

Лекция по теме № 2

**Тепловая теория
прекращения горения.
Огнетушащие вещества**

Учебные вопросы:

- 1. Тепловая теория прекращения горения.**
- 2. Способы прекращения горения при различных материалах и режимах горения. Виды огнетушащих веществ.**

Литература:

- 1. Физико-химические основы развития и тушения пожаров. Учебное пособие.
Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. и др.
Екатеринбург: УрО РАН, 2009 г., с. 235-271**

1. Тепловая теория прекращения горения

Согласно тепловой теории задача прекращения пламенного горения сводится

к снижению температуры в зоне химических реакций до температуры прекращения горения.

Это достигается нарушением теплового равновесия в зоне горения:

$$q^+ < q^-$$

где q^+ - ***интенсивность тепловыделения;***

q^- - ***интенсивность процесса теплоотвода***

Зависимость интенсивности **тепловыделения q^+** от вида горючего, состава горючей смеси и температуры описывается уравнением:

$$q^+ = Q_H \cdot k_0 \cdot e^{-E_a / (RT)} \cdot \varphi_{\Gamma}^n \cdot \varphi_{\text{ок}}^m$$

где Q_H - низшая теплота сгорания горючего;

k_0 - предэкспоненциальный множитель;

φ_{Γ} и $\varphi_{\text{ок}}$ - концентрация горючего и окислителя;

E - энергия активации;

R - универсальная газовая постоянная;

T - температура;

n и m - порядки реакции по компонентам.

Интенсивность **процесса теплоотвода q^-** от фронта пламени описывается уравнением:

$$q^- = \alpha \cdot \frac{S_1}{V} \cdot (T_{\text{пл}} - T_0) + \xi \cdot \delta \cdot \frac{S_2}{V} \cdot (T_{\text{пл}}^4 - T_0^4)$$

где α - коэффициент теплопередачи;

ξ - степень черноты пламени;

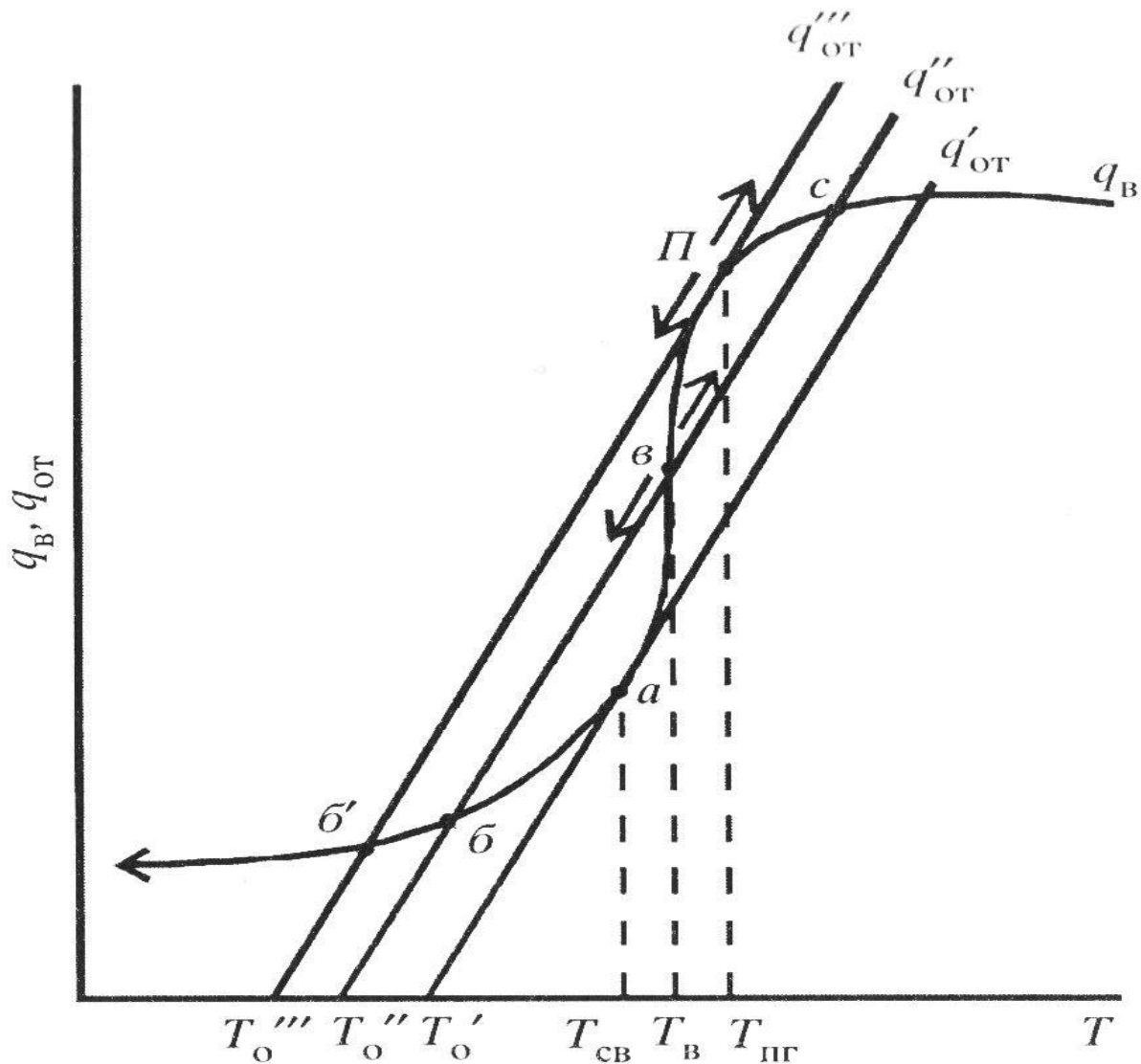
δ - константа Стефана-Больцмана;

