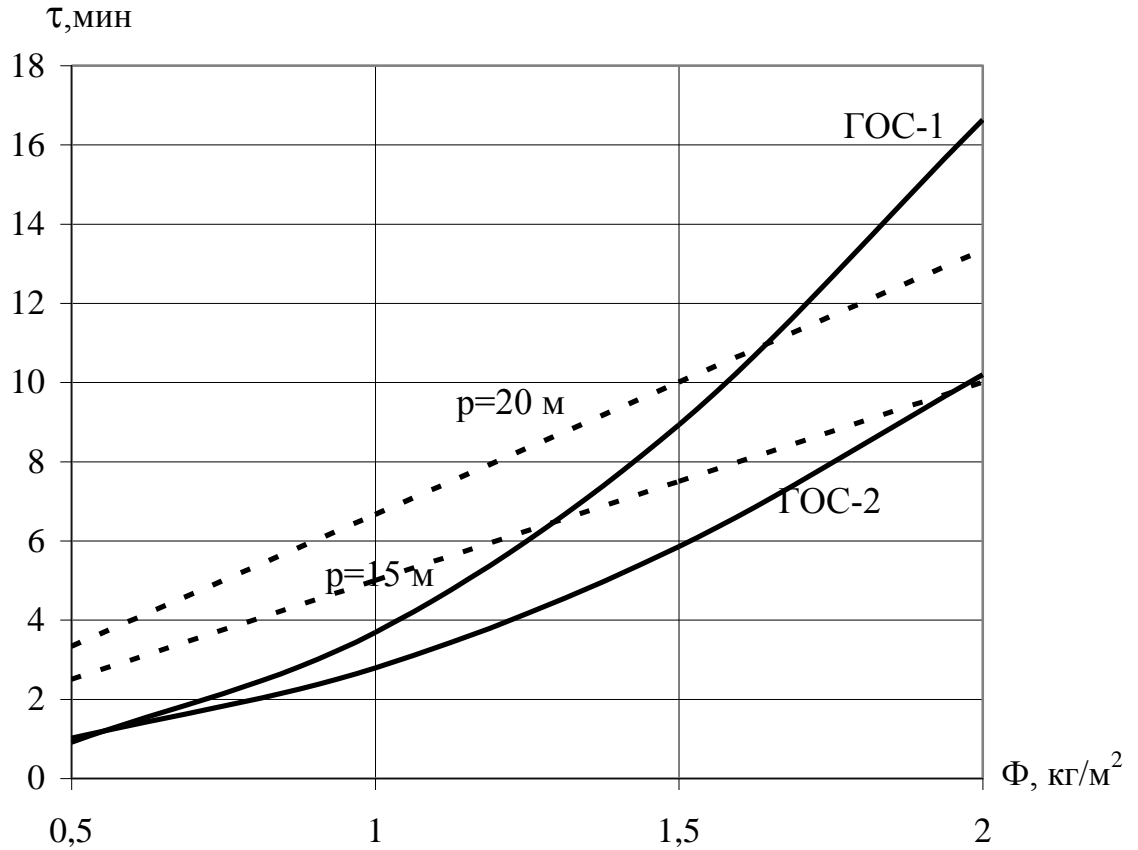


Рисунок 4.2. Зависимости времени локализации пожара (пунктирные линии) и времени воспламенения (сплошные линии) для разных периметров пожара от удельного расхода ГОС (1)– $\text{CaCl}_2(35\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(28\%)$ и ГОС(2) – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(5\%) + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(22\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2(12\%)$.

4.2. Определение условий и параметров, обеспечивающих тушение пожара

Основным периодами процесса пожаротушения являются локализация пожара и его ликвидация. В некоторых случаях процесс тушения пожара осуществляется с использованием только периода ликвидации [228]. При тушении лесных пожаров часто ограничиваются лишь локализацией пожара. После чего защищают выбранные рубежи и ожидают полного выгорания пожарной нагрузки. Однако в большинстве случаев используют оба периода пожаротушения. Ниже рассмотрим период ликвидации пожара с использованием ГОС. Первоначально рассмотрим влияние коэффициента

использования ОВ на время ликвидации пожара. При этом положим, что всё различие в огнетушащих характеристиках веществ обусловлено только их коэффициентами использования.

Общий подход к оценке влияния коэффициента использования ОВ при тушении пожаров применительно к ГОС был ранее разработан в работе [225].

При рассмотрении вопроса о скорости тушения пожара было принято, что для каждого твёрдого горючего материала существует минимальное количество ОВ, равномерное нанесение которого на горящую поверхность прекращает процесс горения. Кроме того, будем считать, что существуют средства подачи ОВ, позволяющие равномерно с заданной поверхностной плотностью подавать их на горящие поверхности. Используем те же обозначения, что и в работе [225]:

S – площадь горящей поверхности;

S_0 – начальная площадь горящей поверхности.

Под площадью горящей поверхности будем понимать суммарную площадь всех горящих поверхностей в очаге пожара. Она в общем случае отличается от площади пожара [216-218]. В практических целях её рассчитывают по соотношению:

$$S = S_{\text{пож}} \cdot k, \quad (4.29)$$

$S_{\text{пож}}$ – площадь пожара, k – коэффициент площади горения.

В качестве характеристики подачи ОВ будем использовать: P – расход ОВ (кг/с или кг/мин).

За скорость тушения площади горения (s) примем площадь, потушенную в единицу времени:

$$s = \frac{S_{\text{потуш}}}{\tau}. \quad (4.30)$$

При этом будем считать, что горящая поверхность во время тушения обрабатывается минимальным количеством ОВ достаточным для прекращения горения. Очевидно, что s прямопропорциональна расходу ОВ и его коэффициенту использования (K). Численное значение s также зависит от горючего материала. Для каждого твердого горючего материала существует минимальная масса огнетушащего вещества (m_0) равномерная обработка которым (при полном отсутствии потерь) горячей поверхности этого материала площадью S вызывает надёжное тушение этой поверхности:

$$m_0 / S = \Phi_0. \quad (4.31)$$

Φ_0 назовём минимальным удельным расходом ОВ необходимым для тушения или показателем огнетушащей способности. Для воды теоретическое значение Φ_0 принимается равным 0,5 кг/м² [212].

С учетом коэффициента использования ОВ (K) соотношение (4.31) запишется:

$$m_0 \cdot K / S = \Phi_0. \quad (4.32)$$

С учетом того, что $P = m / \tau$ из выражения (4.32) получим:

$$P \cdot \tau_{\text{туш}} \cdot K / S = \Phi_0, \quad (4.33)$$

где $\tau_{\text{туш}}$ – время тушения. Из последнего соотношения выразим $\tau_{\text{туш}}$:

$$\tau_{\text{туш}} = \Phi_0 \cdot S / (P \cdot K). \quad (4.34)$$

С учётом вышесказанного выразим скорость тушения:

$$s = S / \tau_{\text{туш}} = P \cdot K / \Phi_0. \quad (4.35)$$

Таким образом выражением (4.35) скорость тушения выражена через характеристику подачи ОВ (P), коэффициент использования ОВ (K), и характеристику твердого горючего вещества (Φ_0). При таком подходе предполагается, что всё отличие в огнетушащих способностях заключается только в различных коэффициентах использования ОВ. Это предположение справедливо для огнетушащих средств доминирующим механизмом прекращения горения, которых является охлаждающее действие. Так как ГОС содержат в качестве основного компонента воду, то они будут иметь близкое к воде теоретическое значение охлаждающего действия. Для ГОС содержащих в своём составе эффективные ингибиторы горения огнетушащая способность будет выше, чем у водных растворов даже при одинаковых значениях коэффициентов использования.

На начальном этапе примем, что отсутствует повторное воспламенение. В этом случае тушение пожара будет достигнуто при обработке всей горячей поверхности минимально необходимым для прекращения горения количеством ОВ:

$$s \cdot \tau_{\text{туш}} = S = F(S_0, \tau). \quad (4.36)$$

Рассмотрим наиболее простой вариант – отсутствие распространения пожара, то есть площадь горячей поверхности при отсутствии пожаротушения постоянна:

$$\frac{dS}{d\tau} = 0 \quad \text{или} \quad S = S_0 = \text{const}. \quad (4.37)$$

Тогда:

$$s \cdot \tau_{\text{туш}} = S = S_0, \quad (4.38)$$

откуда

$$\tau_{\text{туш}} = \frac{S_0}{s} = \frac{\Phi_0 \cdot S_0}{K \cdot P}. \quad (4.39)$$

Выражение (4.39) по своей сути совпадает с эмпирическим соотношением (4.1).

В реальных условиях при тушении пожара значительная часть ОВ теряется за счёт различных факторов. Основными из них являются нерациональные действия пожарных расчетов, стекание жидких ОВ с вертикальных и наклонных поверхностей, отсутствие контакта капель жидкости с сильно нагретыми поверхностями (явление Лейденфроста). Величина коэффициента использования воды ($K_{\text{вода}}$) при тушении пожаров компактными струями лежит в диапазоне от 0,01 до 0,2 [12, 226]. Примем в качестве значения коэффициента использования воды при тушении пожаров компактными струями величину равную 0,2.

Для тонкораспыленной воды существенны потери за счет явления Лейденфроста. В последнем случае отсутствует единое мнение по значению коэффициента использования воды. В работе [127] было сопоставлено охлаждающее действие тонкораспыленной воды и гелеобразующих огнетушащих систем, определенных в одинаковых условиях. Так как теоретические значения охлаждающих действий воды и гелевых огнетушащих покрытий близки, можно заключить, что различие в их практически выявленном охлаждающем действии объясняется различными потерями ОВ. Из данных этих исследований можно заключить, что отношение коэффициентов использования гелеобразующих систем и тонкораспыленной воды составляет величины в интервале от 2 до 5. Примем наиболее оптимистическое значение для тонкораспыленной воды, то есть величину 2.

$$K_{\text{гель}} / K_{\text{вода}} = 2. \quad (4.40)$$

В этом случае можно рассчитать отношение времени тушения при использовании воды к времени тушения при использовании огнетушащих гелей при одинаковых расходах ОВ. Так как гель по охлаждающему действию мало отличается от воды (в нём ~90% воды), будем считать, что значение Φ_0 для воды и геля одинаково. При использовании воды в виде компактных струй получим:

$$\frac{\tau_{\text{туш}}(\text{вода})}{\tau_{\text{туш}}(\text{гель})} = \frac{\Phi_0 \cdot S_0}{K_{\text{вода}} \cdot P} \cdot \frac{K_{\text{гель}} \cdot P}{\Phi_0 \cdot S_0} = \frac{K_{\text{гель}}}{K_{\text{вода}}}. \quad (4.41)$$

Потери ОВ при тушении гелеобразующими составами минимальны, так как практически отсутствует стекание геля и незначительны потери за счет явления Лейденфроста. Если исключить из рассмотрения нерациональные действия пожарных расчетов, то можно принять что $K_{гель}$ близко к единице. В таком случае при применении компактных струй будем иметь:

$$\frac{\tau_{туш}(вода)}{\tau_{туш}(гель)} = \frac{K_{гель}}{K_{вода}} = \frac{1}{0,2} = 5. \quad (4.42)$$

В случае тонкораспыленных струй получим соотношение:

$$\frac{\tau_{туш}(вода)}{\tau_{туш}(гель)} = \frac{K_{гель}}{K_{вода.распыл}} = 2. \quad (4.43)$$

Из соотношений (4.42 и 4.43) вытекает, что при отсутствии распространения пожара время тушения ГОС во столько раз меньше, чем водой, во сколько раз коэффициент использования ГОС больше, чем воды.

Рассмотрим теперь случай, когда площадь пожара увеличивается линейно со временем. Этот случай достаточно часто реализуется в пожарной практике. Он имеет место при прямоугольной форме пожара [216-218]. Примем также, что скорость распространения пожара не зависит от операций по его тушению, а повторное воспламенение отсутствует.

$$\frac{dS}{d\tau} = a \text{ или } S = S_0 + a \cdot \tau. \quad (4.44)$$

Коэффициент a есть не что иное как скорость увеличения площади горения.

Условием тушения будет:

$$S_0 + a \cdot \tau_{туш} = s \cdot \tau_{туш}, \quad (4.45)$$

$$\tau_{туш} = \frac{S_0}{s - a} = \frac{S_0}{P \cdot K / \Phi_0 - a}. \quad (4.46)$$

Соотношение (4.46), по сути, совпадает с эмпирическим выражением (4.2). Из соотношения (4.46) можно заключить, что принципиальная возможность потушить пожар в таком случае реализуется при условии выполнения неравенства:

$$P \cdot K / \Phi_0 > a. \quad (4.47)$$

Смысл неравенства (4.47) – скорость тушения должна превосходить скорость распространения пожара.

Для сопоставления времени тушения водой и гелеобразующими составами примем значение расхода ОВ на средстве подачи равным типичному для ручных стволов значению 5 кг/с, площадь горения 100 м². В качестве горючего материала рассмотрим древесину, для которой, в случае использования воды, теоретическое значение $\Phi_0 = 0,5 \text{ кг/м}^2$. Примем, что разница в огнетушащей способности воды и ГОС обусловлена только коэффициентом использования. Тогда из выражения (5.30) получим:

$$\tau_{\text{туш}} = \frac{S_0}{10 \cdot K - a}. \quad (4.48)$$

В случае тушения компактной струёй ($K = 0,2$) можно потушить пожар, скорость распространения которого $a < 2 \text{ м}^2/\text{с}$. В случае тушения распыленными струями ($K = 0,5$) можно потушить пожар, скорость распространения которого $a < 5 \text{ м}^2/\text{с}$. В случае тушения гелеобразующей системой ($K \approx 1$) можно потушить пожар, скорость распространения которого $a < 10 \text{ м}^2/\text{с}$.

На рис. 4.3 приведена зависимость времени тушения компактной струёй, распыленной струёй и гелеобразующим составом от скорости распространения пожара. Как видно из приведенного графика преимущество гелеобразующих составов перед тушением водой возрастает с увеличением скорости распространения площади горения.

Для случая квадратичного закона роста площади пожара ($\frac{dS}{d\tau} = a + b \cdot \tau$ или $S = S_0 + a \cdot \tau + \frac{1}{2}b \cdot \tau^2$) в предположении, что скорость распространения пожара не зависит от скорости его тушения и отсутствует повторное воспламенение, условием тушения будет:

$$S_0 + a \cdot \tau_{\text{туш}} + \frac{1}{2}b \cdot (\tau_{\text{туш}})^2 = s \cdot \tau_{\text{туш}} \quad (4.49)$$

$$\tau_{\text{туш}} = \frac{s - a - \sqrt{(s - a)^2 - 2bS_0}}{b}. \quad \text{или}$$

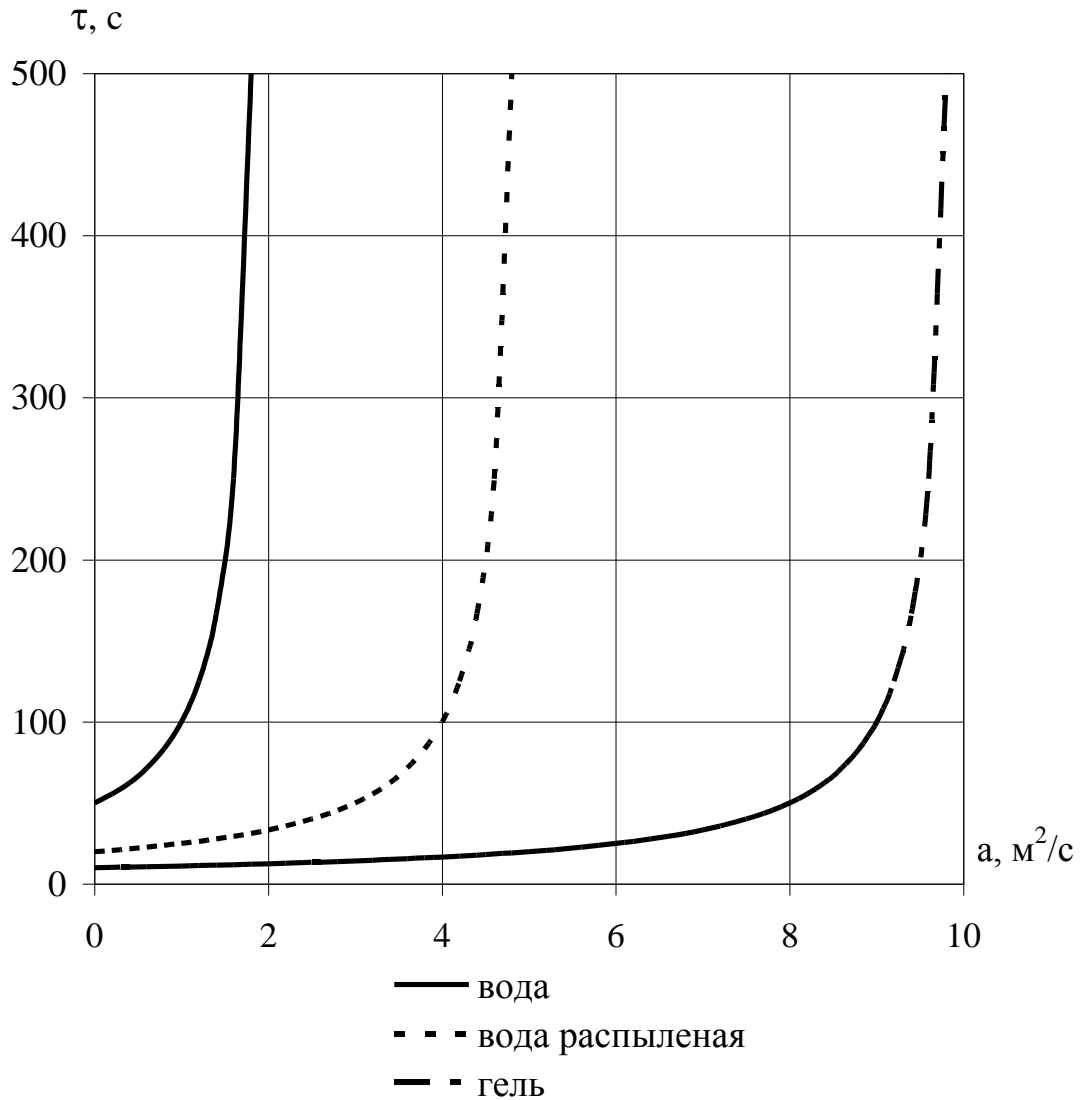


Рисунок 4.3. Зависимость времени тушения (τ) от скорости распространения пожара (a) компактной струей, тонкораспыленной струей и гелеобразующим составом от скорости распространения пожара

$$\tau_{\text{туш}} = \frac{\text{PK} / \Phi_0 - a - \sqrt{(\text{PK} / \Phi_0 - a)^2 - 2bS_0}}{b}. \quad (4.50)$$

Принципиальная возможность потушить пожар в таком случае реализуется при условии выполнения неравенств: $s > a$ и $(s-a)^2 > 2b \cdot S_0$. Совместное решение которых даёт $s > a + \sqrt{2bS_0}$ или $\frac{\text{PK}}{\Phi_0} > a + \sqrt{2bS_0}$.

Количественные соотношения времен тушения различными ОВ будут зависеть от параметров определяющих скорость распространения пожара (a и b). Они, в свою очередь, будут определяться начальной площадью пожара (S_0) и линейной скоростью распространения фронта пожара (v). Под

начальной площадью пожара будем понимать площадь пожара в момент начала этапа его ликвидации. Примем, что пожар к этому времени имеет форму круга радиусом – r и распространяется во всех направлениях с постоянной линейной скоростью – v . Площадь горения (S) связана с площадью пожара ($S_{\text{пож}}$) соотношением $S=S_{\text{пож}} \cdot k$, где k -коэффициент площади горения. Исходя из простейших геометрических представлений, можно показать, что $a=2\pi k r v$, $b=2\pi k v^2$ и $S_0=\pi k r^2$. Подстановка соответствующих коэффициентов в соотношение (5.34) даст:

$$\tau_{\text{туш}} = \frac{P \cdot K / \Phi_0 - 2\pi k r v - \sqrt{P \cdot K / \Phi_0} \cdot \sqrt{P \cdot K / \Phi_0 - 4\pi k r v}}{2k\pi v^2}. \quad (4.51)$$

Соответственно условие принципиальной возможности потушить пожар реализуется при условии выполнения неравенства: $P \cdot K / \Phi_0 \geq 4\pi k r v$.

Рассмотрим конкретные случаи тушения пожара. Примем следующие параметры пожара: $r=5$ м, $v=0,017$ м/с (1 м/мин), $k=5$. В таком случае, условием принципиальной возможности тушения пожара будет $P \cdot K / \Phi_0 \geq 5,34$ м²/с. Чтобы обеспечить принципиальную возможность тушения такого пожара надо обеспечить расход воды при подаче компактными струями ($K=0,2$) – 13,4 кг/м², распыленной воды ($K=0,5$) – 5,34 кг/м², при тушении гелем – 2,67 кг/м².

Соотношение (4.51) позволяет рассчитать время тушения пожара, площадь которого увеличивается со временем по квадратичной зависимости. Проведем соответствующие вычисления для зависимости времени ликвидации горения от начального радиуса пожара. Как и ранее, примем линейную скорость распространения периметра пожара равной $v=0,017$ м/с (1 м/мин), а коэффициент площади горения $k = 5$. Значение расхода ОВ на средстве подачи положим равным типичному для ручных стволов значению 5 кг/с, $\Phi_0 = 0,5$ кг/м², коэффициенты использования воды, распыленной воды и ГОС равными соответственно 0,2; 0,5 и 1,0. Как видно из рис. 4.4 ГОС имеет значительное преимущество как по отношению к воде, так и распыленной воде по времени тушения и по начальному радиусу пожара, который возможно потушить. И это преимущество возрастает с увеличением начальной площади пожара [231-232].

Важнейшим количественных показателей эффективности огнетушащего вещества (ОВ) является его показатель огнетушащей способности (Φ_0) [5]. При тушении твёрдых горючих материалов этот показатель определяется массой огнетушащего вещества, приходящегося на единицу площади модельного очага пожара достаточной для уверенного тушения в нём в условиях стандартного эксперимента:

$$\Phi_0 = \frac{m_0}{S}, \quad (4.52)$$

где m_0 – минимальная масса ОВ необходимая для тушения.

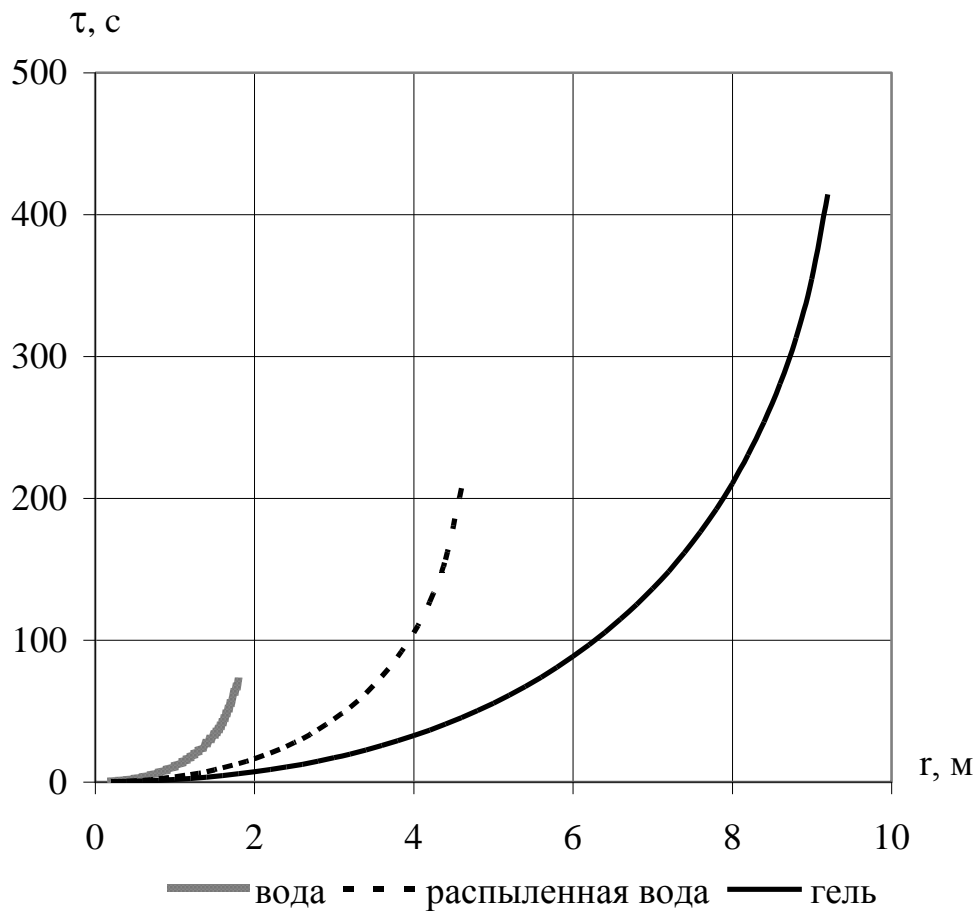


Рисунок 4.4. Зависимость времени тушения (τ) пожара круговой формы от начального радиуса (r) пожара при тушении водой, распыленной водой и ГОС

В данном случае, в отличие от раздела (5.3), не рассматривается влияние коэффициента использования ОВ. Значения Φ_0 определяются экспериментально из данных опытов по тушению модельных очагов пожара класса А. Они учитывают коэффициент использования ОВ, его особенности проникновения во внутренние области очага пожара, различия в охлаждающем, ингибирующем и разбавляющем действии.

