

О.В. ТАРАХНО

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ
ПОЖЕЖОВИБУХОНЕБЕЗПЕКИ



**МІНІСТЕРСТВО УКРАЇНИ З ПИТАНЬ НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ
ТА У СПРАВАХ ЗАХИСТУ НАСЕЛЕННЯ
ВІД НАСЛІДКІВ ЧОРНОБИЛЬСЬКОЇ КАТАСТРОФИ
АКАДЕМІЯ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ**

О.В. Тарахно

**ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ
ПОЖЕЖОВИБУХОНЕБЕЗПЕКИ**

Підручник

Харків 2005

УДК 614.84 +519

ББК

Т19

Схвалено до використання у навчально-виховному процесі

(Лист МНС України від 24.02.2005 № 06-1651/281)

Рецензенти: В.П. Ольшанський, професор кафедри прикладної механіки АЦЗ України, д.ф.-м.н., професор;

В.М. Сирих, завідувач сектором пожежно-технічних досліджень та досліджень у галузі охорони праці Харківського НДІ судових експертиз, доцент, к.т.н.

Тарахно О.В.

Теоретичні основи пожежовибухонебезпеки: Підручник. - Харків: Т19 АЦЗУ, 2005. – 315 с.

У підручнику узагальнено відомості щодо наукових уявлень про тепловий та ланцюговий механізми горіння та вибуху, розвиток ламінарного та турбулентного горіння, умови переходу дефлаграційного горіння до детонації, сучасні підходи до математичного моделювання динаміки небезпечних факторів пожежі в приміщенні, умови припинення горіння, останні досягнення в області розробки сучасних вогнегасних засобів, способи підвищення ефективності вогнегасних засобів. Знання цих теоретичних положень дозволяє глибоко усвідомити вплив різних факторів на умови виникнення горіння, надають можливість керувати процесом горіння, проводити наукові дослідження у галузі протипожежного захисту та пожежогасіння, передбачати розвиток реальних пожеж та їх наслідків, науково обґрунтовано оцінювати пожежну небезпеку сучасних технологічних процесів, досліджувати пожежі та розробляти науково обґрунтовані технічні висновки з причин їх виникнення.

УДК 614.84 +519

ББК

© Тарахно О.В.

©АЦЗУ, 2005

ВСТУП

Для успішної та ефективної боротьби з пожежами фахівцям органів та підрозділів цивільного захисту необхідно знати механізм і закономірності виникнення горіння, його розвитку та припинення, умови, за яких горіння може призвести до вибуху.

Теоретичний матеріал навчальної дисципліни “Теоретичні основи пожежовибухонебезпеки” базується на знаннях із дисциплін “Фізика”, “Хімія”, “Термодинаміка й теплопередача” і “Теорія розвитку та припинення горіння”. Як дисципліна професійного напрямку вона використовує теоретичні дослідження в галузі пожежовибухонебезпеки, практичний досвід органів та підрозділів цивільного захисту щодо протипожежних заходів та гасіння пожеж.

Основою навчальної дисципліни “Теоретичні основи пожежовибухонебезпеки” є вивчення теоретичних положень виникнення теплового та ланцюгового вибуху, ламінарного та турбулентного поширення полум'я, особливостей дефлаграційного та детонаційного горіння, основних моделей розвитку пожежі в приміщенні, умов припинення кінетичного та дифузійного горіння, способів підвищення ефективності вогнегасних засобів.

“Теоретичні основи пожежовибухонебезпеки” як наукова дисципліна є теоретичною основою для вирішення науково-дослідних задач, проведення інженерних розрахунків щодо забезпечення умов пожежної безпеки на об'єктах народного господарства, прогнозування динаміки небезпечних факторів при пожежі в приміщенні з використанням комп'ютерного моделювання, застосування сучасних методів підвищення ефективності вогнегасних засобів.

Мета дисципліни полягає в тому, щоб закласти фундамент наукових уявлень про горіння та вибух, дати ключ до глибокого розуміння цих явищ, навчити слухачів досліджувати та науково обґрунтовано оцінювати пожежну небезпеку сучасних технологічних процесів, надати поглиблені знання щодо механізмів виникнення, розвитку та припинення процесу горіння, ознайомити з останніми досягненнями в області розробки сучасних вогнегасних засобів, надати уявлення про сучасні підходи до математичного моделювання динаміки небезпечних факторів пожежі, сформувати навички самостійного освоєння сучасних наукових досягнень у галузі протипожежного захисту.

