

тавление 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 [11] несущественно. Кроме того, использование водных растворов позволяет расширить температурный интервал их охлаждающего действия. Твёрдые вещества, образующиеся после испарения воды, продолжают поглощать тепло при своём нагревании (теплоёмкостная составляющая) и плавлении при температурах выше 100 °С.

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 °С, начинает проявляться и составляющая, связанная с поглощением тепла при термическом разложении вещества. 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 рисунка 1 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. Этот факт можно объяснить тем, что в составе последней системы нет вещества, на термодеструкцию которого необходимо затратить большое количество тепла.

Выводы. На основании термодинамического подхода установлено, что водные растворы фторида и сульфата аммония имеют большее охлаждающее действие, чем вода. Экспериментально показано, что охлаждающее действие гелеобразующих составов, содержащих в качестве компонента сульфат аммония, превышает при температурах более 250 °С охлаждающее действие воды и гелеобразующей системы с хлоридом кальция в качестве катализатора гелеобразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент. 60882 Україна, МКІ 7А62С1/00. Спосіб гасіння пожежі та склад для його здійснення/Борисов П.Ф., Росоха В.О., Абрамов Ю.О., Киреев О.О., Бабенко О.В. (Україна). АПБУ.-№ 2003032600. Заявл. 25.03.2003; Опубл. 15.10.2003, Бюл. № 10, 2003.
2. Патент 2264242 Российская Федерация. МПК7 А62С, 5/033. Спосіб тушення пожежа и состав для его осуществления

Борисов П.Ф., Росоха В.Е., Абрамов Ю.А., Киреев А.А., Бабенко А.В. Заявка №2003237256/12. Заявл. 23.12.2003, Опубл. 20.11.10.2005, Бюл. №32.

Тарахно О.В., Шаршанов А.Я. Фізико-хімічні основи використання води в пожежній справі. - Харків, 2004. – С252.

Киреев А.А. Оценка охлаждающего действия растворов солей, используемых на этапах предупреждения и ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций // Проблемы надзвичайних ситуацій. – 2006. – Вып.3. – С.161-169.

Щебакова С.В., Иванов В.С. Теплопоглощающие характеристики некоторых огнетушащих веществ. Средства порошкового пожаротушения // Сб. научн. трудов ВНИИПО. М.: 1989. – С.24-34.

Краткий справочник физико-химических величин. Изд-ие 8-е//Под ред. А.А. Равделя и А.М. Понамарёвой. - Ленинград.: Химия. 1983. – С.232.

Свойства неорганических соединений. Справочник / Ефимов А.И. и др. - Л.: Химия, 1983.– 292 с.

Абрамов Ю.А., Киреев А.А., Жерноклёв К.В. Исследование областей быстрого гелеобразования огнетушащих и огнезащитных систем на основе гидроксидов и карбонатов // Науковий вісник будівництва. - Харків: ХДТУБА, 2006. – Вып.36. – С.190-194.

Киреев О.О., Бабенко О.В. Оптимізація складу гелеутворюючих вогнегасних систем // Проблеми пожежної безпеки.– 2004. – Вып.15. – С.103-106.

Практикум по физической химии /Каретников Г.С., Козырева Н.А., Кудряшов И.В. - М.: Высш. школа, 1986.– 495 с.

Харченко И.А., Братута Э.Г., Хмельницкий В.В. Теплообмен при взаимодействии жидких средств пожаротушения с нагретой поверхностью. // Порошковое пожаротушение: Сб. науч. трудов. М.: ВНИИПО, 1993. – С. 60–64.

Статья поступила в редакцию 25.09.2007 г.

расходах вспомогательных материальных ресурсов (воды, огнетушащих порошков, техники). При этом за счет значительного дальнего действия (более 100 м) достигается большая безопасность пожарно-технического персонала и облегчение условий его работы.

Кроме этого, предлагаемый способ использования РДТГ мог бы оказаться рациональным решением технически сложной проблемы ликвидации двигателей, снимаемых с вооружения ракет, поскольку вред, наносимый окружающей среде в процессе отжига РДТГ при тушении пожаров, существенно меньше экологических последствий, обусловленных многосуточным горением газовых и нефтяных скважин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мамиконянц Г.М. Тушение пожаров мощных газовых и нефтяных фонтанов. – М.: Недра, 1971. – 96 с.
2. Повзик Я.С., Клюс П.П., Матвейкин А.М. Пожарная тактика. – М.: Стройиздат, 1990. – 326 с.
3. Бабенко В.В., Будник В.С., Заволока А.Н. Газодинамическая установка для тушения газовых фонтанов. – Бюллетень пожарной безопасности (научно-технические проблемы и решения) АНПБУ, №1(6), 2001. – стр.5-7.
4. Пат. 27155 Украина, МПК 6 А62С3/06, 31/03, Е 2135/00. Спосіб гасіння пожежі газового та нафтового фонтана та пристрій для його здійснення/ Ю.С. Олексій, О.О. Нода, М.Ф. Свириденко та ін. – 96124654; заявлено 13.12.96; Опубл. 28.02.2000, Бюл. №1.