Используя ранее принятые подходы, получим уравнение для скорости тушения на этапе ликвидации горения:

$$s = \frac{S}{\tau_{\text{туш}}} = \frac{P}{\Phi_0}. \quad (4.53)$$

Как и ранее, проведём первоначально рассмотрение процесса тушения в предположении об отсутствии повторного воспламенения. Тогда на основании соотношений (4.39, 4.46, 4.50) получим соотношения для определения времени тушения пожара:

для постоянной площади горения S_0

$$\tau_{\text{туш}} = \frac{S_0}{s} = \frac{\Phi_0 \cdot S_0}{P}, \quad (4.54)$$

для линейного закона роста площади пожара со временем

$$\tau_{\text{туш}} = \frac{S_0}{s - a} = \frac{S_0}{P / \Phi_0 - a}, \quad (4.55)$$

для квадратичного закона роста площади пожара со временем

$$\tau_{\text{туш}} = \frac{P / \Phi_0 - a - \sqrt{(P / \Phi_0 - a)^2 - 2bS_0}}{b}. \quad (4.56)$$

Проведём сопоставление времён тушения площади горения водой, ГОС $\text{CaCl}_2(15\%)+\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(5\%)$ (система 1) и ГОС $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(5\%)+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(22\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(12\%)$ (система 2). Соответствующие показатели огнетушащей способности для этих систем составляют: $\Phi_0(\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ кг/м}^2$, $\Phi_0(1) = 0,80 \text{ кг/м}^2$, $\Phi_0(2) = 0,28 \text{ кг/м}^2$. Тогда для постоянной площади горения получим:

$$\frac{\tau_{\text{туш}}(\text{H}_2\text{O})}{\tau_{\text{туш}}(1)} = \frac{\Phi_0(\text{H}_2\text{O})}{\Phi_0(1)} = \frac{1,23}{0,80} = 1,5, \quad (4.57)$$

$$\frac{\tau_{\text{туш}}(\text{H}_2\text{O})}{\tau_{\text{туш}}(2)} = \frac{\Phi_0(\text{H}_2\text{O})}{\Phi_0(2)} = \frac{1,23}{0,28} = 4,4. \quad (4.58)$$

Таким образом, можно заключить, что в случае постоянной площади горения время ликвидации горения ГОС $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(5\%)+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(22\%)+\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(12\%)$ в 4,4 раза меньше чем водой. Для ГОС $\text{CaCl}_2(15\%)+\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(5\%)$ преимущество во времени ликвидации горения составляет 1,5 раза.

Для линейного закона роста площади горения от времени:

$$\frac{\tau_{\text{туш}}(\text{H}_2\text{O})}{\tau_{\text{туш}}(i)} = \frac{P/\Phi_0(i) - a}{P/\Phi_0(\text{H}_2\text{O}) - a}, \quad (4.59)$$

где индекс (i) относится к ГОС.

Для квадратичного закона роста площади пожара со временем:

$$\frac{\tau_{\text{туш}}(\text{H}_2\text{O})}{\tau_{\text{туш}}(i)} = \frac{P/\Phi_0(\text{H}_2\text{O}) - 2\pi k r v - \sqrt{P/\Phi_0(\text{H}_2\text{O}) \cdot \sqrt{P/\Phi_0(\text{H}_2\text{O}) - 4\pi k r v}}}{P/\Phi_0(i) - 2\pi k r v - \sqrt{P/\Phi_0(i) \cdot \sqrt{P/\Phi_0(i) - 4\pi k r v}}}. \quad (4.60)$$

Как видно из соотношений (4.59) и (4.60), при росте площади горения отношение времён тушения водой и ГОС зависит от параметров описывающих рост площади горения от времени и расхода ОБ. Рассмотрим отдельно эти два случая.

Для линейного закона роста площади горения от времени принципиальная возможность потушить пожар в таком случае реализуется при условии выполнения неравенства: $P/\Phi_0 > a$. Смысл этого неравенства – скорость тушения должна превосходить скорость распространения площади горения. Сопоставление различных ОБ позволяет заключить, что с помощью ГОС $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(5\%)+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(22\%)+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(12\%)$, существует возможность потушить пожар скорость распространения горения которого в 4,4 раза больше, чем в случае применения воды. В случае ГОС $\text{CaCl}_2(15\%)+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(5\%)$ существует возможность потушить пожар, скорость распространения которого в 1,5 раза больше, чем в случае применения воды. Для сопоставления времени тушения водой и гелеобразующими составами примем значение расхода ОБ на средстве подачи равным типичному для ручных стволов значению 5 кг/с. Тогда из выражения (4.41) получим: для ГОС $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(5\%)+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(22\%)+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(12\%)$

$$\frac{\tau_{\text{туш}}(\text{H}_2\text{O})}{\tau_{\text{туш}}(i)} = \frac{17,9 \cdot 10^{-3} - a}{4,1 \cdot 10^{-3} - a}, \quad (4.61)$$

соответственно для ГОС $\text{CaCl}_2(15\%)+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(5\%)$

$$\frac{\tau_{\text{туш}}(\text{H}_2\text{O})}{\tau_{\text{туш}}(i)} = \frac{6,3 \cdot 10^{-3} - a}{4,1 \cdot 10^{-3} - a}, \quad (4.62)$$

На рис 4.5 представлены отношения времени тушения распыленной водой и двух ГОС рассчитанных из соотношений (4.61 и 4.62).

Из графиков приведённых на рис 4.5 видно, что с ростом скорости распространения пожара преимущество ГОС перед распыленной водой существенно возрастает. Кроме того, можно заключить, что ГОС $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(5\%)+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(22\%)+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(12\%)$ имеет преимущество перед ГОС $\text{CaCl}_2(15\%)+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(5\%)$.

Рассмотрим теперь случай круговой формы пожара, для которой имеет место квадратичный вид зависимости площади пожара от времени. Как видно из выражения (4.60), все параметры, характеризующие площадь горения (r , k) и скорость его распространения (v) представлены в виде произведения $(\pi \cdot r \cdot k \cdot v)$. Это позволяет рассмотреть нам зависимость отношения времён тушения водой и гелями как функцию произведения $\pi \cdot r \cdot k \cdot v$. Причем рассмотрение проведём только в области параметров пожара, для которых возможно тушение водой $(P/\Phi_0(\text{H}_2\text{O}) > 4 \cdot \pi \cdot r \cdot k \cdot v)$. Как и ранее примем расход ОБ равным 5 кг/с. Соответствующие зависимости представлены на рис. 4.6.

Из рис. 4.6 видно, что ГОС имеют преимущество во времени тушения по сравнению с распыленной водой, причём с ростом площади пожара и скорости его распространения это преимущество возрастает. Среди ГОС существенное преимущество имеет система $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(5\%)+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(22\%)+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(12\%)$. Для неё характерны в 3–4 раза меньшие времена тушения по сравнению с системой $\text{CaCl}_2(15\%)+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(5\%)$.

На тушение пожаров существенное влияние оказывает явление повторного воспламенения. Здесь, как и ранее, будем рассматривать повторное воспламенение от воздействия тепловых потоков от смежных и скрытых участков пожара, где ещё продолжается процесс горения. В ранее проведённом рассмотрении моделей тушения пожаров ГОС (Разделы 4.1 – 4.2) предполагалось отсутствие повторного воспламенения. В ряде случаев отсутствие повторного воспламенения обеспечивалось нанесением на поверхность ТГМ слоя геля такой толщины, которая обеспечивала длительное отсутствие повторного воспламенения. В других случаях предполагалось, что время тушения было меньше времени повторного воспламенения. Требование оптимизации затрат ОБ на тушение вызывает необходимость рассмотрения вопроса выбора наименьшего удельного расхода ГОС, которое обеспечит отсутствие повторного воспламенения [229].

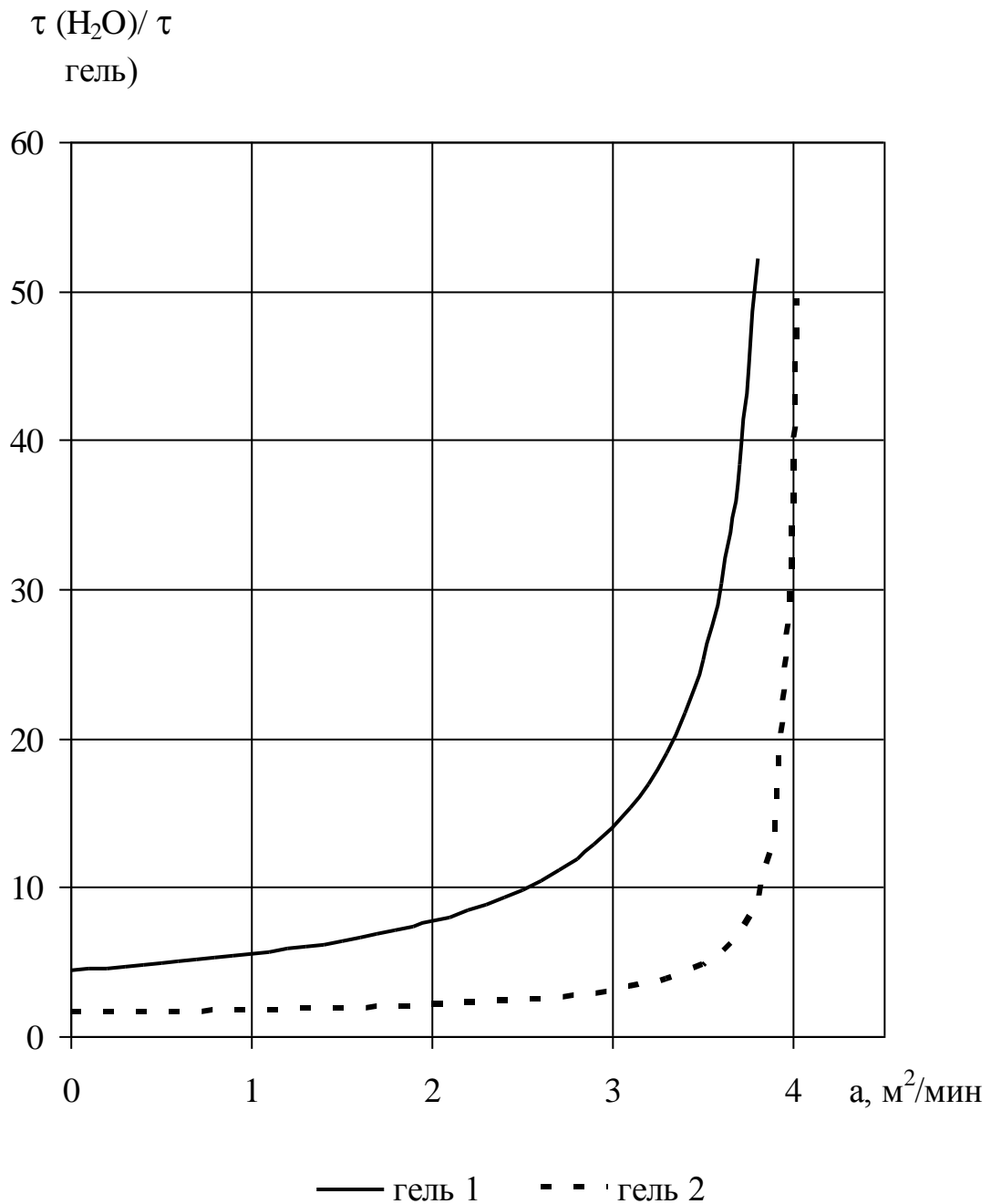


Рисунок 4.5. Зависимость отношений времени тушения водой и ГОС $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(5\%)+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(22\%)+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(12\%)$ (система 1) и ГОС $\text{CaCl}_2(15\%)+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(5\%)$ (система 2) от скорости роста пожара (а) для случая прямоугольной формы пожара

Ниже будет рассмотрено повторное воспламенение одного из наиболее распространенных ТГМ – древесины. Количественные результаты рассмотрения будут базироваться на экспериментальных данных представленных в подразделе 3.3.

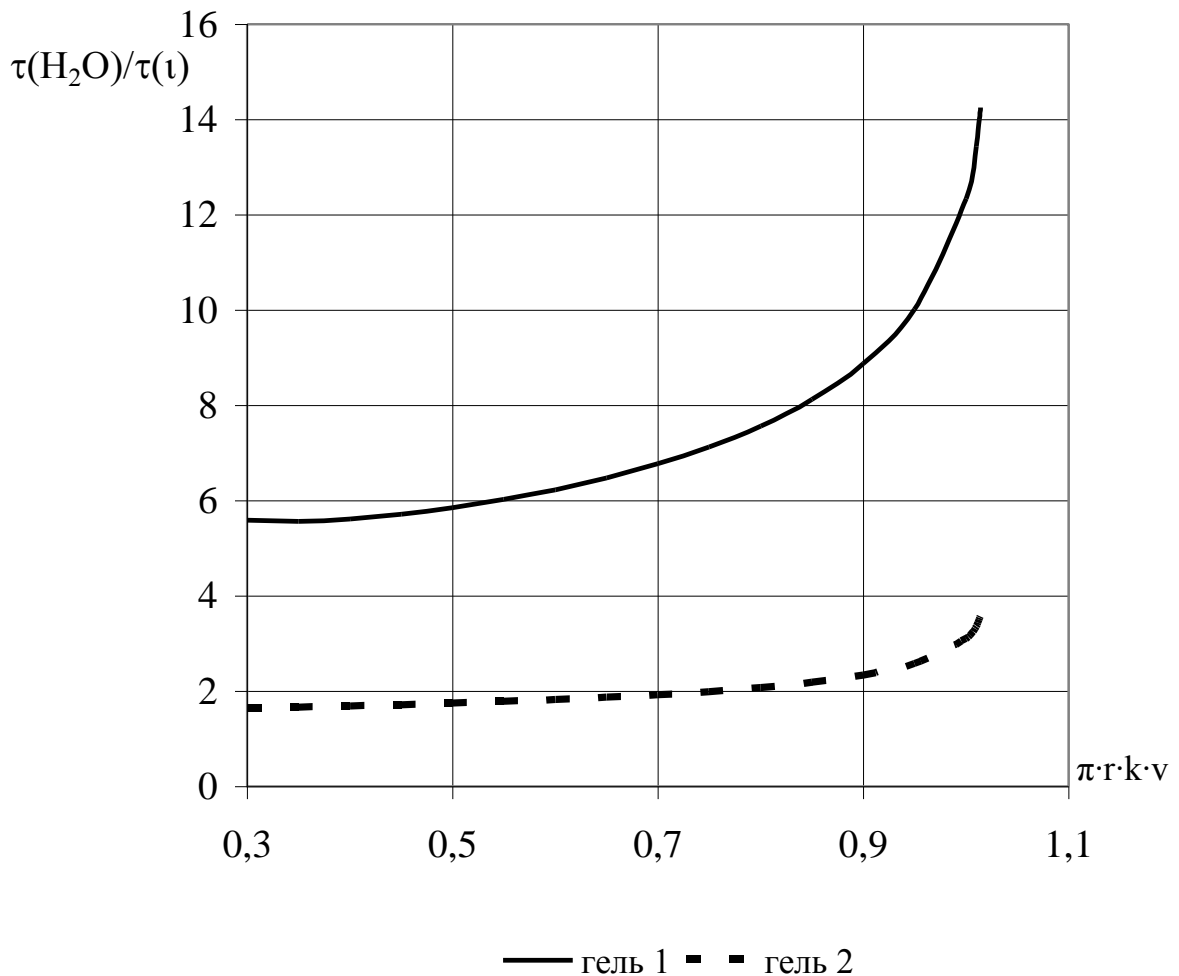


Рисунок 4.6. Зависимость отношений времени тушения водой и ГОС $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(5\%)+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(22\%)+\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(12\%)$ (система 1) и ГОС $\text{CaCl}_2(15\%)+\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(5\%)$ (система 2) от произведения $\pi \cdot r \cdot k \cdot v$ для случая круговой формы пожара

Первоначально рассмотрим случай тушения, когда пожарная нагрузка представляет собой большие открытые поверхности горения (заборы, стены, тонкие ограждения) и отсутствуют труднодоступные и скрытые поверхности. Такую пожарную обстановку воспроизводят лабораторные исследования тушения отдельных образцов древесины (брусков). При этом отсутствуют труднодоступные для попадания ОВ поверхности горения и не создаются условия накопления газообразных горючих продуктов термодеструкции вблизи поверхности горючего материала.

При тушении открытых поверхностей гелеобразующими системами затраты ОВ на тушение составляют $\sim 0,2 \text{ кг/м}^2$, а водой $\sim 0,3 \text{ кг/м}^2$. При таких малых удельных расходах ОВ на тушение оказывается и малыми времена повторного воспламенения. При удельных расходах ОВ на тушение до $0,4 \text{ кг/м}^2$ времена повторного воспламенения близки к времени подачи жидкостей на образец, что затрудняло фиксацию момента повторного

воспламенения. Для всех исследованных ОВ надежное определение времён повторного воспламенения было возможно начиная с удельного расхода не менее $1,0 \text{ кг/м}^2$. Поэтому далее будут рассматриваться минимальные удельные расходы ОВ на тушение начиная с этого значения. Для ГОС (2) верхней границей удельного расхода на тушение будет взята величина $3,0 \text{ кг/м}^2$, так как дальнейшее увеличение удельного расхода практически не ведёт к увеличению времени повторного воспламенения из-за обсыпания слоя ксерогеля. Верхней границей удельного расхода ГОС (1) так же было взято значение $3,0 \text{ кг/м}^2$, так как при больших значениях повторное воспламенение в эксперименте чётко не фиксировалось.

Рассмотрим случай постоянства площади горения ($S = S_0$). Успешное тушение может быть достигнуто при условии:

$$\tau_{\text{туш}} < \tau_{\text{п.в.}}, \quad (4.63)$$

где $\tau_{\text{туш}}$ – время тушения, $\tau_{\text{п.в.}}$ – время повторного воспламенения.

Согласно соотношению (4.38):

$$\tau_{\text{туш}} = \frac{S_0}{s} = \frac{\Phi \cdot S_0}{P}, \quad (4.64)$$

В отличие от соотношения (4.38), в выражении (4.64) вместо Φ_0 – минимального удельного расхода ОВ необходимого для тушения, стоит величина реального удельного расхода ОВ (Φ). Очевидно, что $\Phi > \Phi_0$.

Время повторного воспламенения для двух выбранных ГОС описываются полиномами второй степени вида:

$$\tau_{\text{п.в.}} = f\Phi^2 + d\Phi + c. \quad (4.65)$$

Соответствующие значения коэффициентов c , d и f для двух ГОС приведены ранее (соотношения 3.31 и 3.32).

На основании соотношений (5.63–5.65) условие отсутствия повторного воспламенения запишется:

$$\Phi \cdot S_0 / P < f\Phi^2 + d\Phi + c. \quad (4.66)$$

Оптимальным значением Φ будет его минимальное значение, обеспечивающее выполнение неравенства (4.66). На рис. 4.7 представлены графические решения неравенства (4.66) для двух ГОС. На нём приведены зависимости времени тушения (прямая (1) $S_0=600 \text{ м}^2$, прямая (2) $S_0=900 \text{ м}^2$, прямая (3) $S_0=1500 \text{ м}^2$) и времени повторного воспламенения для воды (4), ГОС (2) (5), ГОС (1) (6), от удельного расхода ОВ. Расход ОВ во всех случаях принят 5 кг/с . Для воды время повторного воспламенения практически не зависит от удельного расхода на тушение и для всех значений удельного расхода больших 1 кг/м^2 принята равной $2,5 \text{ мин}$. (Раздел 3.3). Как видно из приведенных зависимостей распыленной водой можно потушить только пожар с площадью горения до 600 м^2 . ГОС (2) можно потушить пожар

с площадью горения 900 м^2 , если обеспечить удельный расход ОВ более $1,7 \text{ кг/м}^2$. ГОС (1) позволяет потушить без возникновения повторного воспламенения пожар с площадью горения 1500 м^2 , если обеспечить удельный расход ОВ более $2,5 \text{ кг/м}^2$.

Ранее было установлено, что ГОС (1) обеспечивает отсутствие повторного воспламенения при любом времени воздействия пламени, если её удельный расход превышает $4,0 \text{ кг/м}^2$. Поэтому последняя ГОС может использоваться для тушения пожаров с любой площадью, в случае если пожарная нагрузка представляет собой большие открытые поверхности горения и отсутствуют скрытые поверхности.

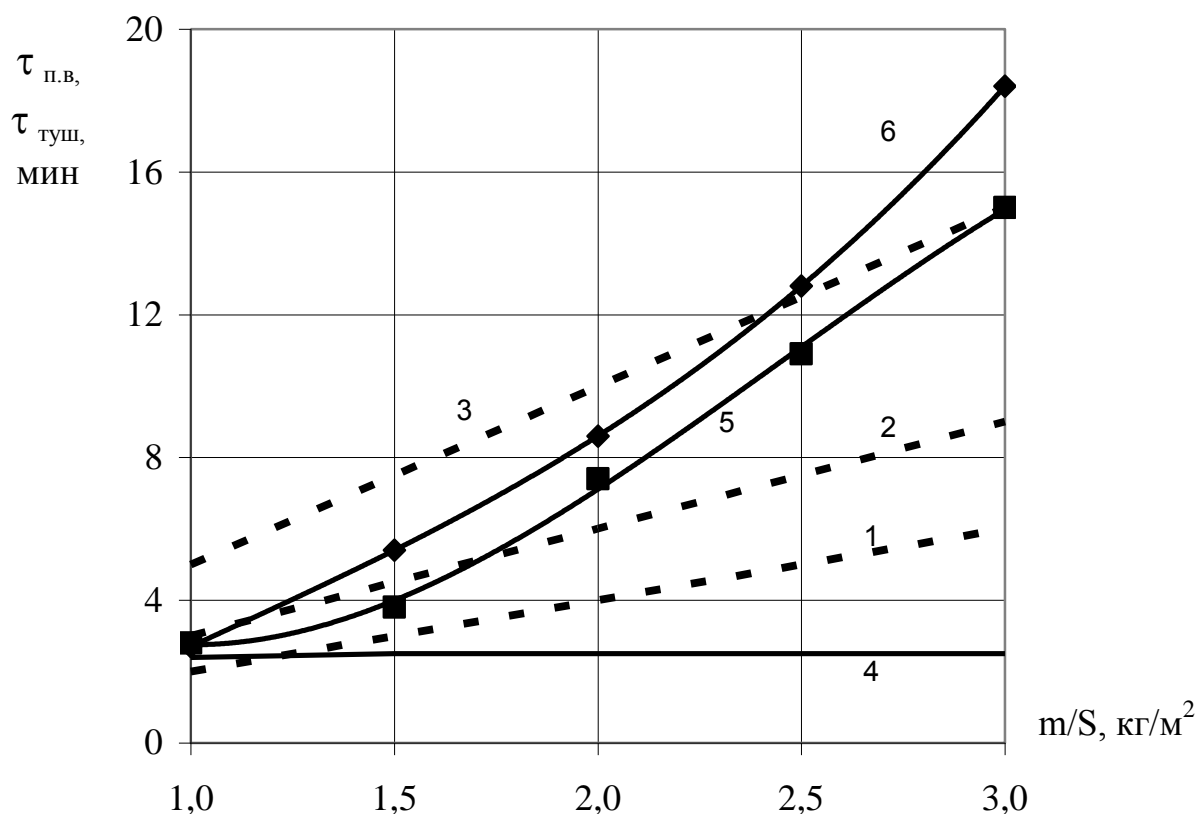


Рисунок 4.7. Зависимости времени тушения ($\tau_{\text{туш}}$) (прямая (1) $S_0=600 \text{ м}^2$, прямая (2) $S_0=900 \text{ м}^2$, прямая (3) $S_0=1500 \text{ м}^2$) и времени повторного воспламенения ($\tau_{\text{п.в.}}$) для воды (4), ГОС $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{ SiO}_2$ (5), ГОС $\text{CaCl}_2(42\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{ SiO}_2(28\%)$ (6), от от удельного расхода ОВ (m/S) (случай постоянной площади горения).