Знання цих теоретичних положень дозволять не тільки глибоко зрозуміти вплив різних факторів на умови виникнення горіння, але й нададуть можливість керувати процесом горіння, проводити наукові дослідження у галузі протипожежного захисту та пожежогасіння; передбачати розвиток реальних пожеж та їх наслідків, а також прогнозувати ймовірні ситуації, які можуть статися у разі виникнення пожежі, досліджувати пожежі та розробляти науково обґрунтовані технічні висновки з причин їх виникнення.

РОЗДІЛ 1. МАТЕМАТИЧНА ТЕОРІЯ ВИНИКНЕННЯ І РОЗВИТКУ ГОРІННЯ ТА ВИБУХУ

ГЛАВА 1. УМОВИ ІНІЦІУВАННЯ ТЕПЛОВОГО ТА ЛАНЦЮГОВОГО ВИБУХУ

§1 Ініціювання процесів горіння. Тепловий вибух

Всі різноманітні прояви горіння можуть належати двом основним явищам – виникненню й поширенню горіння.

Виникнення полум'я завжди є підсумком прогресуючого самоприскорення реакції, яке стає можливим тільки за наявності певних термічних умов, що створюються зовнішнім джерелом – іскровим розрядом, розігрітими стінками посудини, адіабатичним стисненням тощо. Усі ці зовні різні види займання об'єднані спільними закономірностями теплового й ланцюгового самоприскорення реакції, які визначають природу теплового вибуху і ланцюгового займання.

Коли головним предметом розгляду є сам процес самоприскорення реакції незалежно від властивостей початкового джерела тепла, процес виникнення полум'я прийнято називати самоспалахуванням.

У випадку реакцій горіння завжди існують такі умови, за яких швидкість виділення тепла від реакції перевищує швидкість тепловіддачі від реагуючої системи через зовнішні межі (стінки посудини) у навколишній простір. Тобто, внаслідок хімічної реакції зростає температура горючої суміші, а внаслідок підвищення температури зростає швидкість реакції й тепловиділення (згідно із законом Арреніуса $\omega_{xp} \sim k \cdot \exp(-E/RT)$). Так створюється безперервне, наростаюче у часі збільшення швидкості реакції й підвищення температури газу, доки не

буде досягнута дуже велика й неконтрольована швидкість тепловиділення, що і характеризує займання.

§ 1.1 Теплова теорія самоспалахування Семенова

Якісні уявлення Вант-Гоффа про займання як тепловий саморозгін реакції набули кількісне трактування у відомих роботах М.М. Семенова щодо теорії теплового вибуху, яка стала основою для подальшого розвитку фізико-хімічної теорії самоспалахування.

Принциповим положенням теорії М.М. Семенова є те, що до аналізу, здавалося б, суто нестационарного процесу, яким є процес самоспалахування, застосовується стаціонарний підхід. Умова появи нестационарного режиму (вибуху) формулюється як умова порушення стаціонарного режиму, тобто неможливість протікання повільної реакції з тепловиділенням у системі, урівноваженою тепловіддачею від системи в навколишнє середовище.

Основні положення теплової теорії самоспалахування М.М. Семенова:

1. Критична умова спалахування відповідає рівності швидкостей тепловиділення в системі й тепловіддачі від реагуючого газу в навколишнє середовище, нагрітого до температури самоспалахування.

2. Тепловиділення в системі обумовлено наявністю екзотермічної хімічної реакції, протікання якої не супроводжується значною зміною концентрацій реагуючих компонентів.

3. Тепловіддача від системи відбувається в навколишнє середовище через стінки посудини з поверхнею S за рахунок конвекції.

4. Збільшення швидкості хімічної реакції відбува-

ється лише за рахунок збільшення температури в системі.

5. Температура та швидкість хімічної реакції по всьому об'єму реакційної посудини однакові (однорідне поле температур та швидкостей реакції).

Зміна температури системи з часом буде залежати від співвідношення тепловиділення від хімічної реакції й тепловіддачі в навколишнє середовище:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{q(+)-q(-)}{\rho c_v},$$

де $q(+)$ – інтенсивність виділення тепла в системі внаслідок протікання хімічної реакції окислення;

$q(-)$ – інтенсивність віддачі тепла від системи в навколишнє середовище;

ρ – густина системи;

c_v – теплоємність системи за постійного об'єму.

Умова стаціонарного протікання реакції ($T = \text{const}$) полягає в рівності інтенсивностей тепловиділення $q(+)$ й тепловіддачі $q(-)$.