S_1, S_2 - площади поверхности теплообмена;

V - объем зоны горения.

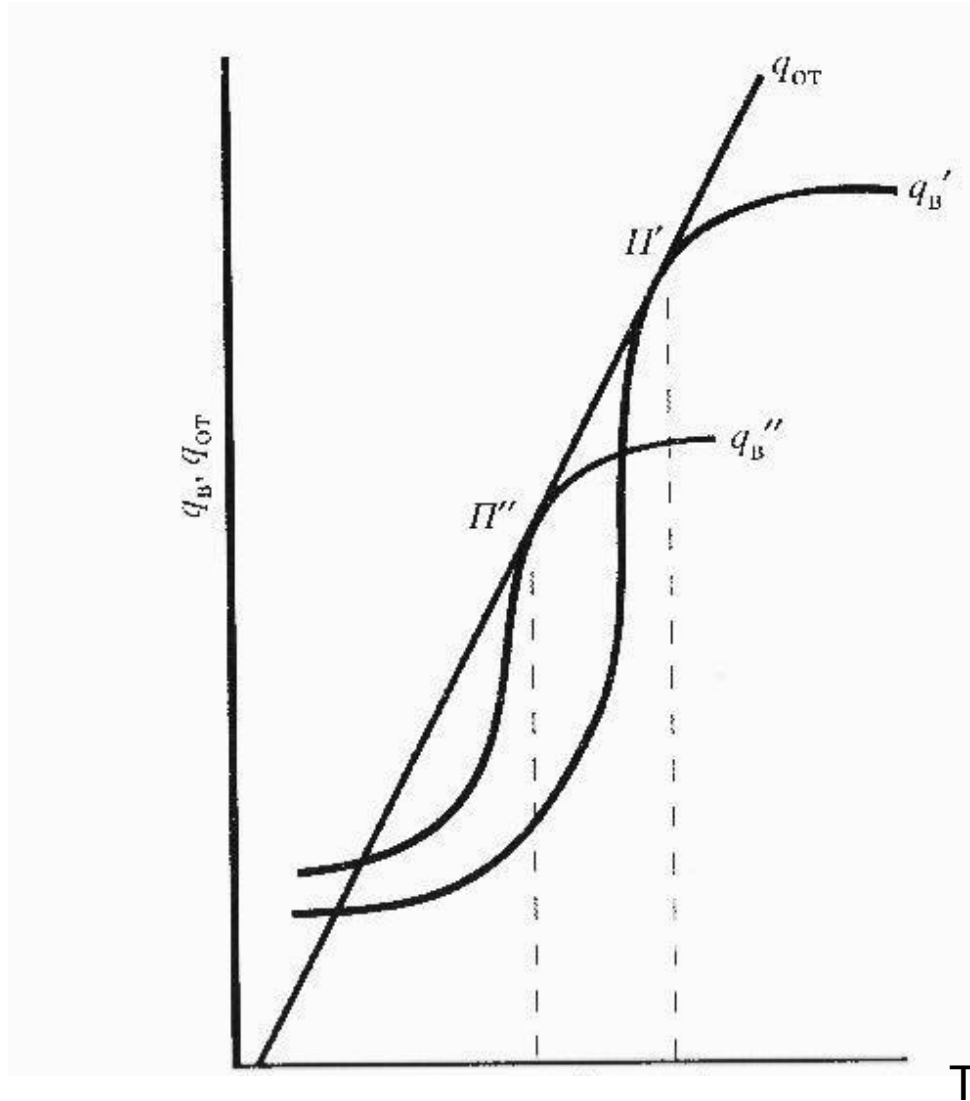
Если приравнять правые части выражений для q^+ и q^- , решить полученное уравнение относительно $T_{\text{пл}}$, можно найти температуру прекращения горения $T_{\text{пг}}$.