Теперь рассмотрим случаи, когда площадь горения увеличивается со временем. Для линейного закона роста площади горения со временем выражение (4.63) с учётом соотношений (4.55 и 4.65) трансформируется в неравенство:

$$\frac{S_0}{P/\Phi - a} < f \cdot \Phi^2 + d \cdot \Phi + f \cdot \Phi^2. \quad (4.67)$$

Для квадратичного закона роста площади пожара со временем с учётом соотношения (4.56) получим:

$$\frac{P/\Phi - a - \sqrt{(P/\Phi - a)^2 - 2bS_0}}{b} < f \cdot \Phi^2 + d \cdot \Phi + c. \quad (4.68)$$

В неравенствах (4.67) и (4.68) в отличие от выражений (4.55) и (4.56), вместо минимально необходимого удельного расхода ОВ на тушение (Φ_0) стоят значения реальных удельных расходов (Φ). Эта замена позволяет учесть время повторного воспламенения горючих материалов. Тушение с минимальным удельным расходом ОВ равным Φ_0 не обеспечивает больших времен повторного воспламенения. Потушенные таким количеством ОВ поверхности повторно воспламеняются в течение времени не превышающего 1 минуту. Увеличение удельного расхода выше значения Φ_0 увеличивает время повторного воспламенения. Одновременно увеличение удельного расхода и увеличивает время ликвидации горения.

Так как аналитическое решение неравенств (4.67) и (4.68) представляет значительные математические трудности, приведем их частные графические решения. На рис. 4.8 представлены зависимости времени тушения ($\tau_{\text{туш}}$) и времени повторного воспламенения для образцов древесины потушенных ГОС (2) (t п.в (1)) и ГОС (1) (t п.в (2)) от удельного расхода ОВ Φ для случая линейного роста площади пожара со временем ($S_0 = 300 \text{ м}^2$, $a = 1,7 \text{ м}^2/\text{с}$). Как видно из приведенных зависимостей, успешное тушение открытых поверхностей может быть достигнуто при обеспечении удельного расхода для ГОС (1) вплоть до $2,2 \text{ кг}/\text{м}^2$, а для ГОС (2) до $2,4 \text{ кг}/\text{м}^2$.

На рис. 4.9 приведены зависимости времени тушения и времени повторного воспламенения пожара с открытой поверхностью горения со следующими параметрами: $k=1,5$ $r=10,6 \text{ м}$, $v=0,01 \text{ м}/\text{с}$ (см. пояснения к формуле 5.35) от удельного расхода ОВ на тушение в случае квадратичной зависимости роста площади пожара от времени.

Как видно из зависимостей приведённых на рис 4.8 и 4.9, при тушении открытых поверхностей по времени повторного воспламенения небольшое преимущество проявляет ГОС (1).

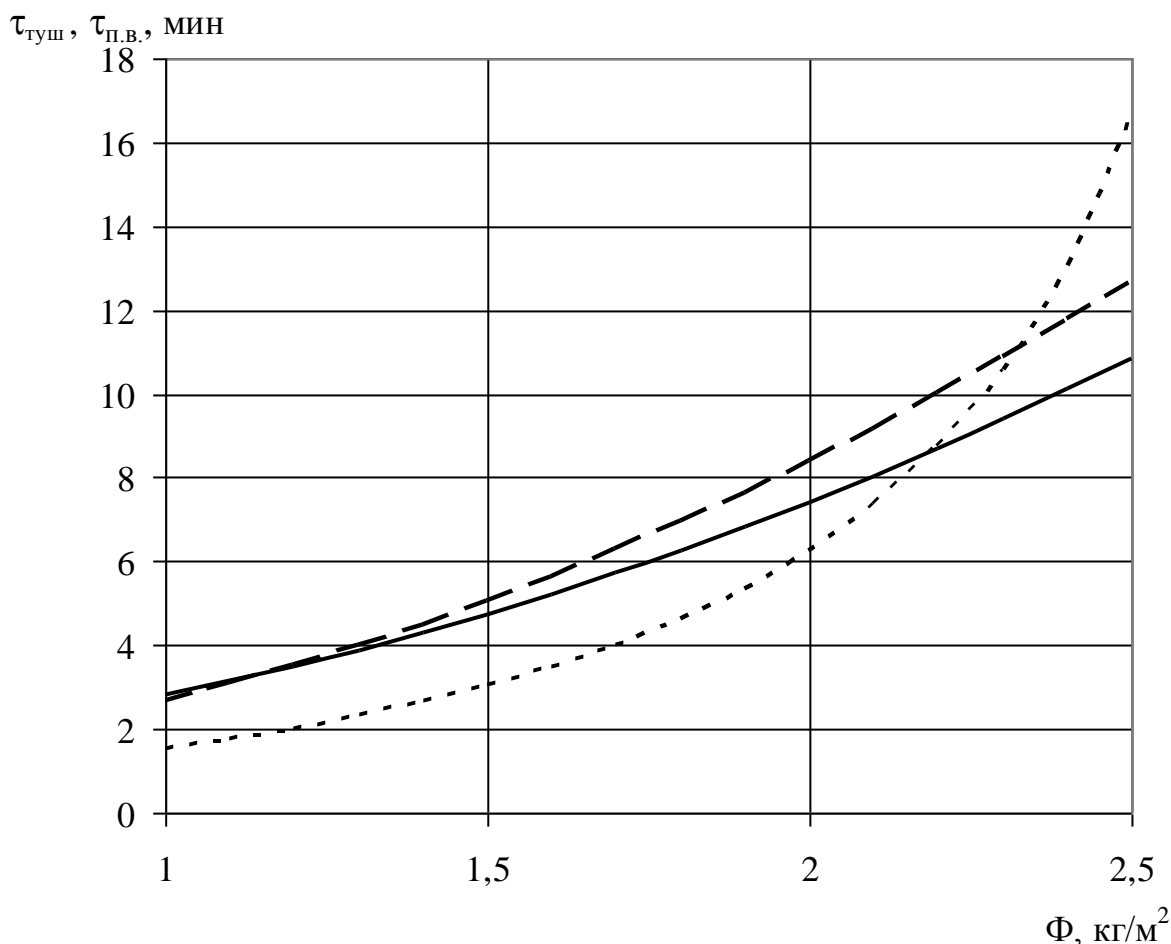


Рисунок. 4.8. Зависимости времени тушения ($\tau_{\text{туш}}$ -----) и времени повторного воспламенения для образцов древесины потушенных ГОС $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ ($\tau_{\text{п.в.}}$ (1) —) и $\text{CaCl}_2(42\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2(28\%)$ ($\tau_{\text{п.в.}}$ (2) — — —) от удельного расхода ОВ Φ (случай линейного роста площади пожара от времени).

Теперь рассмотрим случай тушения, когда пожарная нагрузка включает помимо открытых поверхностей и труднодоступные для ОВ поверхности горения. Такую пожарную обстановку воспроизводят лабораторные исследования тушения модельных очагов пожара, представляющие собой штабеля из большого количества брусков древесины. Результаты экспериментов по тушению модельных очагов пожара класса А существенно отличаются от результатов по тушению отдельных образцов древесины. В первую очередь это касается удельных расходов ОВ на тушение. Так на тушение 1 м² поверхности древесины в виде отдельного бруска затрачивается менее 0,3 кг/м² распыленной воды, тогда как при тушении штабеля соответствующие затраты составляют 1,23 кг/м². Для ГОС содержащих в своём составе дигидрофосфат аммония разница в затратах ОВ на тушение значительно меньше. На тушение отдельного образца древесины такими

огнетушащими системами затрачивается $\sim 0,2 \text{ кг/м}^2$ жидкости, а на тушение модельного очага около $0,3 \text{ кг/м}^2$.

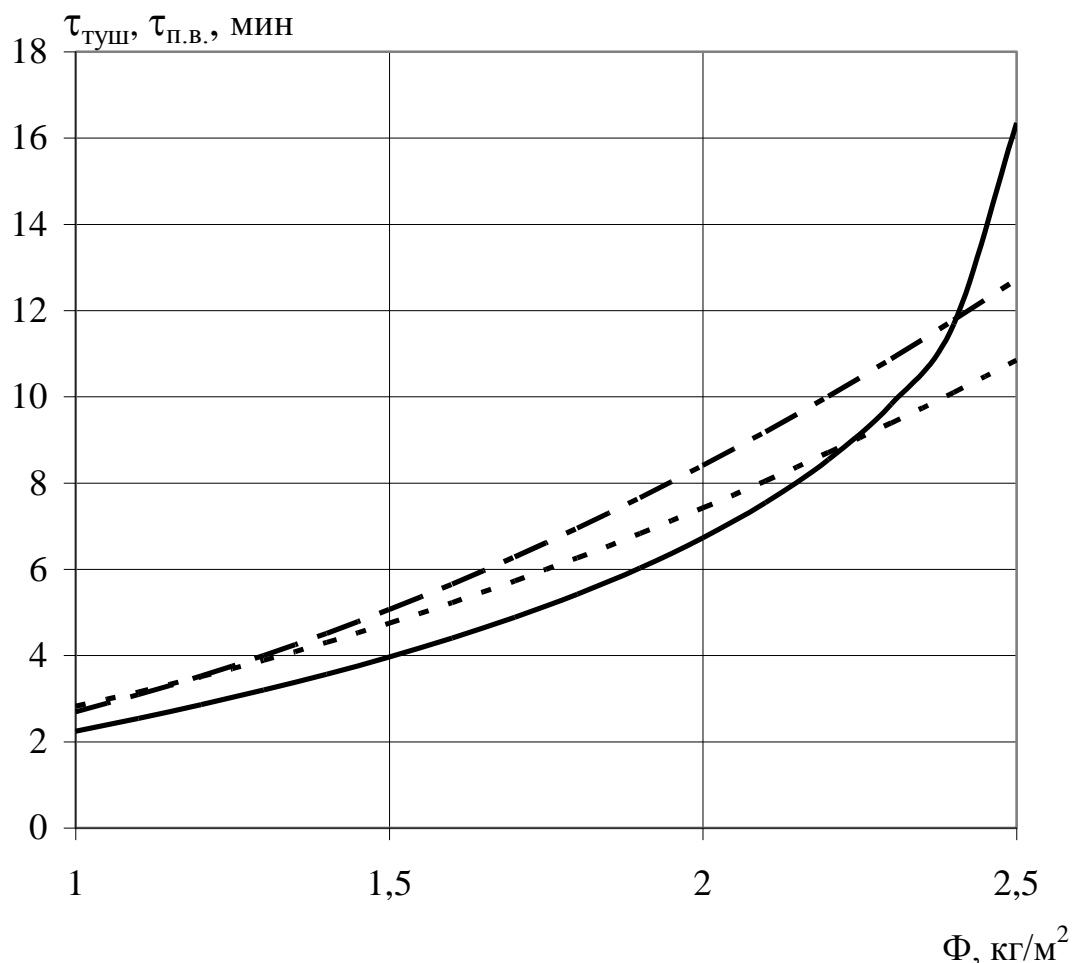


Рисунок 4.9. Зависимости времени тушения ($\tau_{\text{туш}}$ -----) и времени повторного воспламенения для образцов древесины потушенных ГОС $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{ SiO}_2$ ($\tau_{\text{п.в.}}(1)$ —) и ГОС $\text{CaCl}_2(42\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{ SiO}_2(28\%)$ ($\tau_{\text{п.в.}}(2)$ - - - -) от удельного расхода ОВ Φ (случай квадратичного закона роста площади).

Также существенно отличается и время повторного воспламенения потушенных отдельных брусков древесины и штабеля из брусков древесины. Для большинства огнетушащих систем времена повторного воспламенения модельных очагов значительно меньше, чем отдельных образцов древесины при условии равенства удельных расходов ОВ на тушение. Так при удельном расходе на тушение модельного очага ГОС (1) равным $1,22 \text{ кг/м}^2$ повторное воспламенение наступает менее чем через 2 минуты. В случае тушения отдельного образца древесины с таким же удельным расходом повторное воспламенение происходит через 4 минуты. Исключение составляют огнетушащие системы (ГОС или один компонент ГОС) содержащие в своём

составе большие количества $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. В случае таких огнетушащих систем при удельном расходе ОВ менее $0,5 \text{ кг/м}^2$ время повторного воспламенения превышает 2,5 минуты. В случае же удельного расхода $1,0 \text{ кг/м}^2$ повторное воспламенение не наступает 5 минут. При большем времени огневого воздействия на модельный очаг начинается слабое горение, которое при удалении источника пламени постепенно затухает.

Наименьшее время повторного воспламенения обеспечивает использование воды. При удельном расходе воды на тушение штабеля $2,0 \text{ кг/м}^2$ повторное воспламенение наступает через 2 минуты. Причём увеличение удельного расхода воды мало меняет время повторного воспламенения из-за стекания избытка воды.

Сопоставление времён повторного воспламенения штабелей из брусков древесины, потушенных ГОС $\text{CaCl}_2(42\%)+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7 \text{ SiO}_2(28\%)$ и $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) + \text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7 \text{ SiO}_2$ позволяет заключить, что вторая система имеет значительное преимущество по этому показателю по сравнению с первой. Эта ситуация противоположна ситуации которая имеет место при тушении отдельных образцов древесины.

Так как условия тушения большинства реальных пожаров подобны условиям тушения модельного очага пожара класса А, огнетушащие системы на базе дигидрофосфата аммония будут иметь преимущество перед другими ОВ. Для них можно принять, что при обеспечении удельных расходов равных $0,5 \text{ кг/м}^2$ и $1,0 \text{ кг/м}^2$ повторное воспламенение не наступит в течение 2,5 и 5 минут соответственно. При использовании для тушения пожара средства подачи ОВ с расходом 5 кг/с за эти времена можно надёжно ликвидировать горение на площади 1500 м^2 в обоих случаях. Так как площадь горения большинства пожаров меньше этой величины можно считать, что удельный расход ГОС на основе дигидрофосфата аммония может не превышать $1,0 \text{ кг/м}^2$.

В случае использования ГОС $\text{CaCl}_2(42\%)+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7 \text{ SiO}_2(28\%)$ при удельном расходе $0,5 \text{ кг/м}^2$ не удаётся даже потушить модельный очаг пожара. Для этой же ГОС при расходе $1,0 \text{ кг/м}^2$ тушение достигается, но время повторного воспламенения оказывается меньше 2 минут. Для этой ГОС время повторного воспламенения достигает 5 минут при удельном расходе $2,3 \text{ кг/м}^2$. При большем времени огневого воздействия на материал, потушенный ГОС $\text{CaCl}_2(42\%)+ \text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7 \text{ SiO}_2(28\%)$ так же как и в случае ГОС $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4+ \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) + \text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$ возникает слабое горение, которое при удалении источника пламени постепенно затухает.

В случае использования воды для тушения штабеля из брусков древесины только на тушение модельного очага надо обеспечить удельный расход воды $1,23 \text{ кг/м}^2$. При удельном расходе воды на тушение $1,93 \text{ кг/м}^2$ время повторного воспламенения не превышает 2 минут.

Таким образом, можно заключить, что при тушении реальных пожаров ГОС $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4+ \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) + \text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7 \text{ SiO}_2$ имеет значительные

преимущества перед ГОС $\text{CaCl}_2(42\%)+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(28\%)$. Обе отмеченные выше ГОС также имеют преимущество по времени тушения по сравнению с водой.

Данные, приведённые в таблицах 4.26 и 4.27, показывают, что в случае возникновения повторного воспламенения штабеля, на его ликвидацию уходит небольшое количество ОВ в случае применения ГОС. При огневом воздействии на вторично потушенные гелеобразующими системами штабеля, в третий раз воспламенение не возникает.

4.3. Учёт совместного влияния огнетушащих и огнезащитных свойств гелеобразующих средств на параметры пожаротушения

В зависимости от обстановки на пожаре применяется разная тактика его тушения. В большинстве случаев тушение проводится в два этапа: локализации пожара и его ликвидации. В ряде случаев основной задачей оперативно-спасательных подразделений ГС Украины ЧС является защита смежных с пожаром объектов. На разных этапах пожаротушения эффективность различных ОВ может существенно различаться. В случае защиты смежных с пожаром объектов наиболее эффективно применение огнетушащих средств проявляющих высокие оперативные огнезащитные свойства. При тушении крупных пожаров целесообразно использовать ОВ, которые затрудняют повторное воспламенение. При тушении пожаров в которых основные усилия затрачиваются на ликвидацию горения целесообразно применять ОВ с высокой огнетушащей способностью.

Из исследованных ГОС заметно выделяются две из них. Одна из них – $\text{CaCl}_2(42\%)+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(28\%)$ (ГОС(1)) показала высокие оперативные огнезащитные свойства (высокие времена воспламенения и повторного воспламенения). Вторая система – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(5\%)+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(22\%)+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(12\%)$ (ГОС(2)) имеет преимущество в огнетушащих свойствах, хотя уступает первой системе в оперативных огнезащитных свойствах при тушении открытых поверхностей. Одновременно при тушении очагов горения с большим количеством труднодоступных поверхностей последняя ГОС обеспечивает большие времена повторного воспламенения, чем система (1). Недостатком ГОС (2) является то, что увеличение слоя геля свыше 3 мм не приводит к заметному росту огнезащитных свойств. Это происходит из-за обсыпания и частичного отслаивания фрагментов ксерогелевого покрытия в результате огневого воздействия.

Рациональный выбор конкретной системы для пожаротушения будет определяться пожарной обстановкой и принятой тактикой тушения пожара. Очевидно, что в случае если основной задачей будет выбрана локализация очага горения, то целесообразно использовать ГОС (1) (Раздел 4.1). В случае, если основным этапом пожаротушения будет этап ликвидации горения оптимальным является применение ГОС (2) (Разделы 4.2). Так как в

большинстве случаев при тушении пожаров используются оба этапа пожаротушения, требуется выбор оптимальной огнетушащей системы в каждом конкретном случае с учётом их оперативных огнезащитных и огнетушащих свойств.

Рассмотрение процесса тушения пожаров проведём отдельно для случаев пожара постоянной площади и пожаров, площадь которых увеличивается по линейному и квадратичному законам. В настоящем анализе будем рассматривать только пожары, которые моделируются очагами горения представляющие собой штабеля из брусков древесины. Такие модельные очаги наиболее точно воспроизводят условия большинства реальных пожаров.

4.3.1. Учёт совместного влияния огнетушащих и оперативных огнезащитных свойств гелеобразующих средств на параметры пожаротушения для пожаров с постоянной площадью. Для пожаров с постоянной площадью используется только один этап тушения – этап ликвидации. Для таких пожаров, в случае отсутствия повторного воспламенения можно воспользоваться результатами, полученными в разделе 4.2. Повторное воспламенение отсутствует, если время тушения пожара очень мало (менее 0,5 мин) или, если удельные расходы на тушение заметно превышают показатель огнетушащей способности. Первый случай реализуется при малых площадях горения. Соответствующие расчёты (соотношение (4.54)) показывают, что за время не более 0,5 мин можно потушить пожары с открытыми площадями горения 122 м², 188 м² и 636 м² для воды, ГОС (1) и ГОС (2) соответственно. В случае реальных пожаров этого добиться обычно невозможно из-за того, что существуют труднодоступные и скрытые поверхности горения. Они будут источниками повторного воспламенения близко расположенных потушенных поверхностей.

Для того чтобы увеличить время повторного воспламенения необходимо увеличивать удельные расходы ОВ на тушение. Согласно данным представленных в разделе 4.2, для обеспечения отсутствия повторного воспламенения 2 минуты необходимо обеспечить удельный расход для воды – 2 кг/м², для ГОС (1) более 1,0 кг/м² и для ГОС (2) – 0,5 кг/м². При этом можно потушить пожары с открытыми площадями горения соответственно 300 м², 600 м² и 1200 м².

Рассчитаем времена тушения тремя рассматриваемыми ОВ (соотношение (4.54)) при принятом значении времени повторного воспламенения равном 2 минуты. Примем расход ОВ $P=5$ кг/с. Тогда для воды, ГОС (1) и ГОС (2) времена тушения (в минутах) составят $\tau_{\text{туш}}(1)=0,0067 \cdot S$, $\tau_{\text{туш}}(2)=0,0033 \cdot S$, $\tau_{\text{туш}}(3)=0,0017 \cdot S$ соответственно.

Выбранное время повторного воспламенения – 2 минуты недостаточно, чтобы произвести операции по тушению скрытых поверхностей (вскрытие и

разбор конструкций, пролив). Увеличить время повторного воспламенения при использовании воды практически невозможно из-за стекания избытка вода. Поэтому при использовании в качестве ОВ воды необходимы многократные обработки защищаемых поверхностей. Это увеличивает время тушения и расход воды на полную ликвидацию горения. Для оценки времени тушения водой примем, что для полной ликвидации горения требуется последовательная двукратная обработка защищаемых поверхностей. Двукратная обработка водой с удельным расходом $2,0 \text{ кг/м}^2$ обеспечит отсутствие воспламенения в течение 4-х минут. Кроме того, для полной ликвидации пожара необходимо проведение операций по тушению скрытых поверхностей. Время на тушение скрытых поверхностей в основном определяется не характеристиками ОВ, а операциями по обеспечению доступа к ним. Поэтому эта составляющая здесь рассматриваться не будет.

С учётом вышесказанного рассчитаем время тушения пожара с площадью 30 м^2 водой. Примем коэффициент площади горения $k=5$, расход ОВ $P=5 \text{ кг/с}$. Тогда время тушения составит $\tau_{\text{туш}} = 2 \cdot \Phi \cdot S_{\text{пож}} \cdot k / P = 2 \text{ мин}$. Это время будет разбито на два цикла обработки поверхностей горючих материалов по 1 минуте. После каждого цикла тушения можно 1 минуту отвести на тушение скрытых поверхностей. Если в течение двух минут удастся потушить скрытые поверхности, то пожар можно считать успешно ликвидированным. В случае если на тушение скрытых поверхностей нужно дополнительное время, необходимо продолжить циклы защиты потушенных поверхностей и тушения скрытых поверхностей.

В случае применения ГОС существует возможность увеличить время повторного воспламенения за счёт увеличения удельных расходов ОВ на тушение. Для обеспечения времени повторного воспламенения 5 минут необходимо обеспечить удельный расход для ГОС (1) до $2,3 \text{ кг/м}^2$ и для ГОС (2) до 1 кг/м^2 . Причём в обоих случаях при большем времени огневого воздействия возникает лишь слабое горение, которое постепенно затухает. Поэтому будем считать приведенные выше удельные расходы достаточными для обеспечения отсутствия повторного воспламенения.

Аналогично случаю с тушением водой рассчитаем время тушения пожара с площадью 30 м^2 двумя ГОС. Времена тушения для ГОС (1) и (2) соответственно составят 1,2 мин и 0,5 мин. Для произвольных площадей горения, при принятых выше параметрах пожара и тушения, легко получить выражения для расчёта времени тушения пожара постоянной площади:

$$\text{для воды} - \tau_{\text{туш}} = 0,013 \cdot S = 0,013 \cdot k \cdot S_{\text{пож}},$$

$$\text{для ГОС (1)} - \tau_{\text{туш}} = 0,0077 \cdot S = 0,0077 \cdot k \cdot S_{\text{пож}},$$

$$\text{для ГОС (2)} - \tau_{\text{туш}} = 0,0033 \cdot S = 0,0033 \cdot k \cdot S_{\text{пож}}.$$

Таким образом, при тушении пожаров постоянной площади ГОС (1) и (2) обеспечивают меньшие времена тушения, чем вода в 1,7 и 4 раза соответственно.