Інтенсивність тепловиділення в об'ємі $V_{гс}$ складає:

$$q(+)=V_{гс}Q_{н}\omega_{хр},$$

$$q(+)=Q_{н}V_{гс}\varphi_{гр}^m\varphi_{ок}^n k_o \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT}\right), \quad (1.1)$$

де $Q_{н}$ – нижча теплота згоряння горючої речовини;

$V_{гс}$ – об'єм горючої системи;

$\varphi_{гр}$ – концентрація горючої речовини;

$\varphi_{ок}$ – концентрація окислювача;

m, n – стехіометричні коефіцієнти відповідно при горючій речовині й окислювачі в реакції горіння;

k_0 – константа швидкості хімічної реакції;

$E_{\text{акт}}$ – енергія активації;

R – універсальна газова стала;

T – температура системи.

Зміна $q(+)$ з температурою за різного початкового тиску (P_1, P_2, P_3) показана на рис. 1.1 серією кривих 1, 2, 3.

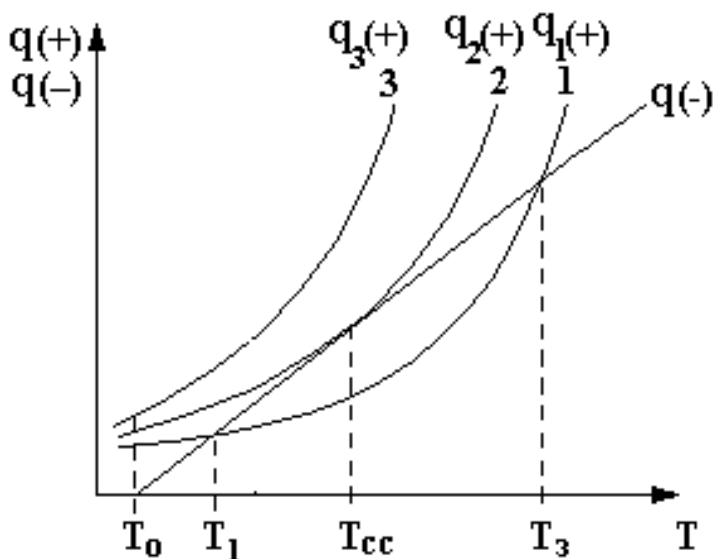


Рис. 1.1 – Зміна $q(+)$ та $q(-)$ з температурою у разі різних значень початкового тиску (P_1, P_2, P_3)

Якщо теплопередача від газу до стінок здійснюється тільки теплопровідністю (тобто за відсутності конвекційних потоків і турбулентного переносу тепла), швидкість віддачі тепла в стінки посудини з поверхнею $S_{\text{ТВ}}$ і температурою T_0 від реагуючого газу не залежить від тиску, й її зміна з температурою буде виражена рівнянням:

$$q(-) = \alpha S_{\text{ТВ}} (T - T_0), \quad (1.2)$$

де α – коефіцієнт теплопередачі;

$S_{\text{ТВ}}$ – площа тепловіддачі;

T_0 – температура навколишнього середовища.

Графік зміни швидкості тепловіддачі із змінною температурою T відображається прямою, що проходить через точку $(T_0, 0)$ (рис. 1.1).

За умови $P = P_1$ (крива 1) швидкість тепловиділення $q_1(+)$ спочатку перевищує швидкість тепловіддачі $q(-)$, що призводить до деякого розігрівання газу від T_0 до T_1 . Але оскільки за більш високих температур швидкість тепловіддачі перевищує швидкість тепловиділення від реакції, то подальше підвищення температури газу припиниться, – збільшення швидкості реакції в цих умовах виявляється неможливим.

Навпаки, у разі значно більш високого початкового тиску $P = P_3$ (крива 3) швидкість тепловиділення $q_3(+)$ завжди буде перевищувати швидкість тепловіддачі, що буде спричиняти прогресивне розігрівання газу й збільшення швидкості тепловиділення аж до займання.

Між P_1 і P_3 є такий тиск P_2 , за якого пряма тепловіддача дотикається кривої тепловиділення $q_2(+)$, що відповідає цьому тиску (крива 2). Це є мінімальний тиск за даної початкової температури газу, за якого швидкість тепловиділення зрівнюється із швидкістю тепловіддачі, і реакція обов'язково переходить у вибух. Тиск у системі обумовлений концентрацією речовин. Збільшення концентрації завжди призводить до вибуху, а за менших концентрацій стан системи є стабільним, хоча для таких систем існує більш висока температура, за якої можливе займання (за температури T_3).