Температурные зависимости тепловыделения q_B и теплоотвода q_{OT} в очаге пожара при различной температуре окружающей среды T_0 .



Точка касания кривых П соответствует температуре прекращения горения $T_{ПГ}$.

Температурные зависимости тепловыделения $q_{\text{в}}$ и теплоотвода $q_{\text{от}}$ в очаге пожара при различной интенсивности выделения тепла.



**Критические граничные условия
прекращения горения имеют вид:**

$$\left(\frac{dq^+}{dT}\right)_{T_{\text{пр}}} = \left(\frac{dq^-}{dT}\right)_{T_{\text{пр}}}$$

2. Способы прекращения горения при различных материалах и режимах горения. Виды огнетушащих веществ

Снижающие интенсивность

тепловыделения в зоне горения $q+$

1. Уменьшение числа эффективных столкновений молекул горючего и окислителя, интенсивности парообразования и пиролиза (k_0), P , разбавление реакционной смеси (φ);
2. Уменьшение доли активных молекул (с энергией больше E_a) путём снижения T ;
3. Повышение E_a за счёт введения ингибиторов горения.

Повышающие интенсивность теплоотвода из зоны горения q -

- 1. Повышение излучательной способности пламени (ϵ) за счёт специальных добавок;**
- 2. Повышение коэффициента теплопередачи (α) путём введения веществ с высокой теплоёмкостью, теплопроводностью, теплотой фазового перехода;**
- 3. Снижение T_0 за счёт экранирования источника зажигания**

Пожаротушение обеспечивают:

1. ***Изоляцией*** очага горения от воздуха или снижением концентрации кислорода в воздухе;
2. ***Охлаждением*** очага горения до определенных температур;
3. ***Интенсивным торможением*** (ингибированием) химических реакций в пламени;
4. ***Механическим срывом пламени*** сильной струей газа или воды;
5. ***Созданием условий огнепреграждения.***

**Огнетушащими называют вещества ,
обладающие физико-химическими свойствами,
позволяющими прекратить горение.**

**Огнетушащие вещества (ОВ), классифицируют
по агрегатному состоянию:**

- 1. твердые (порошки, песок, земля,
твердотопливные композиции);**
- 2. жидкие (вода, водные растворы, водно-
коллоидные системы);**
- 3. газообразные (негорючие и инертные газы,
водяной пар, хладоны)**

Для любого огнетушащего вещества характерно **одно доминирующее огнетушащее воздействие.**

По воздействию на процесс горения огнетушащие вещества подразделяются на:

- **охлаждающие** (вода, подаваемая в очаг пожара сплошными или распыленными струями; вода с добавками; твердая углекислота);

- **изолирующие** (пены; негорючие сыпучие материалы; листовые материалы);

- **разбавляющие** (негорючие и инертные газы; водяной пар);

- **ингибирующие** (галогеналканы – хладоны, порошковые составы);

Классификация пожаров по ГОСТ 27331-87

Класс пожара	Характеристика класса	Под-класс пожара	Характеристика подкласса	Рекомендуемые средства тушения
А	Горение твердых веществ	А ₁	Горение твердых веществ, сопровождающееся тлением (древесина, бумага, текстиль)	Вода со смачивателем, хладоны, порошки АВС
		А ₂	Горение твердых веществ без тления (пластмассы, каучук)	Все виды средств огнетушения

В	Горение жидких веществ	В₁	Горение жидких веществ, нерастворимых в воде (бензин, нефтепродукты)	Пены, распыленная вода, хладоны, порошки ВСЕ
		В₂	Горение жидких веществ, растворимых в воде (спирт, ацетон)	Пены («Форэтол»), распыленная вода, хладоны, порошки ВСЕ
С	Горение газообразных веществ	-	Горение бытового газа, водорода, аммиака и др. горючих газов	Объемное тушение, флегматизация газовыми составами, порошки, вода для охлаждения оборудования

D	Горение металлов и металлосодержащих веществ	D₁	Горение легких металлов (Al, Mg) и их сплавов	Порошки класса D
		D₂	Горение щелочных металлов	Порошки класса D
		D₃	Горение металлосодержащих веществ (металлорганических соединений, гидридов металлов)	Порошки класса D

**Все способы пожаротушения подразделяют
на 2 группы:**

- 1) способы поверхностного тушения;**
- 2) способы объемного тушения.**

Нормативные параметры огнетушения:

- а) время тушения;**
- б) интенсивность подачи средства тушения;**
- в) удельное количество средств,
обеспечивающее прекращение горения.**

Параметры огнетушения связаны между собой:

$$G = I \cdot \tau$$

где G – удельное количество средств, необходимое для прекращения горения, кг/м² (в случае поверхностного тушения);
кг/м³ (в случае объемного тушения);

τ – время подачи средства тушения, мин. (сек.);

I – интенсивность подачи средства тушения [кг/(м²·с) или кг/(м³·с)].

3. Виды огнетушащих веществ.

1. Вода

Достоинства:

доступность;
значительная теплоемкость;
высокая скрытая теплота испарения;
подвижность;
химическая нейтральность;
отсутствие токсичных свойств.

Недостатки:

- высокая температура замерзания;
- недостаточная смачивающая способность;
- высокая электропроводность;
- химическая активность
(невозможность применения для тушения пожаров с участием веществ, реагирующих с **ней**)

*Вещества и материалы,
для тушения которых нельзя применять воду
и составы на ее основе*

Вещество (или материалы)	Характер взаимодействия с водой
Алюминийорганические соединения, щелочные металлы	Реагируют со взрывом
Литийорганические соединения, азид свинца, карбиды алюминия, цинка, магния	Разложение с выделением горючих газов
Серная кислота, термит, хлорид титана	Сильный экзотермический эффект
Гидросульфит натрия, битум, жиры, масла	Самовозгорание, усиление горения, выброс

2. Пены

Пены – коллоидные системы, получают добавлением к воде пенообразователей (ПО) и порошков, в качестве которых применяют синтетические и природные ПАВ.

Пены подразделяются на:

химическую

(образующуюся при взаимодействии кислот и щелочей в присутствии ПО)

• **воздушно-механическую**

(получаемую на специальной аппаратуре из водных растворов ПО).

Достоинства пен:

- 1) сокращение расхода воды;**
- 2) повышенная смачивающая способность;**
- 3) возможность тушения пожара на большой площади.**



Важной характеристикой пены является
ее *кратность*:

$$\text{Кратность} = \frac{V_{\text{пены}}}{V_{\text{жидкой фазы}}}$$

Воздушно-механические пены подразделяются на:

- *низкократные* (кратность меньше 30);
- *среднекратные* (кратность = 30 - 200);
- *высокократные* (кратность более 200).