Приведённые времена относятся к тушению поверхностей доступных при прямой подаче ОВ. Для полной ликвидации пожара необходимо ещё провести операции по доступу к скрытым поверхностям и последующему их тушению. Эффективности рассмотренных ОВ при тушении поверхностей, к которым был обеспечен доступ сохраняются такими, как при тушении доступных поверхностей.

4.3.2. Учёт совместного влияния огнетушащих и оперативных огнезащитных свойств гелеобразующих средств на параметры пожаротушения для пожаров с линейным законом роста площади от времени. В случае если площадь пожара увеличивается со временем, обычно используется два этапа пожаротушения: локализация и ликвидация пожара. Хотя в ряде случаев возможно использование только одной стадии. Рассмотрение отдельно этапа локализации проведено выше (Раздел 4.1). Проведём рассмотрение этапа ликвидации пожаров прямоугольной формы, для которых характерен линейный закон роста площади пожара от времени. Отдельное рассмотрение этапа ликвидации пожара (Раздел 4.2) проведено без учёта возможности повторного воспламенения. Учёт повторного воспламенения проведём аналогично случаю пожаров с постоянной площадью горения (Раздел 4.3.1).

Для обеспечения надёжного отсутствия повторного воспламенения поверхностей обработанных ГОС необходимо обеспечить удельный расход для ГОС (1) до $2,3 \text{ кг/м}^2$ и для ГОС (2) до 1 кг/м^2 . В таком случае при расходе ОВ равном 300 кг/мин время ликвидации пожара для двух ГОС составит:

$\tau_{\text{ликв}} = \frac{S_0}{130 - a}$, (мин) и $\tau_{\text{ликв}} = \frac{S_0}{300 - a}$, (мин) соответственно. В случае

тушения водой при однократной обработке не удастся повысить время повторного воспламенения свыше 2 минут. Это требует проведения многократной обработки водой потушенных поверхностей. Примем, как и ранее, необходимость двукратной обработки водой. Тогда время тушения

водой будет составлять $\tau_{\text{ликв}} = 2 \cdot \frac{S_0}{150 - a}$. На рис. 4.10–4.12 приведены

графики зависимостей времени тушения для каждого из рассматриваемых ОВ от начальной площади пожара (S_0) и скорости его роста (a).

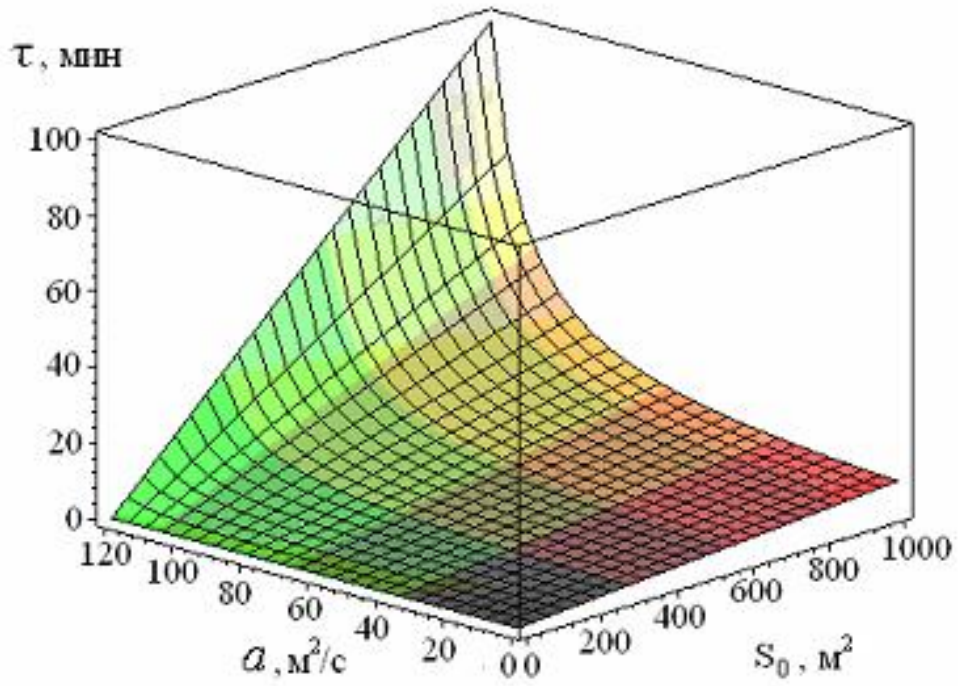


Рис. 4. 10. Зависимость времени тушения (τ) от начальной площади пожара (S_0) и скорости его роста (a) для ГОС(1).

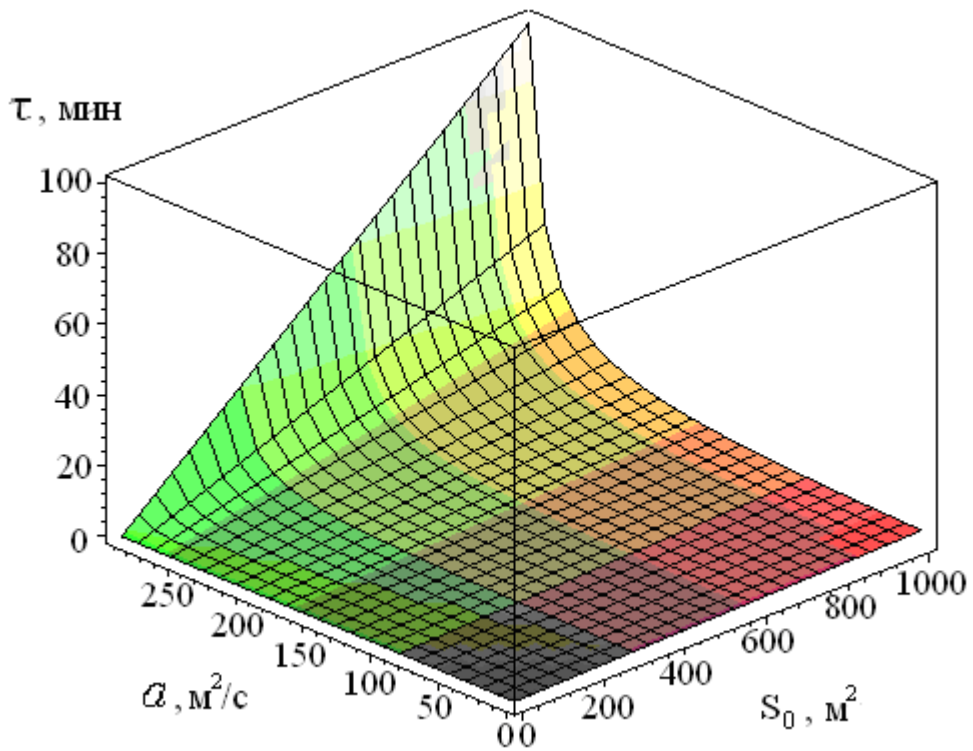


Рис. 4.11. Зависимость времени тушения (τ) от начальной площади пожара (S_0) и скорости его роста (a) для ГОС(2).

Анализ рисунков позволяет заключить, что эффективность ОВ возрастает в порядке вода – ГОС (1) – ГОС (2). Причем с ростом скорости распространения пожара преимущество во времени тушения ГОС перед водой возрастает.

Теперь рассмотрим процесс тушения пожара прямоугольной формы с использованием двух этапов: локализации и ликвидации пожара. Примем, что с начала этапа локализации площадь пожара не изменяется. После этапа локализации пожара площадь пожара перестает увеличиваться, поэтому примем условия тушения на этапе ликвидации пожара такие же, как и у пожара постоянной площади.

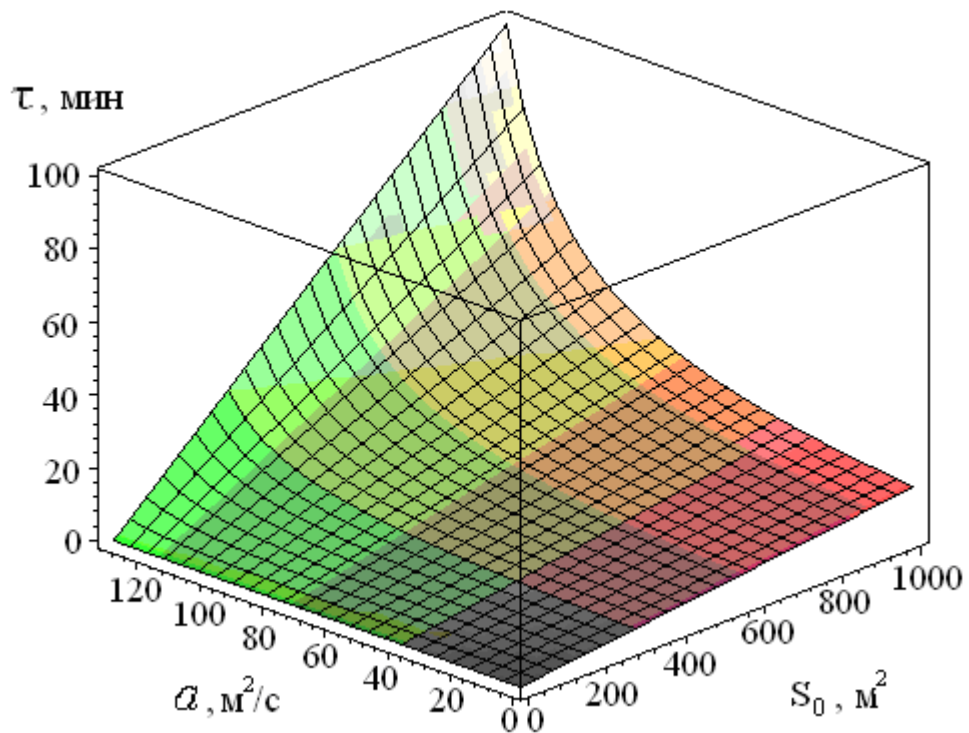


Рис. 4.12. Зависимость времени тушения (τ) от начальной площади пожара (S_0) и скорости его роста (a) для воды

Условия теплового воздействия на локализуемый участок примем такие же, как и в разделе 4.1 пояснения к уравнению 4.22). Для успешного тушения пожара необходимо, чтобы время огнезащитного действия ОВ ($\tau_{\text{восп}}$) было не меньше, чем сумма времени локализации и времени ликвидации пожара:

$$\tau_{\text{восп}} \geq \tau_{\text{лок}} + \tau_{\text{ликв}}. \quad (4.69)$$

Время огнезащитного действия (время воспламенения) связано с удельным расходом ОВ в этапе локализации уравнением вида $\tau_{\text{восп}} = c + d\Phi + f\Phi^2$ (в интервале значений Φ от 0,5 до 2,0 кг/м²). Времена этапов локализации

и ликвидации пожара кроме удельного расхода ОВ зависят от площади локализуемого участка и площади пожара, с которыми связаны соотношения (4.26) и (4.54). С учётом последних соотношений неравенство (4.69) преобразуется в соотношение:

$$f\Phi^2 + d\Phi + c \geq \frac{S_{\text{лок}} \cdot k \cdot \Phi}{P} + \frac{\Phi_{\text{ликв}} \cdot S_{\text{пож}} \cdot k}{P}. \quad (4.70)$$

Решение этого неравенства позволяет определить минимальное значение удельного расхода на этапе локализации (Φ). С учетом того что для системы (1) обоснован выбор $\Phi_{\text{ликв}}=2,3 \text{ кг/м}^2$, а для системы (2) $\Phi_{\text{ликв}}=1,0 \text{ кг/м}^2$ соотношение (5.52) преобразуется в отдельные неравенства для каждой из рассматриваемых ГОС:

для ГОС (1)

$$f\Phi^2 + d\Phi + c \geq \frac{S_{\text{лок}} \cdot k \cdot \Phi}{P} + \frac{2,3 \cdot S_{\text{пож}} \cdot k}{P}. \quad (4.71)$$

для ГОС (2)

$$f\Phi^2 + d\Phi + c \geq \frac{S_{\text{лок}} \cdot k \cdot \Phi}{P} + \frac{1,0 \cdot S_{\text{пож}} \cdot k}{P}. \quad (4.72)$$

Соответствующие решения для двух ГОС приведены ниже:

$$\Phi(1) = \frac{\left(\frac{S_{\text{лок}} k}{P} - d\right) + \sqrt{\left(\frac{S_{\text{лок}} k}{P} - d\right)^2 - 4f\left(c - \frac{2,3 S_{\text{пож}} k}{P}\right)}}{2f}, \quad (4.73)$$

$$\Phi(2) = \frac{\left(\frac{S_{\text{лок}} k}{P} - d\right) + \sqrt{\left(\frac{S_{\text{лок}} k}{P} - d\right)^2 - 4f\left(c - \frac{S_{\text{пож}} k}{P}\right)}}{2f}, \quad (4.74)$$

Рассчитанные значения Φ используется для расчёта времени на тушение пожара:

$$\tau_{\text{туш}} = \tau_{\text{лок}} + \tau_{\text{ликв}} = \frac{S_{\text{лок}} \cdot k \cdot \Phi}{P} + \frac{\Phi_{\text{ликв}} \cdot S_{\text{пож}} \cdot k}{P}. \quad (4.75)$$

Для оценки времени тушения по соотношению (4.75) необходимо определить площадь, подлежащую огнезащите в процессе локализации пожара ($S_{\text{лок}}$) и площадь пожара ($S_{\text{пож}}$). Площадь, подлежащая огнезащите, будет определяться периметром пожара (p) и глубиной огнезащиты (h): $S_{\text{лок}} = p \cdot h$. Глубина огнезащитной зоны должна обеспечить отсутствие воспламенения за её границами за счёт снижения интенсивности теплового

потока до уровня ниже критического значения для всех горючих материалов находящихся там. Внутри огнезащищаемой зоны отсутствие воспламенения обеспечивается огнезащитным действием ОВ. Примем в качестве горючего материала в обеих рассматриваемых зонах сухую древесину.

Рассмотрим пожар прямоугольной формы, в котором распространение горения возможно только в одном направлении перпендикулярно фронту пожара. Если принять условия теплового воздействия такие же, как и в Разделе 4.1 а участок периметра пожара напротив которого производится огнезащита 10 м, то необходимая глубина огнезащитной зоны составит 7,5 м. Площадь подлежащая огнезащите на этапе локализации составит 75 м². Примем, что площадь пожара равна 100 м², коэффициент площади горения равным 5 и расход ОВ 5 кг/с.

Сначала рассчитаем время, затрачиваемое на этап ликвидации пожара. Для систем (1) и (2) они будут равны:

$$\tau_{\text{ликв}}(1) = \frac{\Phi_{\text{ликв}}(1) \cdot S_{\text{пож}} \cdot k}{P} = \frac{2,3 \cdot 100 \cdot 5}{5 \cdot 60} = 3,8 \text{ мин.} \quad (4.76)$$

$$\tau_{\text{ликв}}(2) = \frac{\Phi_{\text{ликв}}(2) \cdot S_{\text{пож}} \cdot k}{P} = \frac{1 \cdot 100 \cdot 5}{5 \cdot 60} = 1,7 \text{ мин.} \quad (4.77)$$

Для расчёта времени локализации пожара требуется определить минимальный удельный расход ОВ, который обеспечит отсутствие воспламенения в защищаемой зоне. Из соотношений 4.73 и 4.74 получим: $\Phi_{\text{лок}}(1) = 1,18 \text{ кг/м}^2$ и $\Phi_{\text{лок}}(2) = 1,03 \text{ кг/м}^2$. Соответствующие времена локализации составят:

$$\tau_{\text{лок}}(1) = \frac{S_{\text{лок}} \cdot k \cdot \Phi(1)}{P} = \frac{75 \cdot 5 \cdot 1,18}{5 \cdot 60} = 1,48 \text{ мин.} \quad (4.78)$$

$$\tau_{\text{лок}}(2) = \frac{S_{\text{лок}} \cdot k \cdot \Phi(2)}{P} = \frac{75 \cdot 5 \cdot 1,03}{5 \cdot 60} = 1,29 \text{ мин.} \quad (4.79)$$

Общее время тушения пожаров двумя ГОС составит $\tau_{\text{туш}}(1) = 5,28$ мин и $\tau_{\text{туш}}(2) = 2,99$ мин. В случае использования воды при принятых выше параметрах пожара и его тушения не удастся даже локализовать такой пожар ($\tau_{\text{восп}}(\text{H}_2\text{O}) < 1$ мин). Как видно, при принятых выше условиях, ГОС(2) заметно превосходит (в 1,77 раза) ГОС (1) по времени тушения пожара.

Рассмотрим теперь пожар больших размеров. Пусть периметр пожара равен 20 м, а площадь пожара 200 м². В таком случае глубина огнезащищаемой зоны составит 10 м. Времена стадии ликвидации пожара составят: $\tau_{\text{ликв}}(1) = 7,7$ мин, $\tau_{\text{ликв}}(2) = 3,3$ мин. Для расчёта удельного расхода ОВ, который обеспечит отсутствие воспламенения в защищаемой зоне

воспользуемся соотношениями (4.73) и (4.74) – $\Phi_{\text{лок}}(1)=1,83 \text{ кг/м}^2$, $\Phi_{\text{лок}}(2)=1,96 \text{ кг/м}^2$. Вре́мена локализации для двух ГОС составят $\tau_{\text{лок}}(1)=6,1 \text{ мин}$, $\tau_{\text{лок}}(2)=6,5 \text{ мин}$. Общие времена тушения соответственно будут равняться $\tau_{\text{туш}}(1)=13,8 \text{ мин}$ и $\tau_{\text{туш}}(2)=9,8 \text{ мин}$. То есть преимущество ГОС (2) во времени тушения сохраняется. При дальнейшем увеличении площади и периметра пожара воспользоваться подобным подходом невозможно, так как соответствующие зависимости $\tau_{\text{восп}} = c + d\Phi + f\Phi^2$ не справедливы при значениях $\Phi > 2 \text{ кг/м}^2$.

Сопоставление вре́мен тушения пожаров прямоугольной формы без этапа локализации пожара и с её применением показывает, что использование этапа локализации целесообразно, когда скорость увеличения площади пожара со временем близка к скорости тушения. В случае если скорость тушения значительно превышает скорость увеличения площади горения, целесообразно применять прямое тушение пожара, без этапа локализации пожара. В случае если скорость тушения меньше скорости увеличения площади пожара тушение без этапа локализации становится невозможным.

4.3.3. Учёт совместного влияния огнетушащих и оперативных огнезащитных свойств гелеобразующих средств на параметры пожаротушения для пожаров с квадратичным законом роста площади от времени. В случае если пожарная нагрузка распределена равномерно, отсутствуют существенные внешние воздействия (ветер, неравномерности рельефа) и нет препятствий для свободного распространения пламени, пожар приобретает круговую форму. Для такого пожара характерен квадратичный закон роста площади от времени. В отличие от пожаров прямоугольной формы скорость роста площади такого пожара возрастает со временем. Поэтому условия принципиальной возможности потушить такой пожар более жёсткие (пояснения к соотношению (4.35)). Другой особенностью пожаров круговой формы является большая площадь, подлежащая защите в период локализации. Это в свою очередь увеличивает общее время тушения пожара.

Рассчитаем время тушения пожара круговой формы с радиусом $r = 2,0 \text{ м}$ без этапа локализации (по соотношению (4.51)). Расчёт проведём без учёта возможности повторного воспламенения для значения коэффициента площади горения равного 5 и интенсивности подачи ОВ 5 кг/с. Для скорости распространения горения 5 м/мин такой пожар можно потушить только ГОС (2). Время ликвидации горения составит всего 6 с. Однако, при увеличении площади пожара время тушения быстро возрастает. Так для радиуса кругового пожара равного 3 м время тушения составит 23 с. Для радиуса пожара большего 3,5 м потушить такой пожар становится невозможно, так как скорость увеличения площади горения становится больше, чем скорость тушения.

При умеренных скоростях распространения кромки пожара (~1 м/мин) становится возможным потушить пожары с большими радиусами. Так ГОС (2) можно потушить пожар радиусом до 17 м, а ГОС (1) радиусом до 6 м, а

водой до 3,9 м. Максимально возможные радиусы круговых пожаров, которые возможно потушить без стадии локализации назовём критическими радиусами пожара ($r_{кр}$).

Рассчитаем времена тушения пожаров с радиусом равным половине критического для трёх рассматриваемых ОВ при скорости распространения кромки пожара 1 м/мин. Для ГОС (2) время тушения составит 1,4 мин, для ГОС $CaCl_2(1)$ – 0,5 мин и для воды – 0,3 мин. На основании полученных результатов можно заключить, что при умеренных скоростях распространения кругового пожара и его радиусе не больше половины критического радиуса времена тушения без стадии локализации не превышают 1,5 минуты. И такой пожар можно успешно потушить без применения стадии локализации. Дальнейшее увеличение площади кругового пожара приводит к быстрому росту времени тушения (рис. 5.4). Это в своё время приводит к необходимости учёта возможности повторного воспламенения. Для предотвращения повторного воспламенения приходится увеличивать удельные расходы ОВ на тушение. Эти факторы приводят к тому, что такие пожары невозможно потушить без этапа локализации.

Особенностью пожаров круговой формы является большой периметр пожара и соответственно большая площадь, подлежащая огнезащите. Для обеспечения отсутствия повторного воспламенения при использовании ГОС (1) необходимо обеспечить удельный расход $2,3 \text{ кг/м}^2$, а в случае ГОС (2) $1,0 \text{ кг/м}^2$. Минимальные расходы ОВ на этапе локализации можно определить так как это сделано в разделе 5.6.2.

Рассмотрим круговой пожар с площадью 50 м^2 . Примем глубину огнезащитной полосы 5 м. Остальные условия горения и тушения примем такие же, как и для пожаров прямоугольной формы. Расчёты аналогичные расчётам для пожаров прямоугольной формы показывают, что удельные расходы ОВ на стадии локализации составят $\Phi_{лок}(1)=1,27 \text{ кг/м}^2$ и $\Phi_{лок}(2)=1,52 \text{ кг/м}^2$. Соответствующие времена локализации, ликвидации и общие времена тушения пожара составят: $\tau_{лок}(1)=4,3$ мин, $\tau_{лок}(2)=5,2$ мин, $\tau_{ликв}(1)=1,9$ мин, $\tau_{ликв}(2)=0,8$ мин, $\tau_{туш}(1)=6,2$ мин и $\tau_{туш}(2)=6,0$ мин. Отсюда можно сделать вывод, что для пожаров с большими площадями, подлежащими огнезащите в фазе локализации, времена тушения пожаров двумя ГОС становятся близкими.

Расчёты показывают, что для пожаров с площадью более 100 м^2 при использовании обеих ГОС необходимо обеспечить для огнезащиты удельный расход ОВ более 2 кг/м^2 . Это выходит за рамки применимости такого расчёта. В разделе 4.1 показано, что ГОС (1) при удельном расходе $3,5 \text{ кг/м}^2$ обеспечивает долговременное огнезащитное действие. Рассчитаем время тушения кругового пожара площадью 100 м^2 при глубине огнезащитной зоны 5 м и коэффициенте площади горения – 5 и расходе ОВ 300 кг/мин. Площадь подлежащая локализации в таком случае составит 255 м^2 , а время локализации при удельном расходе $3,5 \text{ кг/м}^2$ будет составлять 12,8 минут. Время на этап ликвидации пожара без повторного воспламенения

($\Phi=2,3 \text{ кг/м}^2$) 3,8 мин. Общее время тушения такого пожара составит 16,6 минуты.

Рассчитаем максимальную площадь кругового пожара, которую можно локализовать ГОС (2). Эта ГОС обеспечивает максимальное время огнезащитного действия при удельном расходе 5 кг/м^2 равное 11 мин. То есть для успешного проведения локализации пожара, время на этот этап не должно превышать 11 минут. $S_{\text{лок}}(\text{макс}) = \tau \cdot P / (\Phi \cdot k) = 11 \cdot 300 / (5 \cdot 5) = 132 \text{ м}^2$. То есть ГОС(2) значительно уступает ГОС(1) в случае использования её на этапе локализации.

РАЗДЕЛ 5

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ГОС ДЛЯ ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ

Важнейшей составляющей для успешного внедрения результатов научных исследований в практику является составление точных инструкций по применению новых технических средств и материалов. Также для успешного внедрения новых разработок необходимо знание эксплуатационных свойств веществ, материалов и используемых технических средств. Большое значение имеет учёт влияния, используемых веществ и продуктов которые образуются при их использовании на человека и окружающую среду. Один из важнейших факторов при внедрении новых технологий является экономический фактор.