Може здатися, що будь-яка екзотермічна реакція, незалежно від ступеня розбавлення реагуючих компонентів, повинна мати температуру займання. Але це не обов'язково, тому що швидкість зростання температури буде залежати від теплоємності системи, а за значного розбавлення реакція може завершитися раніше, ніж буде досягнуто межу займання.

Можна, навпаки, поступово підвищувати початкову температуру газу (тобто температуру стінок посудини T_0) за незмінного тиску. Тоді зміну швидкості тепловіддачі за різних початкових температур (T_{01} , T_{02} , T_{03}) буде представлено серією прямих (1, 2, 3) з однаковим кутом нахилу, відповідним незмінному значенню коефіцієнта теплопередачі α , . рис. 1.2, серія кривих 1, 2, 3.

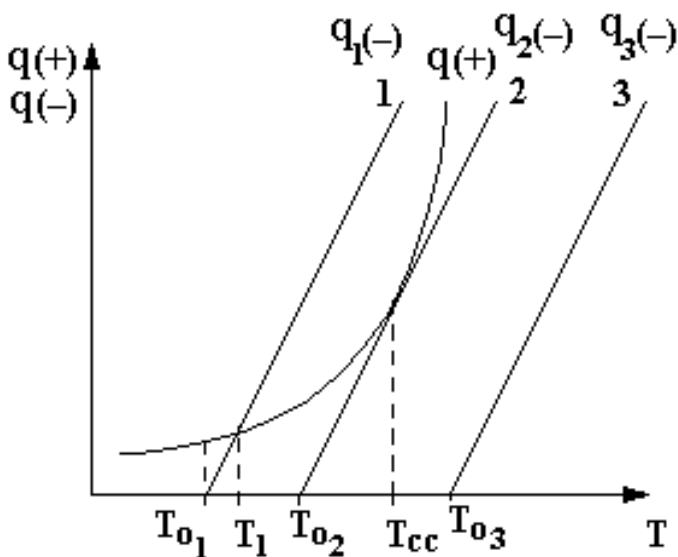


Рис. 1.2 – Зміна інтенсивностей тепловиділення $q(+)$ і тепловіддачі $q(-)$ з температурою за різних початкових температур (T_{01} , T_{02} , T_{03})

За відносно низької початкової температури стінок T_{o_1} швидкість тепловіддачі $q_1(-)$ після нагріву газу до температури T_1 перевищує швидкість тепловиділення від реакції $q(+)$, і подальше розігрівання газу і займання неможливі.

У разі більш високої температури стінок T_{o_3} швидкість тепловіддачі $q_3(-)$ різко знижена так, що швидкість тепловиділення перевищує швидкість тепловіддачі. Це призводить до прогресивного розігріву газу і займання. Деяке проміжне значення температури стінок T_{o_2} відповідає саме такій швидкості тепловіддачі $q_2(-)$, коли пряма тепловіддачі торкається кривої тепловиділення. Це значення температури являє собою мінімальну температуру виникнення горіння або температуру самоспалахування за даного тиску.

Згідно з теорією, співвідношення між граничними мінімальними значеннями тиску і температури, за яких можливо займання газу, визначається умовою дотичності кривої швидкості тепловиділення від реакції до прямої швидкості тепловіддачі від реагуючого газу в стінки посудини і рівністю в точці дотику (за умови $T = T_{cc}$):

$$q(+)=q(-);$$

$$\left. \frac{dq(+)}{dT} \right|_{T_{cc}} = \left. \frac{dq(-)}{dT} \right|_{T_{cc}} ;$$

$$\left. \frac{d^2q(+)}{dT^2} \right|_{T_{cc}} > 0.$$

Використовуючи вирази для тепловиділення (1.1) і тепловіддачі (1.2), отримуємо:

$$Q_H V_{гс} \varphi_{гр}^m \varphi_{ок}^n k_o \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT_{сc}}\right) = \alpha S_{твід} (T_{сc} - T_o). \quad (1.3)$$

Диференціюючи це рівняння за температурою, отримаємо:

$$Q_H V_{гс} \varphi_{гр}^m \varphi_{ок}^n k_o \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT_{сc}}\right) \frac{E_{акт}}{RT_{сc}^2} = \alpha S_{твід}. \quad (1.4)$$