Максимальная кратность пены, получаемой из раствора ПАВ с концентрацией C_0 :

$$K_M = \frac{r \cdot (c_0 - c_k) \cdot \rho \cdot 10^{-2}}{3 \cdot \Gamma_0 \cdot M}$$

где r – средний радиус пузырьков;

C_k – критическая концентрация мицеллообразования, % ;

Γ_0 – величина предельной адсорбции, кмоль/м²;

ρ – плотность, кг/ м³;

M – молярная масса, кмоль/кг.

Устойчивость пены к обезвоживанию (синерезису) характеризуется периодом времени, в течение которого объём пены уменьшится на 50%.

$$T_{0.5} = \beta \cdot \frac{K}{r^2}$$

где β – коэффициент пропорциональности, $\text{м}^2 \cdot \text{с}$.

Устойчивость пен (S) зависит от:

- кратности пены (K_n);
- дисперсности D ;
- толщины жидкостной прослойки пузырька δ ;
- температуры окружающей среды $t_{\text{окр.}}$.

$$S = 1 / I, \text{ с}$$

где I – интенсивность разрушения пены, определяемая по формуле:

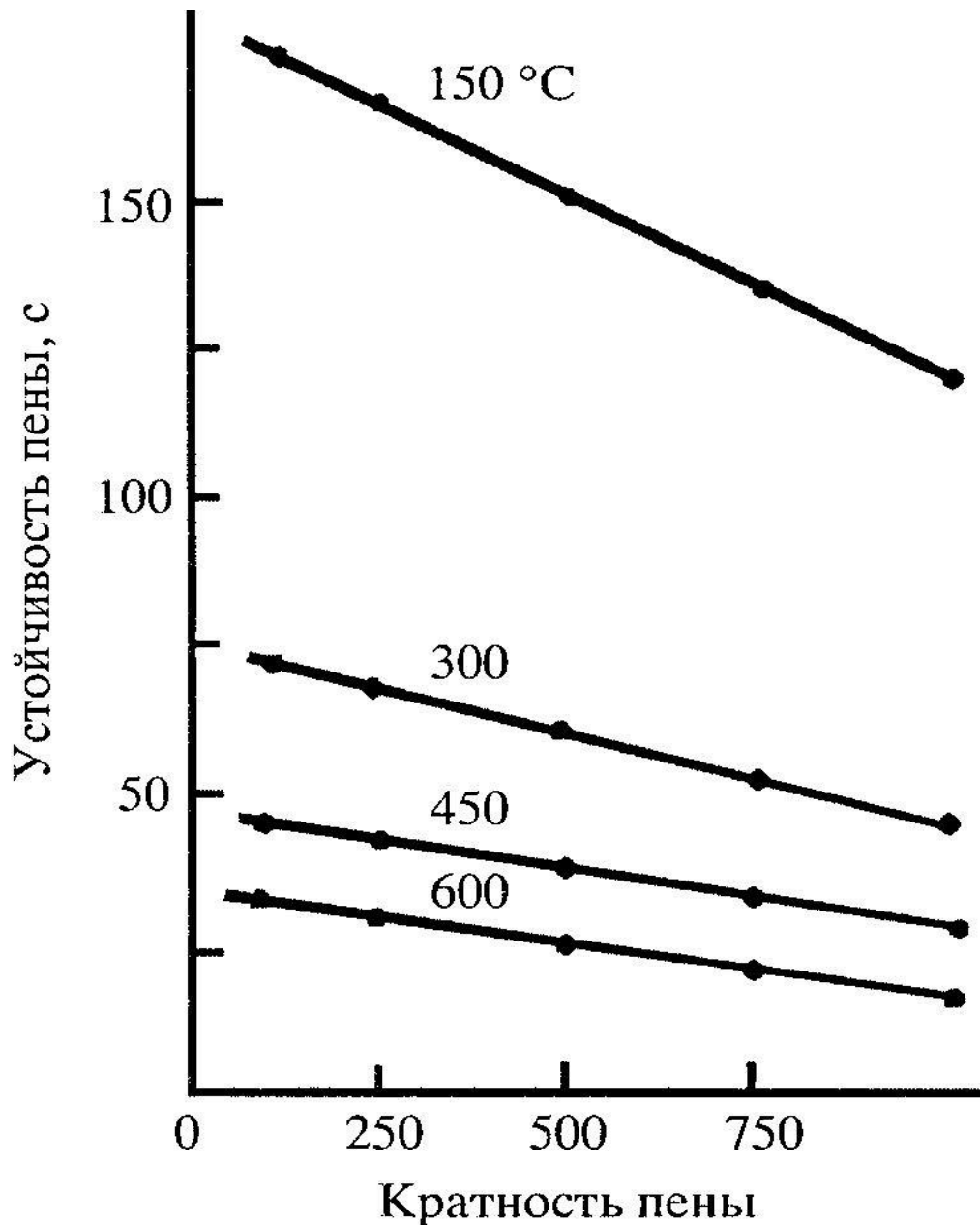
$$I = \frac{\Delta V}{V_n \times \Delta t}$$