Статья поступила в редакцию 17.09.2007 г.

УДК 614.84

А.А. Киреев, канд. хим. наук, доцент УГЗУ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОХЛАЖДАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ ОГNETУШАЩИХ СОСТАВОВ

(представлено д-ром техн. наук Ю.А. Абрамовым)

На основании термодинамического подхода выбраны компоненты, повышающие охлаждающее действие гелеобразующих составов. Проведены экспериментальные исследования охлаждающего действия ряда гелеобразующих систем при температурах от 200 до 450 °С. Установлено, что наибольшее охлаждающее действие проявляют гелеобразующие системы, содержащие сульфат аммония.

Постановка проблемы. Основными механизмами прекращения горения являются: охлаждение зоны горения или горящего вещества, разбавление веществ, участвующих в процессе горения, изоляция горючих веществ от зоны горения, ингибирование химической реакции окисления и срыв пламени. При тушении твердых горючих материалов (ТГМ), способных аккумулировать большие количества тепла, решающим фактором окончательного прекращения процесса горения является охлаждение этих материалов до температуры, не допускающей повторного воспламенения. Поэтому важнейшей характеристикой огнетушащего вещества (ОВ), используемого для тушения ТГМ, является его охлаждающее действие.

Под охлаждающим действием огнетушащего вещества понимают количество тепла, которое может поглотить 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 при нагревании вещества может расходоваться на его нагревание (теплоёмкостная составляющая), плавление, испарение и химические превращения. Практическое значение охлаждающего действия обычно значительно отличается от теоретического значения. В основном это объясняется потерями ОВ, имеющими место при тушении пожара.

Для решения проблемы потерь жидкофазных огнетушащих веществ было предложено использовать гелеобразующие составы [1,2]. Они представляют собой два раздельно хранимых и одновременно подаваемых состава. Первый состав представляет собой водный раствор гелеобразующего компонента. Второй состав – водный раствор веществ, образующих при смешении с первым компонентом гелеобразный осадок. При одновременной подаче двух составов они смешиваются на горящих или защищаемых поверхностях. Между компонентами растворов происходит взаимодейст-

вие, приводящее к образованию стойкого геля. Гель образует на поверхности нетекущий огнезащитный слой, который легко удерживается на вертикальных и наклонных поверхностях.

До настоящего времени вода остаётся основным огнетушащим веществом (ОВ). Её использование при тушении пожаров значительно превосходит использование всех остальных средств пожаротушения вместе взятых. Это во многом объясняется тем, что вода является веществом, обладающим уникальным охлаждающим действием [3]. 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. Водные растворы различных веществ могут иметь как большее, так и меньшее охлаждающее действие. Вопрос о влиянии растворённых в воде веществ на её охлаждающее действие в литературе освещён не достаточно.

Анализ последних достижений и публикаций. В работе [4] было рассмотрено влияние добавок некоторых солей на охлаждающее действие воды. На основании термодинамического подхода установлено, что охлаждающее действие водных растворов солей превышает охлаждающее действие тех же масс воды и соли, из которых состоит раствор, на величину большую, чем теплота растворения соли в воде. Одновременно показано, что охлаждающее действие воды превышает охлаждающее действие такой же массы раствора соли в воде, в случае если соль не подвергается процессу термодеструкции.

В работе [5] приведены твёрдые вещества, которые имеют большее, чем у воды, охлаждающее действие. Эти вещества имеют дополнительную по сравнению с водой составляющую охлаждающего действия, связанную с плавлением этих веществ. Другой особенностью их является большой эндотермический эффект реакции термического разложения.

Постановка задачи и её решение. Целью работы является выявление веществ, повышающих охлаждающее действие водных телеобразующих составов.

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 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.

Из приемлемых по экономическим и экологическим соображениям веществ, разлагающихся при нагревании при температурах не более 600 °C, были рассмотрены карбонаты ($MgCO_3$, $MnCO_3$, $FeCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3), галогениды и сульфаты аммония.

Для них были проведены расчёты тепловых эффектов разложения при стандартных условиях с использованием справочных данных [6,7]. Соответствующие значения ΔH°_{298} для приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - 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 табл. 1, теплоты разложения карбонатов существенно уступают теплоте испарения воды. Поэтому они не могут повысить её охлаждающее действие. Данные таблицы 2 указывают, что фторид и сульфат аммония имеют теплоты разложения большие, чем охлаждающее действие воды. В таблице 2 также приведены температуры разложения аммонийных солей в сухом виде, рассчитанные значения их теплот разложения и растворимости веществ в воде при 25°C.