5.1. Токсикологические, экологические и эксплуатационные характеристики компонентов ГОС и гелеобразных слоёв

При использовании огнетушащих веществ необходимо обеспечить такие условия, которые позволяют обеспечить содержание их в окружающей среде ниже установленных значений ПДК. Для целей пожаротушения целесообразно использовать вещества не ниже 3 и 4 классов опасности. Другим важным моментом является обеспечение отсутствия опасных продуктов, которые могут образоваться в условия хранения или применения ОВ.

Для целей пожаротушения и оперативной огнезащиты предложено использовать две ГОС. Обе системы в качестве гелеобразователя используют водный раствор полисиликата натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, жидкое стекло), который относится к III классу опасности. Жидкое стекло используется в качестве вяжущего, ингибитора коррозии сплавов железа, как основной компонент силикатного клея, сырья для получения других силикатов и силикагеля. Физико-химические свойства производимого жидкого стекла устанавливаются в зависимости от области применения. Наиболее распространённым видом жидкого стекла является концентрат, использующийся в строительстве. Требования к такому концентрату приведены в соответствующем ГОСТе [230]. Исходный раствор имеет щелочную реакцию среды ($\text{pH} \geq 12$). Он может вызывать раздражение кожных покровов. Также опасно вдыхание аэрозолей этого вещества и попадание их в глаза. Это вызывает необходимость использовать защитную одежду, респираторы, очки или маски для защиты глаз. Исследования показали отсутствие существенной коррозии сталей и сплавов алюминия, использующихся в производстве пожарной техники при действии растворов

жидкого стекла (Раздел 3). Растворы жидкого стекла также не вызывают существенных повреждений материалов используемых для производства пожарных рукавов.

Концентрированные растворы жидкого стекла имеют гарантийный срок хранения 12 месяцев. Для целей пожаротушения, без существенного ухудшения огнетушащих и огнезащитных характеристик, можно использовать исходный раствор жидкого стекла со сроком хранения до двух лет. Разбавленные растворы этого вещества сохраняют свои эксплуатационные свойства меньшее время (Табл. 5.1). Особое влияние на время сохранения работоспособности растворов жидкого стекла имеет недопущение контакта с атмосферным воздухом. Это объясняется постепенной полимеризацией таких растворов в результате взаимодействия с содержащимся в воздухе углекислым газом.

Таблица. 5.1

Зависимости времени сохранения эксплуатационных свойств водных растворов полисиликата натрия (τ) от их концентрации (ω), при использовании для целей пожаротушения.

ω , масс.%	4	5	10	20
τ , суток	60	200	280	450

Поэтому заблаговременно готовить растворы из исходного концентрата необходимо с учётом их устойчивости. Рабочие растворы жидкого стекла готовятся из исходного концентрата путем его разбавления водой. Для разбавления можно использовать водопроводную, речную и техническую воду. В последнем случае содержание солей двух и трёхвалентных металлов в ней не должно превышать 0,3%. Раствор полисиликата натрия готовится объёмным методом – к заданному объёму воды приливается необходимый объём жидкого стекла. Ниже приведены объёмы жидкостей необходимых для приготовления 1 м³ рабочих растворов жидкого стекла для двух ГОС (Табл. 5.2). Принято, что содержание Na₂O·nSiO₂ в исходном растворе составляет 36%, а плотность этого раствора 1350 кг/м³.

Таблица. 5.2

Объёмы жидкого стекла и воды необходимые для приготовления рабочих растворов ГОС

ГОС	V (Na ₂ O·nSiO ₂) м ³	V (H ₂ O) м ³
ГОС(1)	0,713	0,287
ГОС(2)	0,265	0,735

В связи с высокой вязкостью исходного раствора жидкого стекла необходимо перемешивание раствора, которое можно осуществлять любым методом в течение двух минут.

В качестве катализаторов гелеобразования в ГОС(1) используется насыщенный раствор хлорида кальция (42% при 20°C). Возможно применение и растворов CaCl_2 меньших концентраций, при этом огнетушащие свойства меняются незначительно, но ухудшаются оперативные огнезащитные свойства. Допускается применение хлорида кальция любой химической и технической классификации, в том числе и отходы производства, содержащие это вещество. Хорошо зарекомендовали себя в качестве катализатора гелеобразования растворы хлорида кальция сбрасываемые содовыми заводами (при производстве соды по аммиачному методу). Эти растворы могут использоваться без дальнейшей коррекции состава. При приготовлении насыщенного раствора из твёрдого кристаллогидрата хлорида кальция к необходимому объёму воды добавляют CaCl_2 приблизительно такого же объёма. Перемешивание производят не менее 5 минут. В случае если растворится весь хлорид кальция, добавляют ещё десятую часть от исходного количества CaCl_2 . Для приготовления и хранения растворов хлорида кальция необходимо использовать ёмкости из кислотостойких сплавов или пластмасс. Такие растворы следует хранить в закрытых ёмкостях. Срок хранения при таких условиях хранения – неограничен.

В связи с коррозионной активностью растворов хлорида кальция всё оборудование, изготовленное из нестойких к коррозии материалов которое подверглось воздействию такого раствора, должно быть подвергнуто обработке. Для этого его первоначально необходимо промыть водой, затем нейтрализовать 1 % раствором жидкого стекла или соды. Окончательно проводится ещё одна промывка водой.

Хлорид кальция относится к веществам III класса опасности. Характер среды водных растворов CaCl_2 кислый, $\text{pH} \approx 5$. Такие растворы вызывают слабое раздражающее действие на кожные покровы, опасны при попадании в дыхательные пути и особенно в глаза. Защита органов дыхания и кожных покровов такая же, как и для растворов жидкого стекла.

В качестве катализаторов гелеобразования в ГОС(2) используется водный раствор, содержащий 5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 22% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Для приготовления 1000 кг такого раствора необходимо в 730 кг воды растворить 50 кг $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 220 кг $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Можно также использовать насыщенный раствор комплексного удобрения – аммофоса. При этом показатель огнетушащей способности ОВ уменьшится на (5-10) %, а оперативные огнезащитные свойства не изменятся.

Для приготовления и хранения растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ следует использовать ёмкости из кислотостойких сплавов или пластмасс. Такие растворы необходимо хранить в закрытых ёмкостях. Срок хранения при таких условиях хранения – неограничен.

Сульфат аммония и дигидрофосфат аммония относится к веществам IV класса опасности. Характер среды их водных растворов слабокислый, $\text{pH} \approx 4-6$. Такие растворы вызывают слабое раздражающее действие на кожные покровы, опасны при попадании в дыхательные пути и особенно в глаза. Для защиты органов дыхания кожных покровов и глаз от действия веществ, входящих в состав катализатора гелеобразования ГОС(2) необходимо использовать защитную одежду, респираторы, очки или защитные маски.

После окончания тушения пожара удаление образовавшихся высушенных гелеобразных слоёв осуществляется с помощью щёток. Для невысохших слоёв осуществляется влажная уборка.

5.2. Средства подачи огнетушащих ГОС

Одно из условий успешного использования ГОС в целях пожаротушения и оперативной огнезащиты является подача компонентов системы в распыленном виде. Для проведения исследования влияния режимов подачи ГОС на результаты пожаротушения были разработаны и изготовлены автономные установки тушения гелеобразующими системами «АУТГОС» (рис. 5.1) и «АУТГОС–П» (рис. 5.2).

В качестве каркаса обеих установок был использован готовый каркас от изолирующего противогаза фирмы “Drager”. К каркасу крепились две пластмассовые ёмкости на 8 литров (корпуса опрыскивателей “Туман–8”) и баллон со сжатым воздухом. Для установки «АУТГОС» использовался баллон объёмом 2 литра, а для установки «АУТГОС–П» баллон (ВМК 6,8 – 139-300) объёмом 6,8 литра. Для обеспечения постоянного давления в ёмкостях с компонентами ГОС равным 0,3 МПа использовался редуктор прямого действия. В установке «АУТГОС–П» сжатый воздух так же подавался в распылители под давлением 0,3 МПа. Компоненты ГОС и воздух подавались с помощью системы гибких шлангов с внутренним диаметром (5–8) мм.

Обе установки имеют регулируемый расход компонентов ГОС равный: (5-12) кг/мин. Для обеспечения быстрого открытия и закрытия кранов для подачи жидкостей и газов использовались устройства пистолетного типа, которые обеспечивали возможность как отдельной, так и совместной подачи компонентов ГОС.

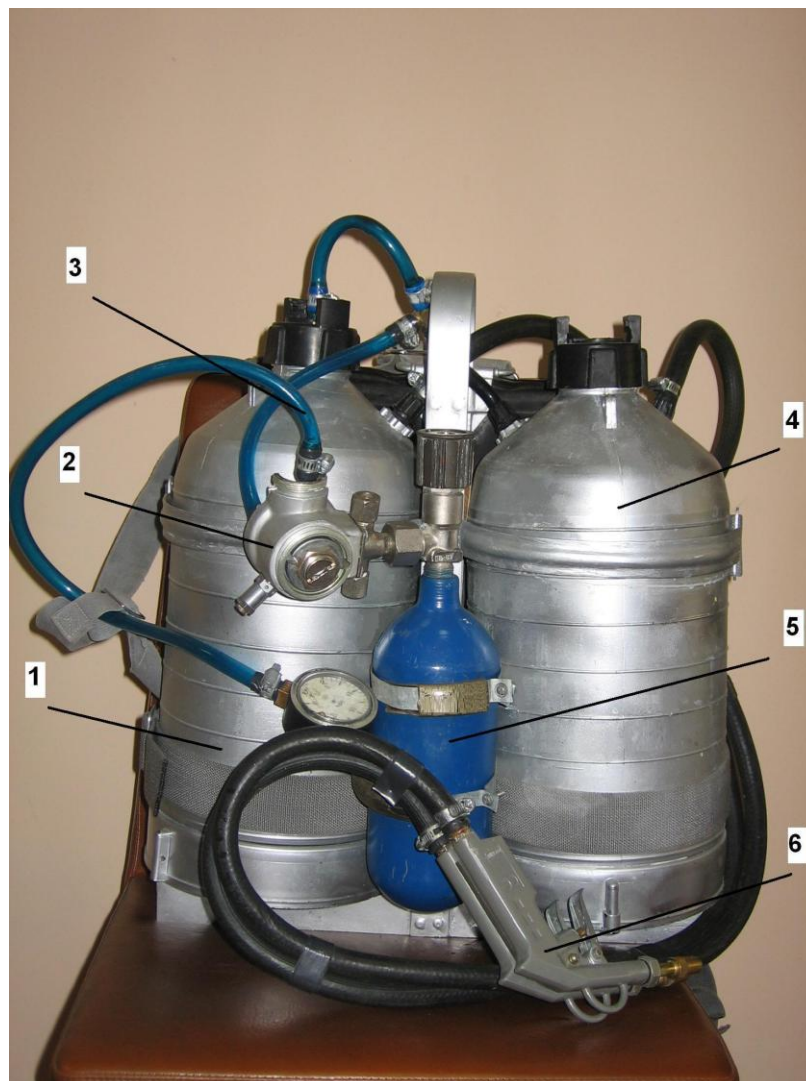


Рисунок 5.1. Внешний вид автономной установки пожаротушения ГОС АУТГОС:

1 – ёмкость с раствором гелеобразователя; 2 – редуктор; 3 – система гибких шлангов; 4 – ёмкость с раствором катализатора гелеобразования; 5 – баллон со сжатым воздухом; 6 – стволы с пистолетными рукоятками.

Общая масса компонентов ГОС в обеих установках составляет 12 кг (по 6 кг гелеобразователя и катализатора гелеобразования). Общая масса полностью заправленных установок «АУТГОС» и «АУТГОС–П» составляет 20 и 28 кг соответственно. Максимальная дальность подачи ОВ для установки «АУТГОС» составляет 5 м, а для «АУТГОС–П» 7 м.

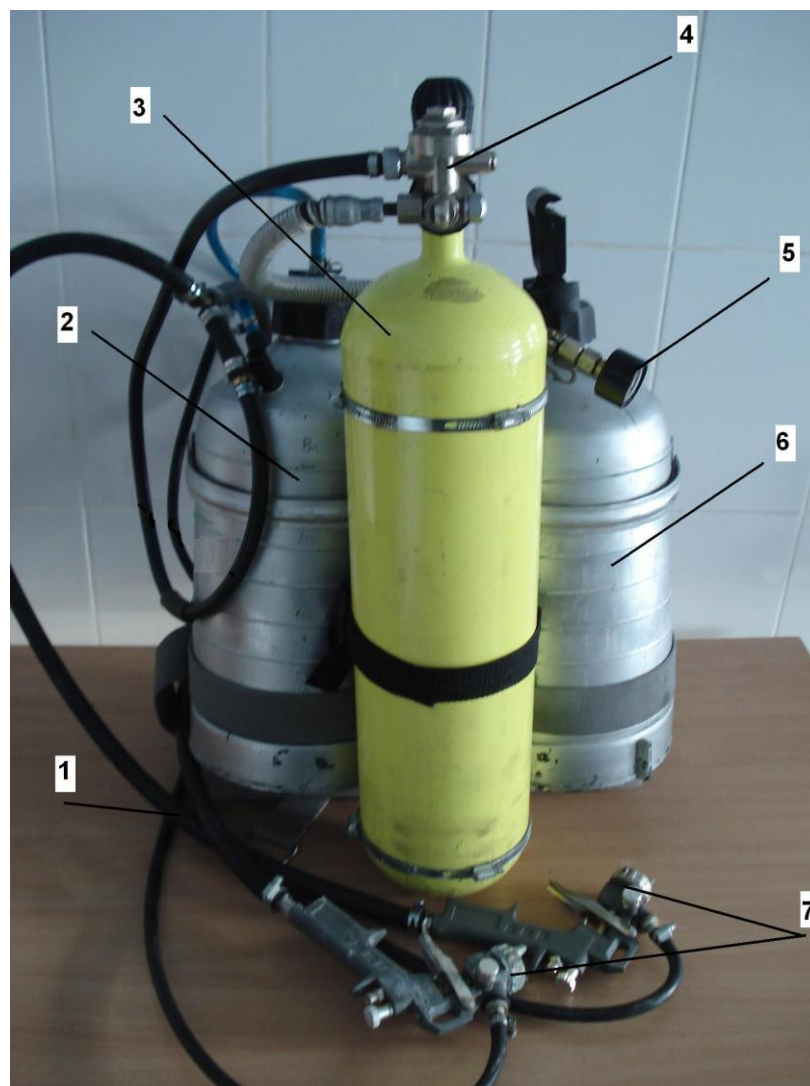


Рисунок 5.2. Внешний вид автономной установки пожаротушения ГОС АУТГОС–П.

1 – система гибких шлангов; 2 – ёмкость с раствором гелеобразователя; 3 – баллон со сжатым воздухом; 4 – редуктор; 5 – манометр высокого давления; 6 – ёмкость с раствором катализатора гелеобразования; 7 – форсунки пневмораспыливания с пистолетными рукоятками.

Отличие двух установок между собой заключается в том, что установка «АУТГОС» обеспечивает гидравлический распыл ОВ, а «АУТГОС–П» пневматический распыл. Для этого в последней установке использовались форсунки пневмораспыливания СО–71, которые позволяли варьировать угол факела распыленной струи в пределах (4–90) градусов. Ещё одной особенностью установки «АУТГОС–П» является возможность её использования вместе с изолирующим противогазом. Запаса сжатого воздуха в баллоне хватает на распыливание ОВ и дыхание в течение не менее 20 минут. Это, в свою очередь, позволяет использовать установку «АУТГОС–П» для тушения пожаров в помещениях.

Подготовка установок к работе состоит в заполнении через верхние заливные горловины емкостей жидкими компонентами ГОС и закачивании воздуха в баллон высокого давления до давления 20 МПа.

Ранее, в ходе лабораторных экспериментов, было установлено (Раздел 2.1), что потери ОВ тем больше, чем больший размер имеют капли жидких компонентов ГОС. Потери быстро возрастают при увеличении диаметра капель более 1 мм. В случае если диаметр капель не превышал 0,3 мм, потери геля за счет стекания не превышали 5 %. Эти результаты были подтверждены и в ходе экспериментов с использованием установок «АУТГОС» и «АУТГОС–П». Последняя установка обеспечивала распыливание компонентов ГОС без добавления ПАВ на уровне ~0,1 мм, что обеспечивало практически полное отсутствие потерь за счёт стекания. Для установки «АУТГОС» одним из факторов, влияющих на потери геля за счёт его стекания, оказалась локальная интенсивность подачи жидких компонентов ГОС. Этот фактор заметно проявлялся при диаметре капель жидкости более 0,3 мм. При меньших размерах капель независимо от интенсивности подачи стекание было незначительным. Здесь необходимо отметить, что при больших скоростях газоздушного потока (подача ОВ с близкого расстояния с малым углом раскрытия конуса газоздушного потока) локально, в местах наибольших интенсивностей подачи, иногда наблюдался размыв геля. Это приводило к образованию подтёков, но в большинстве случаев, стекание останавливалось в 2-3 см ниже зон размыва.

Ранее (Раздел 3) были проведены эксперименты по определению показателя огнетушащей способности ГОС и отдельных компонентов ГОС. Эти эксперименты проводились на лабораторных модельных очагах малого размера. Общая и открытая площадь поверхности таких модельных очагов составляла соответственно 0,41 м² и 0,32 м². Такой размер модельного очага не сопоставим с размерами очагов реальных пожаров. В качестве модельных очагов реальных пожаров небольшой площади, согласно [200], используют стандартные модельные очаги пожаров разного ранга. В данной работе был выбран стандартный модельный очаг 1А. Общая и открытая площадь поверхности такого очага составляют 5,99 и 4,7 м² соответственно. Это сопоставимо с площадями реальных пожаров на начальном этапе их развития. Ранее экспериментально определённые на лабораторных модельных очагах значения показателя огнетушащей способности требуют уточнения для модельных очагов большой площади.

Стандартные модельные очаги 1А имеют площадь поверхности в ~15 раз большую, чем лабораторные модельные очаги. Эти два вида модельных очагов подбирались с учетом их геометрического подобия. Кроме того, сравниваемые модельные очаги были подобраны с близкими значениями плотности укладки – лабораторный модельный очаг -0,53, стандартный -0,48.

Предварительные опыты показали, что при использовании установка «АУТГОС–П» в среднюю внутреннюю часть штабеля попадает в 2–2,5 раза больше ОВ, чем при использовании установки «АУТГОС». На основании этого результата для тушения стандартного модельного очага 1А была использована установка «АУТГОС–П».

При тушении стандартного модельного очага 1А выдерживались требования ДСТУ 3675-98. Влажность брусков сосновой древесины составляла 10 %. Модельный очаг и устанавливался на электронных весах непрерывного взвешивания (Рис. 5.3). Момент начала тушения определялся по убыли 45 % массы штабеля в процессе его горения. Общее время разгорания модельного очага составляло ~7 минут.

Тушение стандартного модельного очага 1А осуществлялось ГОС – $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(25\%) + \text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7 \text{SiO}_2(12\%))$, одним компонентом ГОС – $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(25\%))$ и водой. Интенсивность подачи ОВ была принята такой же, как при тушении лабораторных модельных очагов – $1,875 \text{ кг}/(\text{м}^2\cdot\text{мин})$, что соответствует расходу ОВ $8,8 \text{ кг}/\text{мин}$. Результаты по тушению модельного очага 1А представлены в табл. 5.3 [231-234]. В этой же таблице приведены и показатели огнетушащей способности для исследованных систем, полученных при опытах на лабораторных модельных очагах.

Таблица 5.3

Общие затраты ОВ на тушение стандартного модельного очага 1А (m), показатель огнетушащей способности (Φ_0) исследованных систем для стандартного модельного очага 1А и показатель огнетушащей способности ($\Phi_0(\text{л})$) для лабораторного модельного очага

Огнетушащее вещество	m, кг	Φ_0 , кг/м ²	$\Phi_0(\text{л})$, кг/м ²
H ₂ O	7,8	1,30	1,23
NH ₄ H ₂ PO ₄ (25 %) + Na ₂ O·2,7 SiO ₂ (12 %)	2,7	0,45	0,28
NH ₄ H ₂ PO ₄ (25 %)	2,1	0,35	0,26

Обращает на себя внимание тот факт, что значения показателя огнетушащей способности для воды находятся в согласии с данными, рассчитанными в результате обработки результатов приведенных в работе [120] для водных и воздушно–пенных огнетушителей.



а



б

Рисунок 5.3. а – внешний вид стандартного модельного очага 1А, б – разжигание модельного очага;



в



г

Рисунок 5.3. в – тушение стандартного модельного очага 1А, б – потушенный модельный очаг.

Как видно из приведенных в таблице данных, соотношения в показателях огнетушащей способности для воды, ГОС $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(25\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2(12\%)$ и одного компонента ГОС ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) изменились незначительно при переходе от лабораторного очага малого размера к стандартному модельному очагу 1А. Вторым важным выводом является факт превышения огнетушащей способности для систем на основе дигидрофосфата аммония по сравнению с водой в 3–4 раза.

На основании результатов лабораторных исследований и экспериментов с использованием установок «АУТГОС» и «АУТГОС–П» можно сделать заключение, что подача компонентов ГОС может осуществляться с помощью штатной пожарной техники обеспечивающей дисперсность распыливания жидкости не ниже 1 мм (стволы РСР-50, РСР-50, РСР-70, РСР3-70, СРП-50А, СРП-50Е, СР-50). При этом выбор угла факела распыленной струи и расстояния до обрабатываемых поверхностей должен подбираться так, чтобы локальная интенсивность подачи не превышала $0,3 \text{ кг}/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$. Кроме того, для предотвращения сползания гелевых слоёв с вертикальных поверхностей необходимо, чтобы удельный расход ОБ не превышал $5 \text{ кг}/\text{м}^2$.

Наилучшие результаты по тушению пожаров с помощью ГОС позволит обеспечить применение средств подачи жидких ОБ, позволяющие обеспечить распыливание с размером капель жидкости не больше чем 1 мм (ранцевые установки пожаротушения РУПТ–1–04 и «Витязь УПТ 10/1(04)», огнетушитель воздушно–эмульсионный УППТ–45). Для этого такие установки должны быть модифицированы для обеспечения возможности одновременно–раздельной подачи компонентов ГОС.

5.3. Рекомендации по тушению пожаров с помощью ГОС

Рекомендации по тушению пожаров базируются на результатах моделирования процесса тушения пожаров ГОС (Раздел 4), которые, в свою очередь, основываются на экспериментальных данных по огнетушащим и оперативным огнезащитным свойствам ГОС (Раздел 3). Ниже по умолчанию будут использоваться ранее принятые условия подачи ОБ ($P=5 \text{ кг}/\text{с}$) и значение коэффициента площади горения равное 5.

5.3.1. Локализация пожаров с помощью ГОС. В случае если в процессе локализации требуется защитить небольшую площадь в зоне теплового воздействия пожара, применение ГОС (1) и ГОС (2) будет равноценно (Р.4). При времени огнезащитной обработки не более 2 минут необходимо обеспечить удельный расход обоих ГОС $1 \text{ кг}/\text{м}^2$. В таком случае необходимо провести обработку огнезащищаемой зоны на глубину 8,5 м.

Максимальная длина огнезащищаемого участка по фронту пожара при этом не должна превышать 13 м. При этом подачу ГОС первоначально надо обеспечить на область вблизи фронта пожара, с постепенным переходом на более удалённые участки. Для обеспечения удельного расхода ГОС равного 1 кг/м^2 необходимо в течение 2 минут равномерно распределить ОВ по всей обрабатываемой площади.

В случае если имеется возможность обеспечить больший, чем 5 кг/с расход ОВ, возможно в такое же количество раз увеличить длину огнезащищаемого участка. Увеличить длину огнезащищаемого участка в соответствующее количество раз также возможно при уменьшении по сравнению с 5 коэффициента поверхности горения.

В случае превышения длины огнезащищаемого участка 13 м для успешной локализации пожара необходимо обеспечить больший удельный расход ГОС. В этом случае становятся заметными отличие в оперативных огнезащитных свойствах ГОС (1) и ГОС (2) (Рис. 5.2). При протяжённости фронта пожара 15 м удельный расход ГОС (1) должен составить $1,3 \text{ кг/м}^2$, а ГОС (2) – 2 кг/м^2 . Глубина зоны локализации должна составлять 10 м. Время локализации при использовании ГОС (1) составит 3 минуты, а ГОС (2) – 5 минут. За эти времена необходимо равномерно обработать ОВ зону локализации, начиная от линии распространения огня до глубины 10 м.