Розділивши рівняння (1.3) на (1.4), отримаємо:

$$\frac{RT_{сc}^2}{E_{акт}} = T_{сc} - T_o,$$

$$T_{сc}^2 - \frac{E_{акт}}{R} T_{сc} + \frac{E_{акт}}{R} T_o = 0.$$

Вирішуючи дане рівняння відносно температури, отримаємо:

$$\begin{aligned} T_{сc} &= \frac{E_{акт}}{2R} \pm \sqrt{\left(\frac{E_{акт}}{2R}\right)^2 - \frac{E_{акт}}{R} T_o} = \\ &= \frac{E_{акт}}{2R} \pm \frac{E_{акт}}{2R} \sqrt{1 - \frac{4R}{E_{акт}} T_o} \end{aligned}$$

Використовуючи розкладання підкореневого виразу

по $T_0/E_{\text{акт}}$ у ступеневий ряд Маклорена, отримаємо:

$$T_{\text{сс}} = \frac{E_{\text{акт}}}{2R} \pm \frac{E_{\text{акт}}}{2R} \left(1 - \frac{2R}{E_{\text{акт}}} T_0 - \frac{2R^2}{E_{\text{акт}}^2} T_0^2 \right).$$

Оскільки визначається мінімальна температура спалахування, то з двох можливих рішень даного рівняння вибираємо менше:

$$T_{\text{сс}} \approx T_0 + \frac{RT_0^2}{E_{\text{акт}}}$$

або

$$\Theta \equiv T_{\text{сс}} - T_0 \approx \frac{RT_0^2}{E_{\text{акт}}}. \quad (1.5)$$

Величина $\Theta = \frac{RT_0^2}{E_{\text{акт}}}$ називається *характеристичним*

інтервалом температури і визначає необхідне початкове розігрівання реагуючої суміші від температури T_0 , за якого відбувається порушення теплової рівноваги, що призводить до теплового вибуху. Це така зміна температури, за якої швидкість хімічної реакції збільшується в e разів.

Температура $T_{\text{сс}}$ називається *температурою самоспалахування* – найменшою температурою системи, за якої відбувається різке збільшення швидкості екзотермічної реакції, що призводить до появи полум'яного горіння.

За експериментальними даними для більшості

вуглеводнів температура самоспалахування в повітрі рідко буває нижче за 500 К. Прийmemo температуру стінок посудини $T_0 \approx 500 \text{ K}$, тоді початкове розігрівання становитиме $\Theta \approx 25 \div 40^\circ\text{C}$. Тому на практиці температурою самоспалахування вважається температура стінок посудини, за якої відбувається самоспалахування горючої суміші.

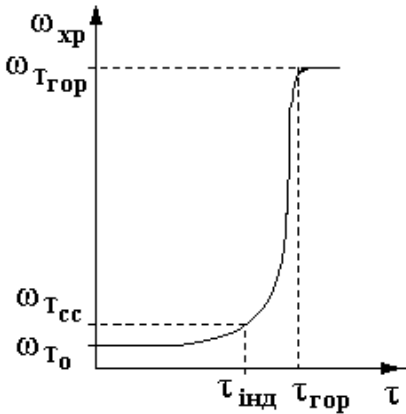
Проміжок часу, протягом якого в реагуючій суміші досягається початкове розігрівання і система нагрівається до температури самоспалахування, називається *періодом індукції* теплового вибуху. Фактична поява полум'я в горючій системі відбувається не в момент розігріву її до температури самоспалахування, а згодом ще деякий проміжок часу. Отже, основний час реакції складається з часу індукції, після чого вона розганяється настільки швидко, що на інше хімічне перетворення йде нехтовно малий час:

$$\tau_{\text{гор}} = \tau_{\text{інд}} + \tau_{\text{хр}}.$$

Якщо за період індукції вибрати час, протягом якого швидкість реакції досягає 5% від своєї максимальної величини за температури горіння, то на період індукції припадає 85% часу всього процесу займання (рис. 1.3).