Таблица 2 - Температуры разложения ($T_{разл.}$), теплоты разложения (ΔH°_{298}) и растворимости в воде (S) ряда солей аммония

Вещество	NH_4F	NH_4Cl	NH_4Br	NH_4I	$(NH_4)_2S$ O_4
$T_{разл.}$, °C	238	338	394	405	>218
ΔH°_{298} , кДж/кг	3895	3284	1939	1250	3815
S, г/100 г	37,0	37,2	74,2	172,3	76,9

Из двух солей, имеющих наибольшие теплоты разложения, преимущество в охлаждающем действии водных растворов необходимо отдать сульфату аммония, так как он имеет значительно большую, чем фторид аммония, растворимость. Сульфат аммония может быть использован

как катализатор гелеобразования самостоятельно, так как при концентрациях более 12 % он вызывает гелеобразование силиката натрия [8]. Также возможно его использование совместно с некоторыми другими, более эффективными катализаторами гелеобразования.

Для подтверждения теоретического расчёта необходимо получить экспериментальное подтверждение высокого охлаждающего действия опнетушащих составов, содержащих сульфат аммония. Ранее экспериментальная оценка охлаждающего действия гелеобразующей системы $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ для температуры охлаждаемой поверхности 200 °С была дана в работе [9]. Однако температура поверхности ТТМ в процессе горения часто превышает 500 °С. Поэтому актуальным является исследование охлаждающего действия при больших, чем ранее исследовано, температурах.

Для исследования охлаждающего действия была сконструирована и изготовлена лабораторная установка. Она состояла из металлической пластины размерами 250×175×10 мм, массой 3,3 кг. К пластине была прикреплена ручка в виде металлического стержня. Также в пластине было проделано небольшое углубление для размещения термопары. Для осуществления одновременной подачи двух компонентов гелеобразующего состава в виде распыленной струи использовались распылители ОП-301, каждый из которых обеспечивал расход ОБ 5 мл/с. Для определения массы ОБ пошедшего на охлаждение, использовались технические весы. Погрешность определения массы не превышала 1 г. Температура пластины определялась с помощью термопары ТХА и регистрирующего вольтметра МПШ 254 с точностью ±5 °С.

Методика проведения эксперимента заключалась в следующем. Металлическая пластина с помощью газовых горелок нагревалась до температуры на 40–50 °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 температуры на поверхность пластины подавались компоненты гелеобразующей системы. Запись показаний продолжалась 5 минут после подачи ОБ.

На основании полученных данных строилась кривая охлаждения. По методике, принятой в калориметрии [10], определялось понижение температуры (ΔT) пластины за счёт воздействия ОБ. 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 ранее установленный максимальный по охлаждающему действию гелеобразующий состав $\text{CaCl}_2(14,4\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2(13\%)$ [9]. Здесь и далее указывается

массовое содержание компонентов без учёта разведения при их смешении. Исследования проводились при семи температурах от 150 до 450 °С.

На основании значений ΔT рассчитывалось количество тепла, поглощенное ОБ

$$Q = c_p \cdot m \cdot \Delta T, \quad (1)$$

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

Охлаждающее действие ($Q_{\text{охл}}$) определялось как количество поглощенного ОБ тепла, отнесённое к единице его массы ($m_{\text{об}}$)

$$Q_{\text{охл}} = Q / m_{\text{об}}$$

Все значения охлаждающего действия рассчитаны как среднее арифметическое из трёх независимых определений. Полученные результаты представлены на рис. 1.

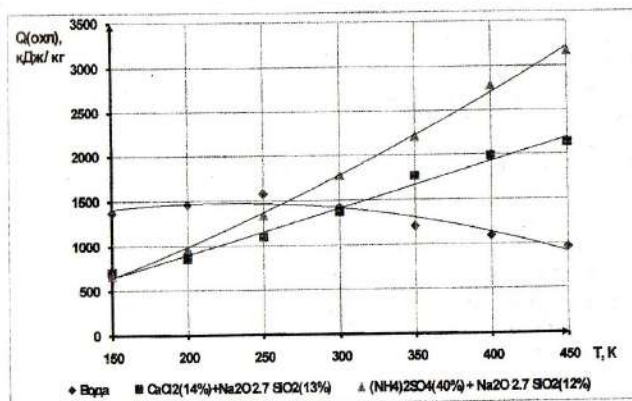


Рисунок 1 - Зависимость охлаждающих действий ОБ от температуры для различных ОБ

Как видно из рисунка, охлаждающее действие воды превышает охлаждающее действие гелеобразующих составов при температурах 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) [3]. Мелкие капли воды уносятся восходящими тепловыми потоками, что и приводит к уменьшению охлаждающего действия. Сопос-