При длине фронта пожара 20 м удельный расход ГОС (1) должен составить $1,7 \text{ кг/м}^2$, а ГОС (2) – 3 кг/м^2 . Глубина зоны огнезащиты в таком случае достигнет 15 м. Время обработки зоны локализации при использовании ГОС (1) составит 9 минут, а ГОС (2) – 15 минут.

Дальнейшее увеличение длины фронта пожара приводит к увеличению времени на обработку огнезащищаемой области. В этом случае необходимо обеспечить долговременную огнезащиту. Такую огнезащиту с помощью ГОС (1) можно обеспечить при удельном расходе $3,5 \text{ кг/м}^2$. Для этого нужно равномерно обработать защищаемую площадь S ГОС (1). Согласно соотношению (4.26), при расходе на средстве подачи $P=5 \text{ кг/с}$ и коэффициенте площади горения $k=5$, на это необходимо затратить время – $3,5 \cdot S$ секунд. В общем случае время обработки огнезащищаемой зоны составит:

$$\tau_{\text{лок}} = \frac{S_{\text{пож}} \cdot k \cdot \Phi}{P}. \quad (5.1)$$

Глубина области огнезащиты для крупного пожара составляет 20 м. Тогда зависимость времени локализации от периметра пожара подлежащего локализации составит:

$$\tau_{\text{лок}} = \frac{20 \cdot p \cdot k \cdot \Phi}{p} = 70 \cdot p. \quad (5.2)$$

Для практического использования можно принять, что при использовании ГОС (1) глубина обработки огнезащищаемой зоны крупного пожара должна составлять 20 м, а время на обработку каждые 10 м периметра пожара должно составлять 12 минут.

В случае применения ГОС (2) удельный расход $3,5 \text{ кг/м}^2$ также обеспечивает долговременную огнезащиту горючих материалов, однако на площади до 10 % может наблюдаться осыпание ксерогелевого слоя (Раздел. 3). На этих поверхностях необходимо проводить повторную обработку ГОС. Расчётное время локализации для ГОС (2) составит:

$$\tau_{\text{лок}} = \frac{1,1 \cdot S_{\text{пож}} \cdot k \cdot \Phi}{p} = \frac{22 \cdot p \cdot k \cdot \Phi}{p} = 77 \cdot p. \quad (5.3)$$

Время огнезащиты на каждые 10 м периметра крупного пожара составит 13,2 минуты.

Соответствующие данные по временам локализации пожаров приведены в табл. 5.4. При пользовании таблицей необходимо принять во внимание, что эти данные можно непосредственно использовать для случая, когда обеспечивается расход ОВ на средстве подаче 5 кг/с и коэффициенте площади горения равном 5. В случае если имеется возможность обеспечить больший, чем 5 кг/с расход ОВ, возможно в такое же количество раз увеличить длину огнезащищаемого участка. Увеличить длину огнезащищаемого участка в соответствующее количество раз также возможно при уменьшении по сравнению с 5 коэффициента площади горения.

Таблица 5.4

Необходимые глубины огнезащищаемой зоны (h) и времена на локализацию пожара (τ) для различных периметров пожара (p) при расходе ОВ 5 кг/с и коэффициенте площади горения равном 5

p, м	h, м	τ , мин	
		ГОС(1)	ГОС(2)
≤ 13	8,3	2	2
13-15	10	3	5
15-20	15	9	15
≥ 20	20	12 на 10 м периметра	14 на 10 м периметра

5.3.2. Ликвидация пожаров с помощью ГОС. Вторым периодом тушения пожара является период его ликвидации, к которому обычно переходят после завершения этапа локализации пожара. Главная задача периода ликвидации пожара: «полное прекращение горения горючих веществ и материалов в зоне горения и в области около неё и исключение возможности повторного воспламенения». Так как большинство реальных пожаров характеризуется наличием труднодоступных и скрытых поверхностей горения, рассмотрим только такие результаты, которые основываются на данных по тушению модельных очагов пожара в виде штабеля из брусков горючего материала (Разделы 3 и 4). Такие модельные очаги пожара моделируют наличие труднодоступных поверхностей горения (тыльные стороны брусков), но не моделируют наличия скрытых поверхностей горения. Для тушения скрытых поверхностей областей необходимо проведение операций по обеспечению доступа к ним (вскрытие и разбор конструкций).

Сначала рассмотрим тушение пожара, при котором отсутствуют скрытые поверхности горения. На стадии ликвидации процесса горения существенное преимущество перед водой и ГОС (1) имеет ГОС(2). Для этой системы при удельном расходе 0,5 и 1,0 кг/м² обеспечивается надёжное тушение и отсутствие повторного воспламенения в течение 2,5 мин и 5 мин соответственно. При обеспечении расхода ОВ на средстве подачи равное 5 кг/с и коэффициенте площади горения равном 5 за 2,5 мин можно ликвидировать горение на площади пожара 300 м² обеспечив отсутствие повторного воспламенения.

При наличии скрытых поверхностей горения часть времени нужно затратить на обеспечение доступа к ним. Поэтому реальная площадь пожара, на которой можно ликвидировать горение будет меньше. Операции по обеспечению доступа к скрытым поверхностям горения обычно занимают несколько минут, поэтому в таком случае при удельном расходе ГОС (2) 0,5 кг/м² невозможно ликвидировать горение без повторного воспламенения. В этом случае необходимо увеличить удельный расход ГОС (2). При его значении равном 1,0 кг/м² обеспечивается время повторного воспламенения 5 минут. За такое время можно обеспечить ликвидацию горения для площади пожара 300 м². Однако за это время также нужно провести операции по обеспечению доступа к скрытым поверхностям горения и подачу на них огнетушащих веществ.

Горение на скрытых поверхностях имеет такую особенность, что оно незначительно влияет на повторное воспламенение потушенных поверхностей. Это связано с тем, что тепловое излучение от горения скрытых

поверхностей практически не попадает на потушенные поверхности. Также необходимо учесть, что в случае повторного воспламенения обработанных ГОС (2) поверхностей с удельным расходом $1,0 \text{ кг/м}^2$ приводит лишь к слабому горению, которое при отсутствии интенсивного внешнего теплового воздействия постепенно затухает (Раздел 3). Поэтому тактика тушения пожара на этапе его ликвидации должна включать ряд этапов. На первом этапе обрабатываются все открытые и друднодоступные поверхности горения. Для этого необходимо обеспечить удельный расход ГОС (2) равный 1 кг/м^2 . Максимальная площадь пожара, на которой можно прекратить горение на открытых и друднодоступных поверхностях, не должна превышать 300 м^2 , а время тушения 5 мин. После этого необходимо провести операции по обеспечению доступа к скрытым поверхностям горения и обработать их с обеспечением удельного расхода ГОС (2) 1 кг/м^2 .

В случае крупного пожара, потушенные поверхности подвергаются сильному тепловому воздействию от смежных областей пожара. Для недопущения их повторного воспламенения необходимо обеспечить больший удельный расход ГОС (2). Для обеспечения долговременного отсутствия повторного воспламенения необходимо обеспечить удельный расход ГОС (2) $3,0 \text{ кг/м}^2$. (Раздел 3). В случае такого удельного расхода возможно лишь локальное горение в областях отслаивания ксерогелевого покрытия. Площадь отслаивания в таком случае не превышает 10 %. Области локального отслаивания подлежат повторной обработке ГОС (2) с таким же удельным расходом.

Таким образом, при тушении крупных пожаров необходимо в течение 5 минут обеспечить обработку горящих поверхностей ГОС (2) с удельным расходом $3,0 \text{ кг/м}^2$. За это время необходимо равномерно обработать доступные горящие поверхности на площади пожара 100 м^2 . После этого необходимо обработать области отслаивания огнезащитного покрытия. Далее можно переходить к тушению смежных непотушенных участков пожара по такой же схеме либо, если позволяют условия (приемлемая мощность теплового излучения на потушенном участке), переходить к тушению скрытых поверхностей горения на участке где ликвидировано горение на доступных поверхностях горения.

Данные по времени необходимому на период ликвидации пожара приведены в табл. 5.5. Как и ранее они относятся к расходу огнетушащих веществ на средстве подаче 5 кг/с и коэффициенте площади горения равном 5.

Таблица 5.5

Необходимые удельные расходы ГОС (2) (Φ) и времена периода ликвидации пожара ($\tau_{\text{ликв}}$) с площадью ($S_{\text{пож}}$) при расходе ОВ 5 кг/с и коэффициенте площади горения равном 5

$S_{\text{пож}}, \text{ м}^2$	$\Phi, \text{ кг/м}^2$	$\tau_{\text{ликв}}, \text{ мин}$	Примечание
≤ 300 Отсутствие скрытых поверхностей горения	0,5	2,5 мин	–
≤ 300 Наличие скрытых поверхностей горения	1,0	5 мин	5 мин обработка доступных поверхностей горения, затем переход к скрытым поверхностям
≥ 300 Наличие скрытых поверхностей горения	3,0	5 мин на каждые 100 м^2 площади пожара	Через каждые 5 мин обработка участков с повреждённым огнезащитным слоем

5.3.3. Ликвидация пожаров с помощью ГОС без стадии локализации пожара. В некоторых случаях процесс тушения пожара целесообразно проводить не используя стадию локализации пожара. В первую очередь, использование только стадии ликвидации пожара целесообразно при тушении пожаров постоянной площади. Кроме того, такой способ тушения можно использовать в случае, когда период ликвидации пожара оказывается заметно меньше периода локализации. Это, в свою очередь, имеет место, в случае если скорость тушения пожара значительно превышает скорости его увеличения (Разд. 4).

Наиболее быстро площадь пожара возрастает в случае пожаров круговой формы. При обычной линейной скорости распространения кромки кругового пожара равной 1 м/мин за время меньше времени повторного воспламенения при использовании ГОС (2) с удельным расходом $0,5 \text{ кг/м}^2$ можно потушить пожар радиусом 4 м ($S_{\text{пож}} \approx 50 \text{ м}^2$) (Разд.4). Так как пожар прямоугольной формы характеризуется меньшей скоростью роста площади

пожара со временем, то данный вывод будет справедлив для пожара прямоугольной формы.

Общий вывод: при тушении пожаров постоянной площади, а также пожаров, линейная скорость распространения которых не превышает 1 м/мин и площадь не превышает 50 м², их целесообразно тушить используя только стадию ликвидации. При этом нужно обеспечить удельный расход ГОС (2) 0,5 кг/м². Для этого необходимо в течение 2 мин равномерно обработать доступные горящие поверхности с расходом ОВ равным 5кг/с. После этого необходимо перейти к тушению скрытых поверхностей горения.

5.3.4. Тушение пожаров с использованием автономных установок АУТГОС и АУТГОС–П. Пожары небольшой площади можно тушить с использованием автономных установок «АУТГОС» и «АУТГОС–П». Обе установки эквивалентны при использовании в качестве средств оперативной огнезащиты, так как огнезащитные свойства гелевого покрытия, полученные с помощью этих установок, не отличаются. При этом для обеспечения остановки распространения пламени в области теплового воздействия на 2 минуты нужно обеспечить удельный расход ГОС (2) 1 кг/м², на 5 минут 2 кг/м² и на 15 минут – 3 кг/м² (Разд. 5.3.1). Для этого необходимо всем содержимым установок равномерно обработать открытые для теплового воздействия поверхности на площади 12, 6 и 4 м² соответственно.

В случае использования ГОС (1) для обеспечения остановки распространения пламени в области фронта пожара на 2 минуты нужно обеспечить её удельный расход 0,7 кг/м², на 5 минут 1,2 кг/м² и на 15 минут – 1,9 кг/м². Для этого необходимо всем содержимым установок равномерно обработать открытые для теплового воздействия поверхности на площади 17, 10 и 6 м² соответственно.

В случае использования автономных установок на этапе ликвидации пожара малой площади очаг, которого содержит большие открытые поверхности, и отсутствуют скрытые и труднодоступные поверхности обе установки также практически равноценны. Для подавления пламенного горения достаточно подать 0,2 кг/м² ОВ. При этом имеется возможность прекратить горение на площади $S = m/\Phi_0 = 12/0,2 = 60 \text{ м}^2$, что соответствует площади пожара 12 м² (при k=5).

В случае если существует возможность повторного воспламенения от внешнего источника излучения, необходимо увеличить удельный расход ОВ. Для обеспечения отсутствия повторного воспламенения в течение 2 мин необходимо увеличить удельный расход ГОС (1) и ГОС (2) до 1 кг/м². В случае необходимости обеспечения более длительного времени до повторного воспламенения преимущество имеет ГОС (1) (Рис. 5.7). Так 10 минутное отсутствие повторного воспламенения обеспечивает удельный расход ГОС (1) равный 2,2 кг/м², а ГОС (2) – 2,5 кг/м².

При тушении очагов горения с большой долей труднодоступных и скрытых поверхностей установка «АУТГОС–П» имеет существенные преимущества перед «АУТГОС» – она обеспечивает в 2–3 раза большее

проникновение ОВ во внутренние области очага пожара. Для тушения таких очагов пожара эффективно использование ГОС (2) или отдельно компонента этой ГОС – (20-25) % раствора $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. С этими растворами установка «АУТГОС–П» обеспечивает показатель огнетушащей способности при тушении модельного очага 1А – 0,45 кг/м² и 0,35 кг/м² соответственно. С такими ОВ «АУТГОС–П» позволяет ликвидировать горение на площади соответственно 26 м² и 34 м², что соответствует 5,2 м² и 6,8 м² площади пожара.

5.4. Экономический эффект от использования ГОС

Для определения экономического эффекта от использования ГОС при тушении пожаров класса А проведем сопоставление предложенного варианта с двумя существующими – тушением водой и огнетушащим порошком. Сначала проведем сравнение предложенного варианта тушения с помощью ГОС и с использованием огнетушащих порошков. Для обоих вариантов тушения характерно отсутствие существенных побочных убытков за счёт залива нижних этажей, которые характерны для тушения водой. Также для двух рассматриваемых ОВ характерны близкие показатели огнетушащей способности. Основное различие в таком случае будет заключаться в стоимости самих огнетушащих веществ.

Оптовая цена универсальных огнетушащих порошков (АВС-50, П-2АПП) по данным заводов изготовителей и их официальных дистрибьюторов на июнь 2010 года составляет не менее 8,5 грн/кг. Стоимость компонентов ГОС необходимых для приготовления 1 кг огнетушащей композиции в этот период времени составляла для ГОС(1) – 1,62 грн/кг, для ГОС(2) – 1,17 грн/кг. В случае применения отходов содового производства вместо хлорида кальция стоимость компонентов для ГОС(1) составит 0,80 грн/кг. (Для расчётов использовались такие цены: аммофос – 7,5 грн/кг, жидкое стекло – 2 грн/кг, хлорид кальция 4 грн/кг, сульфат аммония 1,25 грн/кг). Таким образом, можно заключить, что стоимость ГОС более чем в 5 раз меньше стоимости универсальных огнетушащих порошков. Кроме того, заправку компонентами ГОС можно проводить самостоятельно, тогда, как снаряжение порошковых средств пожаротушения производится на специализированных предприятиях.

Рассмотрим теперь тушение водой и ГОС. В этом случае существенный вклад в косвенные убытки вносит залив низлежащих этажей. Для оценки убытков от пожара воспользуемся постановлением Кабинета Министров Украины от 26 декабря 2003 года №2030. Согласно этому постановлению к побочным убыткам от пожара относятся оцененные в денежном выражении затраты на тушение пожара (в том числе стоимость огнетушащих веществ, топливно-смазочных материалов), ликвидацию его последствий (учитывая социально-экономические и экологические затраты).

Сопоставление косвенных убытков проведем на примере пожаров в жилом секторе. При этом используем подход, предложенный в работе [239].

Рассмотрим только две составляющие косвенного ущерба, которые различаются при использовании рассматриваемых ОВ. Основная часть косвенного ущерба пожаров в жилом секторе обусловлена заливом низлежащих этажей. Площадь, которая залита водой (S) связана с количеством поданного на тушение ОВ (V) соотношением [235]:

$$S=V \cdot D / 0,01, \quad (5.4)$$

где D – коэффициент пролива.

Для воды $D=0,7$; для ГОС $D=0,05$.

Значение V для ГОС(1) и ГОС(2) в 1,5 и 3,5 раза меньше чем для воды (Раздел 4). На основании этих данных рассчитаем отношение площадей залива водой и двумя ГОС:

$$\frac{S_{H_2O}}{S_{ГОС(1)}} = \frac{V_{H_2O} \cdot D_{H_2O}}{V_{ГОС(1)} \cdot D_{ГОС(1)}} = 21, \quad (5.5)$$

$$\frac{S_{H_2O}}{S_{ГОС(2)}} = \frac{V_{H_2O} \cdot D_{H_2O}}{V_{ГОС(2)} \cdot D_{ГОС(2)}} = 49. \quad (5.6)$$

Отсюда можно заключить, что площадь залива при использовании ГОС(1) и ГОС(2) меньше чем площадь залива при тушении таим же количеством воды в 21 и 49 раз соответственно. Соответственно и ущерб от залива будет во столько же раз меньшим. Проведём соответствующие расчёты на 1 м^2 площади пожара. При этом, как и работе [235] примем, что 10 кг пролитой жидкости вызывают залив 1 м^2 площади низлежащего жилья. Воспользуемся экспериментальными данными по удельному расходу ОВ на тушение. Коэффициент площади горения примем равным 5.

Соответствующие данные для воды и двух ГОС представлены в табл. 5.6.

Таблица 5.6

Значения удельных расходов (Φ), массы ОВ необходимой для тушения (m), массы пролитой воды ($m_{п}$) и площади залива (S) для воды и двух ГОС, приходящихся на 1 м^2 потушенного пожара ($k=3$)

ОВ	$\Phi_0, \text{ кг/м}^2$	$m, \text{ кг}$	$m_{п}, \text{ кг}$	$S, \text{ м}^2$
H_2O	1,23	6,15	4,31	0,431
ГОС(1)	0,80	4,0	0,2	0,020
ГОС(2)	0,28	1,4	0,07	0,007

По данным реэлтоских фирм, средняя стоимость ремонта на вторичном рынке жилья составляет 250 грн/м². На основании этого можно рассчитать ущерб от залива при тушении 1 м² пожара. Он составит для воды, ГОС(1) и ГОС(2) соответственно 108; 5 и 1,8 грн.

Затраты на ОВ для тушения 1 м² пожара можно рассчитать исходя из стоимости 1 кг ОВ и их расхода. Для ГОС(1) они составят 6,48 грн/ м², а для ГОС(2) – 1,64 грн/м². Две рассматриваемые составляющие косвенного ущерба от пожара (стоимость ОВ и ущерб от залива) для воды, ГОС(1) и ГОС(2) составят 108; 11,48 и 3,44 грн/м² соответственно. Таким образом, можно заключить, что косвенный ущерб от пожара при использовании ГОС на порядок меньше, чем соответствующий ущерб при тушении водой.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Шрайбер Г. Огнетушащие средства / Г. Шрайбер, П. М. Порст. – М : Строиздат, 1975.– 240 с.
2. Жидкостные средства пожаротушения: [обзор зарубежных изобретений]. – М.: ВНИИПО, 1979. – 78 с.
3. Горючесть веществ и химические средства пожаротушения: [сб. научн. статей]. – М.: ВНИИПО, 1974.–№2.– 143 с.
4. Вогнегасні речовини : посібник / [Антонов А.В., Боровиков В.О., Орел В.П. та ін.]. – К. : Пожінформтехніка, 2004. – 176 с.
5. Пожежна безпека. Терміни та визначення основних понять: ДСТУ 2272. – [Чинний від 2006-06-06]. – К. : Держстандарт України, 2006. – 32 с. – (Національні стандарти України).
6. Баратов А.Н. Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности / А.Н Баратов, Е.Н Иванов. – М. : Химия. 1979.– 368 с.
7. Агафонов В.В. Установки аэрозольного пожаротушения / В.В. Агафонов, Н.П. Копылов. – М.: ВНИИПО, 1999.– 232 с.
8. Научно-технический прогресс в пожарной охране / [под ред. Д.И. Юрченко]. – М.: Стройиздат, 1987.– 376 с.
9. Котов А.Г. Пожаротушение и системы безопасности / А.Г. Котов. – К.: Репро-Графика, 2003.– 270 с.
10. Баратов А.Н. Гетерогенные ингибиторы для подавления горения полимеров / А.Н. Баратов, Ю.А. Мышак // Пожаровзрывобезопасность. – 1999. – Т.8, №5.–С. 14-19.
11. Тушение пожаров нефти и нефтепродуктов / [Шараварников А.С., Молчанов В.П., Воевода С.С., Шараварников С.А.]. – М. : Калан, 2002.– 448 с.
12. Тарахно О.В. Фізико–хімічні основи використання води в пожежній справі / О.В. Тарахно, А.Я. Шаршанов. – Харків, 2004. – 252с.
13. Ерёмин В.И. Водные огнетушители: новые возможности / В.И. Ерёмин // Пожаровзрывобезопасность. – 1995. – № 1. – С. 33–36.
14. Mawhinney J.R. A closer look at the fire extinguishing properties of water mist / J.R. Mawhinney, B.Z. Dlygogorski, A.K Kim // Fire Saf. Sci. Proc. 4-th Int. Symp. – 1994. – P. 47–60.
15. Мешалкин Е.А. Состояние и перспективы разработок изделий для тушения тонкораспыленной водой / Е.А. Мешалки, П.П. Шевченко // Пожаровзрывобезопасность. – 2008. – Т.17, № 1. – С. 68–75.
16. Данэнгадэр С.А. Пожаротушение тонкораспыленной водой: механизм, особенности, перспективы / С.А. Данэнгадэр // Пожаровзрывобезопасность. – 2004. – Т.13, № 6. – С. 78–81.

17. Ross R.H. Water film thickness effect from automatic fire sprinklers / R.H. Ross, D.L. Honkonen, S.R. Salaymeb // *Trans. Amer. Nucl. Soc.* – 1991. – V. 63. – P. 18-220.
18. Smith D.P. Water mist fire suppression system. / D.P. Smith // *Fire Safety Eng.* – 1995. – V.2, № 2. – P. 10–15.
19. Chow W.K. A review on studying extinguishing room fires by water mist / Chow W.K., Li Y.F. // *J. Appl. Fire Sci.* – 2002–2003. – V.11, № 4. – С. 367–403.
20. Разработка высокоэффективного универсального огнетушителя на основе генерации струй тонкораспыленных огнетушащих веществ / [Карпышев А.В., Душкин А.А., Рязанцев Н.Н. и др.] // *Пожаровзрывобезопасность.* – 2007.– Т. 16, № 2. – С. 69-73.
21. Дугин Г.С. Новые решения и оборудование для тушения пожаров /Г.С. Дугин // *Проблемы безопасности и чрезвычайных ситуаций.* – 2007. – № 6. – С. 68-71.
22. Абдурагимов И.М. Несостоятельность применения идеи применения тонкораспыленной и «термоактивированной» перегретой воды для пожаротушения / И.М. Абдурагимов // *Пожаровзрывобезопасность.* – 2011.– Т. 20, № 6.– С. 54-58.
23. Додонов Е.Д. Температурно-активированная вода – новое слово в развитии техники пожаротушения / Е.Д. Додонов // *Материалы 14-ой научн.–практ. конф. «Системы безопасности».* – М. : Изд-во Академии ГПС, 2005. – С. 224–228.
24. Тетерин И.Н. Температурно активированная вода – новая парадигма развития техники пожаротушения /И.Н. Тетерин И.Н. // *Средства спасения.* – 2005. – С. 44.
25. Тарахно О.В. Теоретичні основи пожежовибухонебезпеки /О.В. Тарахно – Харків: УЦЗУ, 2006.– 395 с.
26. Обґрунтування перспективних напрямків розроблення зарядів до водяних та водопінних вогнегасників та установок пожежогасіння / [Козяр Н.М., Ковалишин В.В., Боровиков В.О., Антонов А.В.] // *Науковий вісник УкрНДПБ.* – 2006. – № 2(14). – С. 59–65.
27. Гришин В.В. Проблемы повышения огнетушащих свойств воды /В.В. Гришин, Е.Н. Панин, И.И. // *Теоретические и экспериментальные вопросы пожаротушения: [сб. научн. трудов].* – М. : ВНИИПО. – 1982 – С. 81–95.
28. Лінчевський Є.А. Розробка тактичного забезпечення до імпульсних вогнегасників / Є.А. Лінчевський, В.В. Сировий // *Пожежна безпека: [зб. наук. праць].* – Ч. 3. – Черкаси: ЧИПБ. – 1999. – С. 21-23.
29. Cowan G. Wave of future is class “A” foam / G. Cowan // *Fire Fight. Can.* – 1995.–V.39, № 2. – P. 18–19.