где V_n – начальный объем пены
 ΔV – изменение объема пены за отрезок времени Δt

Устойчивость пен

зависит от:

- кратности пены (K_p);
- дисперсности D ;
- толщины жидкостной прослойки пузырька δ ;
- температуры окружающей среды $t_{\text{окр.}}$.



Зависимость устойчивости пены от кратности

Тушение пожара пеной осуществляется при формировании на горячей поверхности **критической толщины** слоя ($H_{кр.}$), через который горючие пары не проникают в зону горения.

$H_{кр.}$ рассчитывается:

- с учетом давления упругих паров горючей жидкости;
- диаметра газовых пузырьков;
- плотности и энергии сдвига пены.

Критическая толщина слоя ($H_{кр.}$) определяет критическую интенсивность подачи пены:

$$I_{кр} = \frac{H_{кр}}{K_{п} \cdot S_{п}}$$

Нормативная интенсивность

подачи пены

при тушении жидких горючих веществ в резервуарах:

$$I_{н.} = 2,3 \cdot I_{кр.}$$

3.3. Инертные разбавители

В качестве инертных разбавителей используют:

- азот,
- аргон,
- дымовые газы,
- диоксид углерода,
- водяной пар,
- инерген (смесь N_2 , CO_2 , Ar).

***Горение большинства веществ
прекращается
при снижении содержания кислорода
в атмосфере до 12-15% (об.).***

Добавление инертного компонента , не способного вступать в реакцию с окислителем, **снижает объемную концентрацию горючего.**

При концентрации разбавителя, равной **минимальной флегматизирующей, ВКПР сливается с НКПР .**

Средние флегматизирующие концентрации инертных разбавителей при 298К:

CO₂ 25 - 35 об.%

N₂ 35 - 48 об.%

He 35 - 40 об.%

Ar 40 - 51 об.%

Наиболее широкое применение находит CO₂, его огнетушащая концентрация для большинства горючих веществ - от 20 до 40 %.

Требуемый для стационарных установок
объемного тушения
запас диоксида углерода m (в кг):

$$m = 1,1 \cdot K_2 \cdot [K_3 \cdot (A_1 + 30 \cdot A_2) + 0,7 \cdot V]$$

где

K_2 - коэффициент, учитывающий вид горючего;

K_3 - коэффициент, учитывающий утечку CO_2
через неплотности (принят равным $0,2 \text{ кг/м}^2$);

A_1 - суммарные площади ограждающих конструкций;

A_2 - суммарные площади открытых проемов, м^2 ;

V - объем помещения, м^3 .