30. Rudolph S. *Shaum und Wasser* / S. Rudolph, U. Braun // *Braundwatsh.* – 2002.– В.57, N 2. – P. 58-59.
31. Храпцов С.П. Вода для тушения пожаров /С.П. Храпцов. // *Пожаровзрывобезопасность.* – 2007. – Т.17, № 4. – С. 72-75.
32. Титков В.И. Из истории развития средств пожаротушения /В.И. Титков // *Пожаровзрывобезопасность.* – 1993. – №2. – С. 51-56.
33. Казаков М.В. Применение поверхностно–активных веществ для тушения пожаров /М.В. Казаков – М. : Стройиздат. – 1977. – 80 с.
34. Кустов М.В. Встановлення зв'язку між часом пожежегасіння та фізико-хімічними властивостями вогнегасник речовин на основі води / М.В. Кустов, В.Д. Калугін // *Проблемы пожарной безопасности.* – 2007. – Вып. 21.– С. 126-131.
35. Кустов М.В. Вплив фізико-хімічних властивостей істинних розчинів на їх вогнегасну ефективність / М.В. Кустов, В.Д. Калугін // *Проблемы пожарной безопасности.* – 2007. – Вып. 22. – С. 126-134.
36. Піноутворювачі загального призначення для гасіння пожеж. Загальні технічні вимоги і методи випробувань: ДСТУ 3789-98. – [Чинний від 1998-09-25]. – К.: Держстандарт України, 1999. – 18 с. – (Національні стандарти України).
37. *Forest fire agent // Fire chief.* –1987. –№ 10. – P. 72-74.
38. Watanabe S. // *Shobo kagau kenkyujho = Rept Fire Sci. Lab.* – 2001. – № 38. – P. 7–11.
39. Watanabe S // *Shobo kagau kenkyujho = Rept Fire Sci. Lab.* – 2001. – № 38. – P. 1-6.
40. Моисеенко В.М. Влияние добавок высокомолекулярных соединений на огнетушащие и огнезащитные свойства воды / В.М Моисеенко, П.Ф. Дубков // *Теоретические и экспериментальные вопросы пожаротушения: [сб. научн. трудов].* – М. : ВНИИПО. – 1982. – С. 106–113.
41. М.О. Мчедлов-Петросян. *Основи колоїдної хімії* / М.О. Мчедлов-Петросян. –Х. : ХНУ, 2004. – 300 с.
42. *Effectives Loschen // Bevelkenugshytz Magazin fur Zivil und Katastrophenchuts.* – 2001. – № 1. – S. 22.
43. Лобанов Ф.И. Использование полимерных материалов в пожаротушении / Ф.И. Лобанов // *Пожаровзрывобезопасность.* – 2004. – Т. 13, № 1. – С. 64-68.
44. Пат. 7163642 США, МПК А62Д 1 / 02 (2006.01). *Composition inhibiting the expansion of fire suppressing exciting fire and methods of manufacture and use thereof* / Hagguist James, Alroy E, Hume Robert M, Lund Terrance L, Lund Roderick J. N 11 / 246992; заявл. 07.10.25; опубл. 15.01.2007; НПК 252 / 3.

45. Применение твердеющей химической пены для локализации лесных пожаров / [Мотин Н.А., Копылов Н.П., Боркин С.Т., Фролов Б.Н.] // Пожаротушение: [сб. научн. трудов]. – М : ВНИИПО, 1985. – С. 27-36.
46. Кустов М.В. Повышение огнетушащей эффективности истинных растворов с помощью добавок электролитов / М.В. Кустов, В.Д. Калугин // Проблемы пожарной безопасности. – 2008. – Вып. 24. – С. 38-43.
47. Антонов А.В. Дослідження з питань розробки та застосування сучасних вогнегасник речовин /А.В. Антонов // Пожежна безпека: [зб. наук. праць]. – Львів, 2001. – С. 226-228.
48. Билкун Д.Г. Тушение древесины водой с низкомолекулярными добавками / Д.Г. Билкун, Н.В. Казаков, В.В. Пешков // Теоретические и практические вопросы пожаротушения: [сб. научн. трудов]. – М. : ВНИИПО, 1982. – С. 99–105.
49. Применение добавок для повышения огнетушащей способности водоаэрозольных установок / [Корольченко И.А., Кузьмин В.Г., Егоров А.Н., Зенков С.В.] // Пожаровзрывобезопасность. – 1998. – №2. – С. 64–70.
50. Wasserloscher fast universell // Norian Hessen. – 1990. Apr.– P.6.
51. Копылов Н.П. Интенсивность подачи огнетушащих веществ при локализации и ликвидации пожаров на складах лесоматериалов /Н.П. Копылов, Н.А. Монахов, С.Т. Боркин. // Горение и тушение жидкостей, полимерных материалов и металлов: [сб. научн. трудов]. – М. : ВНИИПО, 1990. – С. 45–50.
52. Weil E.D. Encyclopedia of chemical technology / E.D. Weil. – New York, 1980. –V. 10. – P. 348-419.
53. Тушение древесины водой с низкомолекулярными добавками / [Билкун Д.Г., Казаков М.В., Пешков В.В., Пузако М.В.] // Теоретические и экспериментальные вопросы пожаротушения: [сб. научн. трудов]. – М. : ВНИИПО. – 1982. – С. 99–105.
54. Огнезащитное действие бишофита на древесину / [Копылов Н.П., Сяду В.Л., Мотин М.А., Яшин В.В.] // Пожаротушение: [сб. научн. трудов]. – М. : ВНИИПО. – 1983. – С. 92-95.
55. Харченко И.А. Теплообмен при взаимодействии жидкостных средств пожаротушения с нагретой поверхностью /И.А. Харченко, Э.Г. Братута, В.В. Хмельницкий // Пожаротушение: [сб. научн. трудов]. – М. : ВНИИПО. –1993. – С. 60-64.
56. Пат. 102004023166 Германия, МПК С 09 D 5 / 18; С 09 К 21100. Zusammensetzung fur ein Brandschutzmittel fur Werkstaebe und Verdraehen zur Brandschutz / Fraunhofer Ges. Заявл. 07.05.2004. Опубли. 04.05.2005.
57. Li Shi-lin, Xu Ying-cai, Zhang Xin-hai // Y.Xian.Univ.Sci. and Tehnol. – 2004. – V.24. – № 1. – С. 412-416 (РЖ ПБ 2006.-27А.60).

58. Боратов А.Н. Особенности горения и тления древесины / А.Н. Боратов, Л.В. Румянцев // Пожаровзрывобезопасность. – 2001. – Т.10, № 6. – С. 51-53.
59. Водные огнетушащие составы с хладонами / [Теплов Г.С., Шараварников А.Ф., Дяглева Л.К., Пучкова Г.М.] // Пожарная техника и средства пожаротушения: [сб. научн. трудов]. – 1991. – С. 117–126.
60. Панин Е.Н. Огнетушащая способность эмульсии воды с низкокипящей водорастворимой добавкой / Е.Н. Панин, В.М. Ройко, В.А. Козлов. // Пожаротушение: сб. научн. трудов – М. : ВНИИПО. – 1983. – С. 112-117.
61. Кустов М.В. Поведение эмульсий с низкокипящей дисперсной фазой в условиях высоких температур / М.В. Кустов, В.Д. Калугин // Проблемы надзвичайних ситуацій. – 2008. – Вип. 8. – с. 108-114.
62. Слепченко В.Ф. Огнетушащий состав, вскипающий в очаге пожара / В.Ф. Слепченко, В.М. Жартовский // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация: тезисы докл. 2-ой Междунар. научн.–практ. конф. – Ч.1. – Минск, 2003. – С. 330-332.
63. Seeger P.G. Verringerung der Loschmittelbedarfs durch Zusatze zu Loschwasser / P.G . Seeger, R. John // TU. – В. 31, № 5. – С. 211 -214.
64. Применение добавок для повышения огнетушащей способности водоаэрозольных установок / [Корольченко И.А., Кузьмин В.Г., Егоров А.Н., Зенков С.В.] // Пожаровзрывобезопасность. – 1998. – Т.7, № 2. – С. 46-48.
65. Огнетушащие свойства воды с добавками высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений / [Билкун Д.Г., Дубров П.Ф., Моисеенко В.М., Пешков В.В.] // Пожаротушение: [сб. науч. труд.]. – М. : ВНИИПО. – 1983. – С. 96-101.
66. Богданова В.В. Регулирование эффективности огнезащитных составов для лесных горючих материалов / В.В. Богданова, О.И. Кобец // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация: тезисы докл. 4-ой Междунар. научн.–практ. конф. – Минск, 2007. – Т.1. – С. 136-139.
67. Богданова В.В. Исследование эффективности применения жидкостных химических составов при тушении тлеющих материалов / В.В. Богданова, В.В. Лахвич, А.В. Врублевский // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация: тезисы докл. 4-ой Междунар. научн.–практ. конф. – Минск, 2007. – Т.1. – С. 142-144.
68. Богданова В.В. Локализация и тушение торфяных пожаров с применением огнетушащих составов / В.В. Богданова, О.И. Кобец // Пожежна безпека–2007: матеріали Міжнар. наук.-практ. конференції. – Черкаси, 2007. – С. 334-335.

69. Богданова В.В., Лахвич В.В. Применение жидкостных химических составов в переносных установках пожаротушения / В.В. Богданова, В.В. Лахвич // Пожежна безпека–2007: матеріали Міжнар. наук.-практ. конференції. – Черкаси, 2007. – С. 330-331.
70. Обґрунтування перспективних напрямків розроблення зарядів до водяних и водопінних вогнегасників та установок пожежогасіння / [Козяр Н.М., Ковалишин В.В., Боровиков В.О., Антонов А.В.] // Науковий вісник УкрНДПБ. – 2006. – № 2(14). – С. 59-65.
71. Быков С.А. Анализ тенденций развития огнетушителей /С.А. Быков. // Проблемы пожарной безопасности. – 2000. – №7. – С. 47–54.
72. Быков С.А. Огнетушители. Современное состояние /С.А. Быков – Харьков: ХИПБ, 1999. – 50 с.
73. Шкоруп А.И. Подбор масел для комбинированного способа тушения щелочноземельных металлов /А.И. Шкоруп // Науковий вісник УкрНДПБ. – 2002. – №1(5). – С. 101-104.
74. Разработка высокоэффективного универсального огнетушителя на основе генерации струй тонкораспыленных огнетушащих веществ / [Карпышев А.В., Душкин А.А., Рязанцев Н.Н. и др.] // Пожаровзрывобезопасность. – 2007. – Т. 16, № 2. – С. 69-73.
75. Повышение противопожарной защиты подземных объектов мегаполисов на основании передовых технологий генерации электробезопасных потоков тонкораспыленной воды / [Чирко А.С., Карпышев А.В., Душкин А.Л., Матушкин В.В., Согаль Н.Д.] // Проблемы безопасности и чрезвычайных ситуаций. – 2006. – № 5. – С. 29-34.
76. Кустов М.В. Исследование огнетушащей эффективности эмульсий на основе воды с добавками электролитов / М.В. Кустов, В.Д. Калугин // Системи обробки інформації. – 2008, Вип. 7 (74). – С. 154-158.
77. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения / В.К. Тихомиров. – М. : Химия, 1983. – 264 с.
78. Carlson G.P. What's all the talk abot class A foam? / G.P. Carlson // Fire Eng. – 1991. – V.144, № 10. – P. 10-12.
79. Бердюгин Б.Б. Натиск на огонь / Б.Б. Бердюгин // Пожарное дело.– 2011.–№ 11.– С. 34-37.
80. Тушение горючих гидкостей распыленной водой с самовспенивающейся добавкой / [Шараварников А.Ф., Аксёнов В.П., Слепченко В.Ф., Михайлова Н.И.] // Пожарная техника. Средства и способы пожаротушения: [сб. научн. трудов]. – М. : ВНИИПО, 1992. – С. 148-151.
81. Откідач Д.М. Флегматування горючих газових середовищ /Д.М. Откідач, Ю.В. Цапко, К.І. Соколенко. – Київ : Пожінформтехніка, 2005. – 196 с.

82. Jones J.C. Commentary on the chemical action of halogenated extinguishants / J.C. Jones // J. Fire Science. – 2005. – V. 23, N 6. – P. 449-450.
83. Системы пожаротушения с применением экологически чистых инертных газов // Охранные системы. – 2001. – № 4(22). – С. 24–25.
84. Дугин Г.С. Новые решения и оборудование для тушения пожаров / Г.С. Дугин // Проблемы безопасности и чрезвычайных ситуаций. – 2007. – № 6. – С. 68-71.
85. Котов Е. «Дорогой» наш Novac / Е. Котов // Технологии безопасности и противопожарной защиты. – 2010. – № 4. – С. 30-31.
86. Харченко И.А. Теплофизические аспекты порошкового пожаротушения / И.А. Харченко // Средства порошкового пожаротушения: [сб. научн. трудов]. – М. : ВНИИПО, 1992. – С. 102-106.
87. Widelschek O. Das Geheimnis der Antikatalyse / O. Widelschek // Blaulicht. – 2003. – В. 52, № 6. – S. 22.
88. Ewing Curtis T. The extinction of hydrocarbon flames based on the heat absorption processes which occur in them / Ewing Curtis T., Heghen J. Tomas // Pyre and Matter. – 1984. – V.8, №3. – P. 148–156.
89. Dewitte M. Inhibition and extinction of premixed flames by dust particle / Dewitte M., Vrebosh J., Van Tiggelen A // Combust. And flame. – 1984. – V. 18, № 4. – P. 257-266.
90. Жартовский В.М. К вопросу о механизме пожаротушения порошками / В.М. Жартовский // Проблемы пожарной безопасности: [сб. научн. трудов]. – Харьков, 1993. – С. 45-47.
91. Шабанова С.В. Термоаналитическое исследование огнетушащих порошков на основе смеси фосфатов аммония и хлорида калия / С.В. Шабанова, В.П. Апанович // Средства порошкового пожаротушения: [сб. научн. трудов]. – М. : ВНИИПО МВД РФ, 1992. – С. 106-114.,
92. Краснянский М.Е. Порошковая огнезащита / М.Е. Краснянский – Донецк: Общ-во книголюбов, 1994. – 140 С.
93. Сабинин О.Ю. Огнетушащие порошки. Проблемы. Состояние вопроса / О.Ю. Сабинин, С.М. Агаларова // Пожаровзрывобезопасность. – 2007. – Т.16, № 7. – С. 63-68.
94. Шабанова С.В. Теплопоглощающие характеристики некоторых огнетушащих веществ / С.В. Шабанова, В.Г. Иванов // Средства порошкового пожаротушения: [сб. научн. трудов]. – М. : ВНИИПО МВД РФ, 1989. – С. 29-34.
95. Агафонов В.В. Средства тушения полимеров / В.В. Агафонов, М.Н. Вайсман, А.В. Перов // Вопросы горения и тушения полимерных материалов: [сб. научн. трудов]. – М. : ВНИИПО. – 1989. – С. 107–112.

96. Тарахно О.В. Аэрозольное ингибирование пламенного горения /О.В. Тарахно, А.П. Михайлюк А.П., И.Б. Рябова // Проблемы пожарной безопасности. – 2000, № 7. – С. 201–204.
97. Баратов А.Н. Гетерогенные ингибиторы для подавления горения полимеров /А.Н. Баратов, Ю.А. Мышак // Пожаровзрывобезопасность. – 1999. – Т.8, №5. – С. 14-19.
98. Баланюк В.М. Удосканалення аерозолевої вогнегасної речовини на основі солей калію та обґрунтування умов її застосування: дис. канд. техн. наук : 21.06.02 / Виктор Михайлович Баланюк. – Львів, 2007. – 172 с.
99. Бондаренко С.Н. Обзор современных средств объёмного тушения / С.Н. Бондаренко // Пожежна безпека. – Львів: ЛДУБЖ, 2001. – С. 174–176.
100. Касьянов М.А. Развитие теории і вдосконалення способів та засобів імпульсного пожежегасіння об'єктів промислового транспорту: автореф. Дис на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук : спец 21.06.02 «Пожежна безпека» / М.А. Касьянов.– Макіївка, 2004. – 35 с.
101. Баланюк В.М. Особливості пожежегасіння аерозольними сумішами, переваги та недоліки методу /В.М. Баланюк, С.С. Левуш, Б.Т. Грималюк // Пожежна безпека. – 2002. – №2. – С. 59-61.
102. Котов А.Г. Пожаротушение и системы безопасности /А.Г. Котов – Киев : Репро-Графика, 2003. – 270 с.
103. Откідач Д.М. Флегматузування горючих газових середовищ /Д.М. Откідач, Ю.В. Цапко, К. І. Соколенко. – Київ : Пожінформтехніка, 2005. – 196 с.
104. Попов А.В. Тушение горючих жидкостей комбинацией тонкораспыленная вода – огнетушащий порошок /А.В Попов, Д.В. Ветров, В.А. Кушук // Крупные пожары и их предупреждение и тушение : материалы XVI научн.–практ. конф. – Ч.2. – М. : Изд-во ВНИИПО, 2001. .– С. 35–37.
105. Дугин Г.С. Системы и средства пожарной безопасности на XII международном форуме «Технологии безопасности» /Г.С. Дугин // Проблемы безопасности и чрезвычайных ситуаций. – 2007. – № 7. – С. 79-83.
106. Захматов В.Д. Современные перспективные методы тушения лесных пожаров / В.Д. Захматов, В.Д. Щербак Н.В. // Пожежна безпека–2007: матеріали Міжнар. наук.-практ. конференції. – Черкаси, 2007. – С. 356-357.
107. Захматов В.Д. Перспективные современные разработки техники для тушения лесных пожаров / В.Д. Захматов // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – Т.20, №2. – С. 47-59.

108. Додонов Е.Д. Температурно-активированная вода – новое слово в развитии техники пожаротушения /Е.Д. Додонов // Системы безопасности: материалы 14-ой научн.–практ. конф. – М. : Изд-во Академии ГПС, 2005. – С. 224–228.
109. Агафонов В.В. Особенности совместного использования огнетушащих аэрозолей с газовыми составами /В.В. Агафонов, С.А. Кольцов, С.Н. Копылов // Пожарная безопасность многофункциональных и высотных зданий и сооружений: материалы 19-ой научн.-практ. конф. – М. : 2005. – Ч. 2. – С. 172-178.
110. Тищенко А.М. Комбинированное пожаротушение инертными газами с одновременным ингибированием очагов горения порошковыми смесями / А.М. Тищенко // Проблемы пожарной безопасности. – 1999. – №6. – С. 159-162.
111. Тищенко А.М. Обоснование применения порошковых составов в комбинированном пожаротушении с генераторами огнетушащего аэрозоля / А.М. Тищенко // Проблемы пожарной безопасности. – 2001, Вып.9. – С. 211-215.
112. Шкоруп А.И. Комбинированное тушение щелочноземельных металлов / А.И. Шкоруп, А.И. Волошаенко // Порошковое пожаротушение: [сб. научн. трудов]. – М. : ВНИИПО, 1993. – С. 38-41.
113. Жартовский В.М. Дослідження процесів пожежогасіння комбінаціями деяких вогнегасних речовин /В.М. Жартовский, А.Х. Цапенко, В.Х. Стеценко // Пожежна безпека. – 2003. – № 7 (46). – С. 28-29.
114. Жартовский В.М, Дослідження процесів пожежогасіння комбінаціями деяких вогнегасних речовин /В.М. Жартовский, А.Х. Цапенко, В.Х. Стеценко. // Пожежна безпека. – 2003. – № 8 (46). – С. 28-30.
115. Жартовский В.М. Модели процессов тушения очага пожара огнетушащими веществами при их комбинированном применении / В.М. Жартовский, А.И. Шкоруп // Науковий вісник УкрНДІПБ. – 2002. – №2. – С. 160-165.
116. Шкоруп А.И. Влияние режимов подачи порошковых составов в сочетании с другими огнетушащими веществами на эффективность тушения макетных очагов пожаров класса А и Б / А.И. Шкоруп, С.Г. Степаненко // Проблемы пожарной безопасности: [сб. научн. трудов]. – 1993. –С. 317.
117. Шкоруп О.І. Визначення раціональних параметрів комбінованої подачі вогнегасних речовин для підвищення ефективності пожежогасіння: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 21.06.02 / Шкоруп О.І. – Макіївка, 2003. – 20 с.
118. Шкоруп А.И. Экспериментальная стационарная полигонная установка для комбинированной подачи огнетушащих веществ / А.И. Шкоруп, О.В.

- Дуняк // Проблемы пожарной безопасности. – 1998, вып. 4. – С. 225–227.
119. Дудняк О.В. Застосування методу гідродинамічного моделювання при створенні лафетного ствола комбінованого пожежогасіння / О.В. Дудняк, О.І. Шкоруп // Проблемы пожарной безопасности. – 1998, вып. 4. – С. 57–60.
 120. Методичний посібник з питань експлуатації та використання вогнегасників / [Присяжнюк Л.А., Білкун Д.Г., Баленко В.К. и др.] – К. : Основа, 1997. – 150 с.
 121. Абдурагимов И.М. Физико-химические основы развития и тушения пожаров /И.М. Абдурагимов, В.Ю. Говоров, В.Е. Макаров – М. :ВИПТШ МВД СССР, 1980. – 256 с.
 122. Повышение противопожарной защиты подземных объектов мегаполисов на основе передовых технологий генерации электробезопасных потоков тонкораспыленной воды /А.С. Чирко, А.В. Карпышев, А.Л. Душкин [и др.] // Проблемы безопасности и чрезвычайных ситуаций. – 2006. – № 5. – С. 29-34.
 123. Разработка высокоэффективного универсального огнетушителя на основе генерации струи тонкораспыленных огнетушащих веществ / Карпышев А.В., Душкин А.Л., Рязанцев Н.Н. [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. – 2007. – Т. 16, №2. – С. 69-73.
 124. Верёвкин В.Н. Базовые публикации в области безопасности технического комитета ТК–89 международной электротехнической комиссии / В.Н. Верёвкин, А.Н. Топчий // Проблемы безопасности и чрезвычайных ситуаций. – 2005. – №2. – С. 81-90.
 125. Кіреєв О.О. Аналіз шляхів підвищення вогнегасної ефективності рідинних засобів пожежогасіння / О.О. Кіреєв, О.В. Бабенко // Проблемы пожарной безопасности. – 2002. – Вып. 11. – С. 101-104.
 126. Кіреєв О.О. Використання гелеутворюючих систем для попередження, локалізації та ліквідації пожеж та загорянь /О.О. Кіреєв, С.Д. Муравйов, О.В. Бабенко // Хранение и переработка зерна. – 2003. – №. 12 (54). – С. 52-54.
 127. Кіреєв О.О. Оптимізація складу гелеутворюючих вогнегасних систем / О.О. Кіреєв, О.В. Бабенко // Проблемы пожарной безопасности. – 2004. – Вып. 15.– С. 103-106.
 128. Кіреєв О.О. Обґрунтування вибору систем для дослідження явища гелеутворення при розробці нових складів рідинних засобів пожежогасіння / О.О. Кіреєв, О.В. Бабенко // Проблемы пожарной безопасности. – 2002. – Вып. 12. – С. 107-110.
 129. Дослідження властивостей розчинів гелеутворюючих систем та установка для його здійснення / [Кіреєв О.О., Бронжаєв М.Ф.,

- Мішурова Т.В., Бабенко О.В.] // Проблемы пожарной безопасности. – 2002. – Вып. 13. – С. 52-56.
130. Кіреєв О.О. Експериментальні дослідження утримання воді у плівках вогнегасних гелів при сушці в природних умовах / О.О. Кіреєв, О.В. Бабенко // Проблемы пожарной безопасности. – 2004. – Спец. вип. 11. – С. 57-60.
131. Кіреєв О.О. Дослідження концентраційних областей гелеутворення вогнегасних складів / О.О. Кіреєв, В.М. Романов, О.В. Бабенко // Проблемы пожарной безопасности. – 2003. – Вып. 14. – С. 109-112
132. Кіреєв О.О. Оптимізація складу гелеутворюючих вогнегасних систем / О.О. Кіреєв, О.В. Бабенко // Проблемы пожарной безопасности. – 2004. – Вып. 15. – С. 103-106.
133. Деклараційний пат. 60882А Україна, МПК⁷ А 62 С 1 / 00. Спосіб гасіння пожежі та склад для його здійснення / Борисов П.Ф., Росоха В.О., Абрамов Ю.О., Кіреєв О.О., Бабенко О.В.; заявник та патентовласник Академія пожежної безпеки України. - №20030326004; заявл. 25.03.2003; опубл. 15.10.2003, Бюл. №10.
134. Ржаницын Б.А. Химическое закрепление грунтов в строительстве /Б.А. Ржаницын. – М. : Строиздат, 1986. – 264 с.
135. Киреев А.А. Пути совершенствования методов тушения пожаров в жилом секторе / А.А. Киреев, О.Н. Щербина, А.В. Савченко // Проблемы пожарной безопасности: [сб. науч. тр.] – Харьков: АО “Фолио”, 2004. – Вып. 16. – С. 90 – 94.
136. Киреев А.А. Перспективные направления снижения экономического и экологического ущерба при тушении пожаров в жилом секторе / А.А. Киреев, К.В. Жерноклёв, А.В. Савченко // Науковий вісник будівництва: [зб. наук. праць]. – Харків: ХДТУБА, ХОТВ, АБУ, 2005. – Вип. 31. – С. 295–299
137. Киреев А.А. Перспективные направления снижения экономического и экологического ущерба при тушении пожаров в жилом секторе / А.А. Киреев, К.В. Жерноклёв, А.В. Савченко // Науковий вісник будівництва: [зб. наук. праць]. – Харків: ХДТУБА, ХОТВ, АБУ, 2005. – Вип. 31. – С. 295–299.
138. Попередження надзвичайних ситуацій при горінні полівінілхлориду / Савченко О.В., Кіреєв О.О. Тригуб В.В. [и др.] // Проблемы надзвичайних ситуацій: [зб. наук. праць]. – Харків: УЦЗУ, 2007. – Вип. 5. – С. 177 – 181.
139. Савченко О.В. Вогнезахисна дія гелеутворюючої системи силікат натрію-хлорид кальцію на вироби з текстилю /О.В. Савченко, О.О. Кіреєв, Ю.В. Луценко // Проблемы пожарной безопасности: [сб. науч. тр.] – Харьков: УГЗУ, 2007. – Вып. 21. – С. 228 – 233.

140. Савченко А.В. Оценка времени тушения пожара в квартире при использовании гелеобразующих составов. Учет коэффициента использования огнетушащего вещества / А.В. Савченко, А.А. Киреев А.А. Шаршанов // Науковий вісник будівництва: [зб. наук. праць]. – Харків: ХДТУБА, ХОТВ, АБУ, 2007. – Вип. 40. – С. 281 – 287.
141. Пат. 2264242 Российская Федерация, МПК⁷ А 62 С 5 / 033. Способ тушения пожара и состав для его осуществления / Борисов П.Ф., Росоха В.Е., Абрамов Ю.А., Киреев А.А., Бабенко А.В.; заявитель и патентообладатель Академия пожарной безопасности Украины. – №2003237256 / 12; заявл. 23.12.2003; опубл. 20.11.10.2005, Бюл. №32.
142. Лебідь В. І. Фізична хімія / В.І. Лебідь. – Харків: Фолю, 2005. – 478 с.
143. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов / В.П. Васильев – М. : Высш. Школа, 1982. – 320 с.
144. Жартовский В.М. Профілактика горіння целюлозних матеріалів / В.М. Жартовский, Ю.В. Цапко // Теорія і практика. – К.: 2006. – 248 с.
145. Михайлов Ф.М. Основы химического огнетушения / Ф.М. Михайлов – М.- Л. : Гос. трансп.-техн. изд-во, 1938. – 276 с.
146. Дослідження теплозахисної дії гелевих плівок / Кіреєв О.О., Савченко О.В., Тарасова Г.В. [и др.] // Проблеми пожарной безопасности. – 2005. – Вып. 18. – С. 82 – 86.
147. Дослідження вогнезахисної дії гелевих плівок на матеріалах, розповсюджених у житловому секторі / [Савченко О.В., Кіреєв О.О., Альбоций В.М. [и др.] // Проблеми пожарной безопасности – Харьков: УГЗУ, 2006. – Вып. 19. – С. 127 – 131.
148. Маладика І.Г. Розроблення вогнегасних та вогнезахисних засобів для деревини на основі багатокомпонентних сумішей речовин: дис. канд. тех. наук: 21.06.02 / Ігор Григорович Маладика. – Черкаси, 2005. – 233 с.
149. Антонов А.В. Теоретические и практические вопросы разработки и применения огнетушащих веществ на Украине / А.В. Антонов // Крупные пожары и их предупреждение и тушение. – М.: ВНИИПО. 2001. – Ч. 2. – С. 10–12.
150. Навценя В.Ю. Развитие научных основ и совершенствование методов обеспечения пожарной безопасности технического оборудования с горючими газами и жидкостями: автореф. дис. на соискание уч. степени докт. техн. наук: спец. 05.26.03 "Промышленная и пожарная безопасность" / В.Ю. Навценя. – М.: ВНИИПО, 2003. – 46 с.
151. Котов А.Г. Газофазные огнетушащие составы / А.Г. Котов, П.А. Андрейченко. – К. : Репро-Графика, 2004. – 215 с.
152. Ron D. Fire-snuffing halons hard to replace / Ron D. // Chem. And Eng. News. –1990. – № 38. – P. 33-34.

153. Вершинин С.Н. Кристаллогидраты перспективные активные компоненты для огнегасящих порошков / С.Н. Вершинин, Т.М. Грачёва // Борьба с авариями в шахтах: [сб. научн. трудов]. – Кемерово, Кузбассвуиздат, 2007. – С. 159-166.
154. Шабанова С.В. Теплопоглощающие характеристики некоторых огнетушащих веществ / С.В. Шабанова, В.Г. Иванов // Средства порошкового пожаротушения: [сб. науч. трудов]. – М. : ВНИИПО, 1989. – С. 29–34.
155. Конев Э.В. Термодинамические принципы отбора оптимальных огнетушащих агентов / Э.В. Конев // Горючесть веществ и химические средства пожаротушения: [сб. научн. трудов]. – М.: ВНИИПО. – 1987. – Вып. 4. – С. 65-68.
156. Тычино Н.А. Огнезащитная пропиточная композиция для древесины, образующая пористый теплоизолирующий слой на её поверхности / Н.А. Тычино, А.Г. Яцукович // Пожаровзрывобезопасность. – 1999. – Т.8, №1. – С.35-39.
157. Драйздейл Д. Введение в динамику пожаров / Д. Драйздейл. – М. : Стройиздат, – 1990. – 176 с.
158. Романенков И.Г. Огнезащита строительных конструкций / И.Г. Романенков, Ф.А. Левитес. – М : Стройиздат, 1991. – 178 с.
159. Корольченко А.Я. Особенности огнезащиты конструкций из древесины вспучивающимися покрытиями / А.Я. Корольченко, Н.А. Гаращенко // Пожаровзрывобезопасность. – 2005. – Т. 14, №1. – С. 38-41.
160. Огнезащита материалов и конструкций: справочник / Собурь С.В. – М. : Спецтехника, 2002. – 240 с.
161. Богданова В.В. Механизм огнезащитного действия вспенивающегося состава для кабельной продукции / В.В. Богданова, О.Н. Бурая // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация: [сб. тез. докл. IV Междунар. научн. - практ. конф.]. – Т.1. – 2007. – С. 131-133.
162. Эксплуатационные и огнетушащие свойства многоцелевых порошков с различным содержанием сульфата аммония / [Белошицкий Н.В., Копльный Н.И., Негода Е.А., Морозовская Е.Д.] // Средства порошкового пожаротушения: [сб. научн. трудов]. – М. : ВНИИПО, 1992. – С. 27-38.
163. Влияние некоторых компонентов на показатели качества многоцелевых огнетушащих порошков / [Белошицкий Н.В., Копльный Н.И., Негода Е.А., Морозовская Е.Д.] // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков, 1993. – С. 14-15.
164. Шахно В. Жидкое стекло в огнезащитных составах / В. Шахно // Пожарное дело. – 1995. – № 6. – С. 45.

165. Гвоздева О.Н. Огнезащитные составы на основе жидкого стекла и расширяющегося графита / О.Н. Гвоздева. // Строительные материалы. – 2004. – №4. – С. 33-35.
166. Горшков В.И. Экспериментальная оценка коэффициента использования воды при тушении горючих жидкостей / В.И. Горшков, С.А. Попов // Исследование процессов горения и тушения жидкостей полимеров и металлов: [сб. научн. трудов]. – М.: ВНИИПО, 1990. – С.41–45.
167. Тычино Н.А. Огнезащитная пропиточная композиция для древесины, образующая пористый теплоизолирующий слой на её поверхности / Н.А. Тычино, А.Г. Яцукович // Пожаровзрывобезопасность. – 1999. – Т.8, №1. – С.35-39.
168. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика / П.А. Ребиндер – М. : Знание, 1958. – 64 с.
169. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – Л. : Химия, 1974. – 352 с.
170. Айлер Р. Химия кремнезёма / Р. Айлер. – М. : Мир, 1982. – 218 с.
171. Зайцев И.Д. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ: справочник / И.Д. Зайцев, Г.Г. Асеев. – М. : Химия, 1988. – 416 с.
172. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции / Б.В. Айвазов. – М. : Высшая школа, 1973. – 208 с.
173. Антонов А.В. Исследования по разработке пенообразователей для использования с морской водой / А.В. Антонов, Н.В. Белошицкий, В.А. Боровиков. // Крупные пожары предупреждение и тушение: материалы XVI научн.–практ. конф. – Ч.2. – М. : 2001. – С. 128-130.
174. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Понамарёвой. – [8-е изд.]. – Л. : Химия, 1983. – 232 с.
175. Справочник химика / Под ред. Б.Н. Никольского . – [2-е изд.]. – Т. 3. – М.-Л.: Химия, 1963. – 1008 с.
176. Свойства неорганических соединений: справочник / Ефимов А.И. и др. – Л.: Химия, 1983. – 292 с.
177. Справочник химика / Под ред. Б.Н. Никольского . – [2-е изд.]. – Т. 1. – М.-Л.: Химия, 1963. – 1072 с.
178. Киреев А.А. Оценка охлаждающего действия растворов солей / А.А. Киреев // Проблемы надзвичайних ситуацій. – 2006. – Вып.3. – С. 161-169.
179. Киреев А.А. Экспериментальное определение охлаждающего действия гелей, используемых при ликвидации чрезвычайных ситуаций / А.А. Киреев, Н.А. Касян // Проблемы надзвичайних ситуацій. 2007. – Вип.5.– С. 93-98.

180. Киреев А.А. Термогравиметрические исследования огнетушащих и огнезащитных гелей / А.А. Киреев // Проблемы пожарной безопасности. – 2006. – Вып. 20. – С. 81-85.
181. Каретников Г.С. Практикум по физической химии / Г.С. Каретников, Н.А. Козырева, И.В. Кудряшов. – М. : Высш. школа, 1986. – 495 с.
182. Винарский В.С. Планирование эксперимента в технических исследованиях / В.С. Винарский, М.В. Лурье. – К. : Техника, 1975. – 168 с.
183. Шаршанов А.Я. Моделирование охлаждения термически толстого тела огнетушащими гелеобразующими составами / А.Я. Шаршанов, Ю.А. Абрамов, А.А. Киреев // Чрезвычайные ситуации: Образование и наука. – 2013. – Т.8. – №2. – 65-71.
184. Шаршанов А.Я. Охлаждение массивного тела теплозащитным гелеобразующим составом / А.Я. Шаршанов, Ю.А. Абрамов, А.А. Киреев // Научный вестник Воронежского ГАСУ. Строительство и архитектура. – 2013. – №4 (32). – 134-142.
185. Кіреєв О.О. Вогнезахисні властивості силікатних гелеутворюючих систем / О.О. Кіреєв. // Науковий вісник будівництва. – 2006. – Вып. 37. – С. 188-192.
186. Абрамов Ю.А. Термогравиметрические исследования огнезащитного действия на древесину гелей системы $MgCl_2 + Na_2O \cdot 2,7SiO_2$ / Ю.А. Абрамов, А.А. Киреев, О.Н. Щербина. // Пожежна безпека. – 2006. – № 9. – С. 42-47.
187. Абрамов Ю.О. Дослідження впливу товщини шару гелю на його вогнезахисні властивості / Ю.О. Абрамов, О.О. Кіреєв, О.М. Щербина // Пожежна безпека. – 2006. – №.8. – С. 159-162.
188. Киреев А.А. Термогравиметрические исследования огнетушащих и огнезащитных гелей / А.А. Киреев // Проблемы пожарной безопасности. – 2006. – Вып. 20. – С. 81-85.
189. Киреев А.А. Определение областей быстрого гелеобразования в огнетушащих системах: $Na_2O \cdot nSiO_2 - MgCl_2 - H_2O$ и $Na_2O \cdot nSiO_2 - FeSO_4 - H_2O$ / А.А. Киреев, В.Н. Романов, А.В. Александров // Проблемы пожарной безопасности. – 2004.– Специальный выпуск. – С. 34–37.
190. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетики (2-е издание) / Д.А. Франк-Каменецкий.– М.: Наука.– 1967.– 492 с.
191. Шаршанов А.Я. Моделирование поведения капель компонентов гелеобразующих систем в высокотемпературной области / А.Я. Шаршанов, Ю.А. Абрамов, А.А. Киреев // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. – Т.8. – №11. – 57-63.

192. Шаршанов А.Я. Оценка оптимального размера капель огнетушащих гелеобразующих систем / А.Я. Шаршанов, Ю.А. Абрамов, А.А. Киреев // Вестник Командно-инженерного института МЧС Республики Беларусь. – 2013. – №2(18). – 42-49.
193. Сумцов Ю.А. Совершенствование жидкостных средств тушения лесных пожаров / Ю.А. Сумцов, А.А. Киреев, А.В. Бабенко // Пожежна безпека. – 2005. – № 6. – С. 29-31.
194. Сумцов Ю.А. Использование гелеобразующих составов для борьбы с низовыми лесными пожарами / Ю.А. Сумцов, А.А. Киреев, К.В. Жерноклёв. // Проблемы пожарной безопасности. – 2007. – Вып. 22. – С. 175-179.
195. Киреев А.А. Гелеобразующие составы – перспективные средства тушения лесных пожаров / А.А. Киреев, Ю.А. Сумцов, А.В. Александров. // Проблемы пожарной безопасности. – 2004. – Вып. 16. – С. 94-98.
196. Сумцов Ю.А. Исследование времени работоспособности гелеобразующих составов при борьбе с лесными пожарами / Ю.А. Сумцов, А.А. Киреев, Г.В. Тарасова. // Проблемы пожарной безопасности. – 2006. – Вып. 20. – С. 197-202.
197. Сумцов Ю.А. Выбор гелеобразующих составов для борьбы с лесными пожарами / Ю.А. Сумцов, А.А. Киреев, Г.В. Тарасова. // Проблемы пожарной безопасности. – 2006. – Вып. 19. – С. 143-148.
198. Киреев А.А. Использование гелеобразующих составов – для борьбы с лесными пожарами / А.А. Киреев, Ю.А. Сумцов, А.В. Александров // Проблемы пожарной безопасности. – 2008. – Вып. 23. – С. 180-185.
199. Дубков П.Ф. Установка для определения огнетушащей эффективности воды с добавками / П.Ф. Дубков, В.Г. Плосконосов, А.В. Галкин. // Пожаротушение: [сб. научн. трудов ВНИИПО]. – 1983. – С. 92-95.
200. Абрамов А.А. Параметры горения модельного очага пожара класса А / А.А. Абрамов, С.Г. Степаненко, А.И. Шкоруп. // Средства порошкового пожаротушения: [сб. научн. трудов ВНИИПО]. – 1992. – С. 3-5.
201. Шкоруп А.И. Особенности тушения очагов пожаров классов А и В в лабораторных условиях / А.И. Шкоруп, С.Г. Степаненко, А.И. Волошаенко. // Средства порошкового пожаротушения: [сб. научн. трудов ВНИИПО]. – 1992. – С. 119-125.
202. Жартовский В. Дослідження процесів пожежегасіння комбінаціями деяких вогнегасних речовин / В. Жартовский В, А. Цапенко, В. Стеценко. // Пожежна безпека. – 2003. – № 7 (46). – С. 28-29.
203. Кустов М.В. Повышение огнетушащей эффективности истинных растворов с помощью добавок электролитов / М.В. Кустов, В.Д.

- Калугин // Проблемы пожарной безопасности. – 2008. – Вып. 24. – С. 38-43.
204. Вогнегасники переносні. Загальні технічні вимоги та методи випробувань: ДСТУ 3675–98. – [Чинний від 1998-01-30]. – К. : Держстандарт України, 1998. – 34 с.
205. Кустов М.В. Повышение огнетушащей эффективности истинных растворов с помощью добавок электролитов / М.В. Кустов, В.Д. Калугин // Проблемы пожарной безопасности. – 2008. – Вып. 24. – С. 38-43.
206. Хартман К. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / К. Хартман, Э. Лецкий, В. Шеффер. – М. : Мир, 1977. – 522 с.
207. Егоров А.Е. Исследование устройств и систем автоматики методом планирования эксперимента / А.Е. Егоров, Г.Н. Азаров, А.В. Коваль. – К. : Вища школа, 1977. – 522 с.
208. Шараварников А.Ф. Выбор и обоснование параметров модельного очага пожара класса А / А.Ф. Шараварников, В.В. Пивоваров // Пожарная техника и средства пожаротушения: сб. научн. трудов ВНИИПО. – 1991. – С. 73-77.
209. Абрамов Ю.А. Влияние гелеобразных слоёв на время повторного воспламенения / Ю.А. Абрамов, А.А. Киреев, О.Н. Щербина // Пожежна безпека. – 2007. – № 10. – С. 88-91.
210. Киреев А.А. Исследование огнетушащего действия гелеобразующих огнетушащих составов / А.А. Киреев, С.Н. Бондаренко // Проблемы пожарной безопасности. – 2008. – Вып. 24. – С. 44-49.
211. Эммануэль М.Н. Курс химической кинетики / Н.М. Эммануэль, Д.Г. Кнорре. – М.: Высш. Школа, 1984. – 463 с.
212. Абдурагимов И.М. Физико-химические основы развития и тушения пожаров / И.М. Абдурагимов, В.Ю. Говоров, В.Е. Макаров. – М.: ВИПТШ. – 1980. – 256 с.
213. Бубнов В.П. Разработка модели определения эффективного способа и средства тушения пожара / В.П. Бубнов, М.Н. Шишканов // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация. Ч. 1: тез. докл. 2-ой междунар. научн.-практ. конф. – Минск: (Издательство), 2003. – С. 170-172.
214. CFAST the consolidated model of fire growth and smoke transport / [Peacock R.D., Forney G.P., Reneke P., Portier R., Jones W.W.] // Nist technical note 1299. – 1993. – 253 p.
215. Абрамов Ю.А. Исследование процесса распространения лесного пожара методом стохастического анализа / Ю.А. Абрамов, Л.В. Мигунова, А.А. Тарасенко // Проблемы пожарной безопасности. Юбилейный выпуск. – Х.: 2003. – С. 65-73.

216. Иванников В.П. Справочник по тушению пожаров / В.П. Иванников, П.П. Ключ, Л.К. Мазур. – К. : РИО МВД УССР. 1975. – 226 с.
217. Иванников В.П. Справочник руководителя тушения пожара / В.П. Иванников, П.П. Ключ. – М. : Стройиздат, 1987. – 288 с.
218. Пожежна тактика / [Ключ П.П., Палюх В.Г., Пустовой А.С., Сенчихін Ю.М.]. – Х. : Основа, 1998. – 592 с.
219. Ross R.H. Moisture of material surfaces / R.H. Ross, D.L. Honkonen, S.R. Salameh // Trans. Amer. Nucl. Soc. – 1991. – V. 63. – P. 218-220.
220. Киреев А.А. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на огнезащитные свойства гелеобразующих систем / А.А. Киреев, Ю.А. Абрамов, А.В. Александров // Проблемы пожарной безопасности. – 2006. – Вып. 19. – С. 14-18.
221. Киреев А.А. Исследование повторного воспламенения древесины обработанной гелеобразующими огнетушащими составами / А.А. Киреев, С.Н. Бондаренко // Проблемы пожарной безопасности. – 2009. – Вып. 25. – С. 65-72.
222. Романенко П.Н. Теплопередача в пожарном деле / П.Н. Романенко, Н.Ф. Бубырь, М.П. Башкиров. – М. : Высшая школа МВД СССР, 1978. – 425 с.
223. Рябова І.Г. Термодинаміка і теплопередача в пожежній справі / І.Г. Рябова, І.В.Зайчук, А.Я. Шаршанов. – Харків: АПБУ, 2002. – 352 с.
224. Исаченко В.П. Теплопередача / В.П. Исаченко, В.А. Осипова, А.С. Сукомел. – М. : Энергоиздат, 1981. – 486 с.
225. Абрамов Ю.А. Феноменологический подход к оценке времени тушения пожара при использовании огнетушащих гелеобразующих составов / Ю.А. Абрамов, А.А. Киреев, А.Я. Шаршанов // Проблемы пожарной безопасности. – 2007. – Вып.21. – С. 3-9.
226. Пожарная тактика. Ч. 1. / [М.В. Данилов, П.П. Девлишев, Н.М. Евтюшкин, И.Ф. Кимстач]; под ред. Н.С.Герасимова. – М.: Строительство, 1969. –272 с.
227. Абрамов Ю.А. Локализация чрезвычайных ситуаций с помощью гелеобразующих составов (на примере крупных пожаров) /Ю.А. Абрамов, А.А. Киреев, А.Я. Шаршанов // Проблеми надзвичайних ситуацій. 2007.– Вип. 6.– С. 3-11.
228. Киреев А.А. Оценка времени тушения крупных пожаров при использовании гелеобразующих составов/ А.А. Киреев, К.В. Жерноклёв, А.Н. Коленов // Проблемы пожарной безопасности. – 2009. – Вып.26. – С. 36-43.
229. Киреев А.А. Оценка времени тушения пожаров класса А гелеобразующими составами. Учёт времени повторного воспламенения /

- А.А. Киреев, К.В. Жерноклёв, Л.Н. Куценко // Проблемы пожарной безопасности. – 2011. – Вып.29. – С. 60-65.
230. ГОСТ 13078–81. Стекло натриевое жидкое. Технические требования. – М.: Изд-во стандартов, 1981.– 23 .с.
231. Киреев А.А. Определение показателя огнетушащей способности гелеобразующих составов при тушении модельного очага класса 1А / К.В.Жерноклёв, А.В. Савченко // Проблемы пожарной безопасности. – 2010. – Вып. 28. – С. 74-80.
232. Киреев А.А. Оценка огнетушащего действия гелеобразующих составов на модельных очагах пожаров класса с высокой плотностью укладки / А.А. Киреев // Проблемы пожарной безопасности. – 2010. – Вып. 27. – С. 77-82.
233. Киреев А.А. Исследование огнетушащего действия гелеобразующих составов на модельных очагах пожаров класса А из ДВП и ДСП / А.А. Киреев // Проблемы пожарной безопасности. – 2011. – Вып. 30. – С. 83-88.
234. Киреев А.А. Исследование огнетушащего действия отдельных компонентов гелеобразующих систем при тушении пожаров класса А / А.А. Киреев, А.Б. Каракулин, А.С. Шажко // Проблемы пожарной безопасности. – 2013. – Вып. 33. – С. 64-68.
235. Савченко О.В. Визначення економічного ефекту від використання гелеутворюючих систем при гасінні пожеж у житловому секторі / О.В. Савченко // Пожежна безпека: теорія і практика. – 2010. – № 5. – С. 138-140.

Подписано к печати 12.01.15. Формат 60x80 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. Печат. листов. 16.
Уч. –издат. лист. 10,7. Тираж 300 экз.

НУГЗУ, 61023, Харьков, ул. Чернышевская, 94.