Значения коэффициента K_2 , учитывающего вид горючего

Материал	K_2	Материал	K_2
Алканы	1,00	Порошок пластмасс	2,00
Ацетилен	2,50	Пыль бурых углей	1,50
Ацетон	1,00	Пыль древесная (древесная мука)	1,50
Бензол	1,10	Пыль каменноугольная	1,50
Бумага	2,25	Пыль каучуковая	1,50
Водород	3,15	Серный эфир	1,45
Дизельное топливо	1,00	Спирт метиловый	1,60
Керосин	1,00	Спирт этиловый	1,50
Масла	1,00	Хлопок	2,00
Полистирол	1,00	Целлюлозосодержащий материал	2,25
Полиуретан	1,00		

**Нормативная величина расхода CO_2
при объемном тушении - 0,7 кг на 1 м³.**

Время подачи CO_2 по нормам принимают от 60 до 120 с.

Достоинства CO_2 :

- относительно низкая стоимость;
- быстрое выветривание из помещений.

Недостатки CO_2 :

- опасность отравления в закрытых помещениях;
- неудобство хранения (толстостенные сосуды);
- накопление электростатического заряда;
- недостаточная эффективность

при тушении глубинных пожаров тлеющих материалов.

Для тушения таких материалов целесообразно добавлять к CO_2 **хладоны.**

4. Хладоны

Хладоны – это предельные галогеноуглеводороды, в молекулах которых *обязательно* имеются атомы F.

F уменьшает

горючесть, токсичность и коррозионную активность галогеноводородных соединений.

Для пожаротушения используют бром- и бромхлорсодержащие хладоны с числом атомов углерода от 1 до 3:



Огнетушащая эффективность хладонов

повышается при замещении в них водорода галогенами в последовательности:

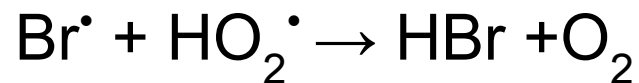


Хладоны являются ингибиторами горения.

Механизм огнетушащего действия хладонов заключается в **торможении цепного процесса**, происходящего при горении, что обусловлено связыванием активных центров (преимущественно атомов водорода). Молекула хладона вначале распадается с отщеплением атома галогена с **образованием активных частиц**:



Далее продукты разложения хладона вступают в реакцию **рекомбинации с присутствующими в зоне горения радикалами**, например, HO_2^\cdot



Физико-химические свойства пожаротушащих хладонов

Физико-химические свойства	CF ₃ Br	C ₂ F ₄ Br ₂	CF ₂ ClBr
Номер хладона	13B1	114B2	12B1
Молекулярная масса	148,93	259,89	165,4
Температура кипения, С ⁰	-57,8	47,5	-4,0
Температура замерзания, С ⁰	-168,0	-110,5	-160,5
Давление пара при 20 ⁰ С, кПа	1480	38	266
Плотность жидкости, г/см ³	1,575	2,18	1,83
Плотность пара, кг/м ³	6,2	10.9	6.9
Вязкость при 20 ⁰ С, Па · с/м ²	160	762	520
Температура самовоспламенения, С ⁰	695	542	Не опр.
Огнетушащая концентрация для нефтепродуктов, кг/м ³ , (% об.)	220-250 (1,9-2,2)	195-220 (3,0-3,1)	255 (3,5)

Достоинства хладонов:

- **наиболее эффективно тормозят горение органических веществ (нефтепродуктов, растворителей и др.)**
- **их можно применять при низких температурах,**
- **при тушении пожаров на электроустановках.**

Недостатки хладонов:

- **токсичность (возрастающая с повышением температуры и выделением газов HBr, HCl, HF);**
- **экологическая опасность, связанная с разрушением озонового слоя планеты.**

Активность хладонов к озону характеризуют **озоноразрушающим потенциалом (ОРП).**

ОРП хладона $\text{CCl}_3\text{F} = 1.$

Безопасны хладоны с $\text{ОРП} < 0,05$ (CF_3I , SF_6)

5. Порошки (ПОС)

Огнетушащие порошки - **мелкоизмельченные минеральные соли с различными добавками**, препятствующими слеживанию.

Наибольшее применение имеют порошки с размером частиц от 20 до 200 мкм.

Удельная межфазная поверхность порошков изменяется в пределах от нескольких м²/г (сажа) до долей м²/г (мелкие пески).

В качестве основы для порошков используют:

- фосфорноаммонийные соли
(моно-, диаммоний фосфаты, аммофос),
- карбонат и бикарбонат натрия,
- хлориды натрия и калия и др.

В качестве добавок –

- кремнийорганические соединения,
- стеараты металлов, нефелин, тальк и др.

Эффект тушения с помощью ПОС является комбинированным и включает:

- **изоляция** горячей поверхности от доступа окислителя;
- **ингибирование** радикально-цепных реакций окисления в пламени;
 - **разбавление** реакционной смеси газообразными продуктами разложения компонентов порошков;
 - **охлаждение** зоны горения в результате теплоотвода за счет нагрева, испарения и разложения компонентов порошков;
 - **гашение пламени** в узких каналах между частицами порошкового облака из-за нарушения теплового равновесия.

ГЛАВНЫЙ МЕХАНИЗМ

**огнетушащего действия порошков -
это **ингибирование горения** в
результате
связывания активных центров
цепных реакций, протекающих в
пламени.**

**Огнетушащая способность порошков
зависит не только от химической природы
порошков, но и от **степени их измельчения**.
Чем мельче частицы, тем **больше их
поверхность и тем выше их эффективность**.**

По огнетушащей способности используемые в составе ПОС соли располагаются в ряд:



Основные требования к ПОС:

- высокая дисперсность порошковой массы;
- низкая слеживаемость (обычно связана с уровнем гигроскопичности порошка);
- текучесть – способность к легкому истечению при подаче и равномерному распределению по наносимой поверхности;
- устойчивость к вибрации и прессованию, способствующих комкованию;
- низкие токсичность и коррозионная активность.

Основные преимущества ПОС :

- высокая огнетушащая способность, превышающая свойства таких сильных ингибиторов горения, как хладоны;
- универсальность применения, в т.ч. для тушения широкого ряда металлов и металлосодержащих соединений;
- удобство применения и возможность применения при отрицательных температурах.

Основной недостаток ПОС заключается в их **склонности к слеживанию и комкованию.**

Для его исключения влажность порошков при хранении не должна превышать 0.5 %.

Различают порошковые составы **общего и специального назначения.**

ПОС общего назначения используются для тушения большинства **углеводородных веществ и материалов** путем создания порошкового облака, окутывающего очаг горения.

ПОС специального назначения предназначены для тушения ряда **металлов**. В этом случае прекращение горения достигается за счет **изоляции** горячей поверхности от кислорода воздуха.

Способы повышения эффективности огнетушащих веществ.

Аэрозольное пожаротушение заключается в
заполнении защищаемого объёма
сильнодиспергированным огнетушащим
составом, образующимся при сжигании
твёрдотопливной композиции.

Огнетушащий механизм – **ингибирование
реакции горения.**

Эффективность в 8-10 раз выше, чем у ПОС.

Компонентный состав твёрдотопливных
композиций (ТТК-4 и ТТК-6):

органическая смола – 20-26%;

KNO_3 – 20-26%;

KClO_4 – 31-35 %/

Комбинированные составы

Комбинированные составы сочетают свойства различных огнетушащих средств.

Наиболее эффективные из них представляют собой

*комбинации носителя
с ингибитором горения:*

- водно-хладоновые эмульсии,
- комбинации воздушно-механической пены с хладонами,
- комбинации различных носителей с ПОС.

Классификация комбинированных составов

Виды огнетушащих веществ
комбинированного действия

На основе хладонов

Смесь хладона с N_2
или CO_2

Смесь газообразного
хладона с водой

Эмульсия хладона в
воде

На основе противопожар-
ных пен

Пены, содержащие него-
рючие газы (N_2 , CO_2)

Пены, содержащие газооб-
разные хладоны

Составы с коллоидно-ми-
целлярной составляющей

Комбинация жидкого хла-
дона и пенообразователя
(эмульсия хладона в про-
тивопожарной пене)

На основе порошковых
средств

Комбинация порошка и
хладона

Комбинация порошка и
водного раствора неор-
ганической соли

Комбинация порошка и
пенообразователя