У разі збільшення енергії активації відбувається ще більш чітке розділення процесу на тривалу індукційну стадію, протягом якої реагуюча речовина майже не витрачається, і подальше практично миттєве вигорання реагенту. Так, за значення параметра $E_{\text{акт}}/RT_0 = 25$ період індукції триває вже 99,97% часу всієї реакції. Тому на практиці за період індукції приймають проміжок часу, протягом якого горюча суміш саморозігрівається від температури стінок посудини T_0 до появи полум'яного

горіння.



$$\omega_{xp}(T_{cc}) = 0,05\omega_{xp}(T_{gor}),$$

$$\omega_{xp}(T_{cc}) = e \cdot \omega_{xp}(T_0).$$

Рис. 1.3 – Зміна швидкості хімічного перетворення з часом

Якщо підставити результат (1.5) у рівняння (1.4), можна вирішити його відносно критичної концентрації компонентів горючої суміші ϕ_i на передвибуховій межі:

$$Q_H V_{gc} \phi_i k_0 \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT_{cc}}\right) = \alpha S_{твід} \frac{RT_0^2}{E_{акт}},$$

$$\phi_i = \frac{\alpha S_{твід} RT_0^2}{Q_H V_{gc} E_{акт} k_0} \exp\left(\frac{E_{акт}}{RT_{cc}}\right), \quad (1.6)$$

де ϕ_i – концентрація компонента горючої суміші, який знаходиться в нестачі. За умови надлишку окислювача компонентом, якого не вистачає в системі, є горюча речовина, а за умови нестачі окислювача таким компонентом є кисень.

Для вирішення цього рівняння необхідно знати параметри кінетики реакції, які в більшості випадків

недостатньо вивчені. Крім того, коефіцієнт тепловіддачі сам залежить від складу суміші.

Теорія М.М. Семенова є асимптотичною теорією, оскільки фактично досягнення стаціонарного режиму буде відбуватися асимптотично. Відрізняючись наочністю і простотою, вона дає добрі якісні і кількісні результати для багатьох реальних реагуючих систем, у яких великі теплоти реакції і великі енергії активації хімічної реакції.

§ 1.2 Стаціонарна теорія теплового вибуху Франк-Каменецького

Виведення умов теплового вибуху отримано для ідеалізованих умов, у припущенні, що в усьому об'ємі реагуючого газу під дією вільної конвекції встановлюється однакова температура і, відповідно, однакова швидкість реакції, так, що весь температурний перепад зосереджений у вузькому прикордонному шарі газу біля стінок посудини. У разі цілком однакової температури по об'єму газу повинно було б статися одночасне займання всієї системи. Прийняття однорідного поля температур виявляється в суперечності з дослідними даними, із яких добре відомо, що спалахування завжди починається в точці, а потім полум'я поширюється по всьому об'єму посудини.

Випадок, коли розподіл температури неоднорідний по об'єму реакційної посудини, докладніше розглянуто Д.А. Франк-Каменецьким.

Основні положення теплової теорії самоспалахування Д.А. Франк-Каменецького:

1. У газі, який міститься в нагрітій посудині, за відсутності тепловиділення від реакції, завжди встановлюється деякий стаціонарний розподіл

температури з максимумом у центрі посудини і з поступовим її зниженням до стінок.

2. Тепло переноситься від середовища, що має температуру T , до стінок реактора, що мають температуру T_0 , за рахунок теплопровідності.

3. Не враховується зміна швидкості перетворення по перетину посудини, яка зумовлена неізотермічним режимом. Швидкість реакції приймається середньою, яка відповідає середньому значенню температури по перетину (ефективна температура T_{ef} .)

4. За період часу встановлення стаціонарного стану зміна початкової концентрації реагуючих речовин невелика.

Стаціонарний розподіл температури може бути порушено тільки прогресуючим тепловиділенням від реакції. Була вирішена задача про тепловий вибух у посудинах правильної форми (у шарі між двома нескінченними паралельними пластинами, що мають рівну температуру, нескінченному циліндрі й у сферичній посудині), а також у посудинах довільної форми.

Щоб знайти розподіл температури в реакторі, необхідно вирішити рівняння стаціонарної теплопровідності з рівномірно розподіленими джерелами тепла. Стаціонарний розподіл температур за умови виділення тепла реакції описується рівнянням:

$$\lambda \nabla^2 T = -Q_n \omega_{xp}, \quad (1.7)$$

де $\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$ – швидкість зміни температури системи в напрямках x , y , z .

Якщо швидкість реакції залежить від концентрації тільки одного компонента ϕ_i , який знаходиться в системі в

нестачі, рівняння (1.7) можна записати у вигляді:

$$\nabla^2 T = -\frac{Q_H}{\lambda} \Phi_i k_o \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT_{cc}}\right). \quad (1.8)$$

Для рішення цього рівняння, яке навіть у найпростішому випадку не інтегрується, Франк-Каменецький застосував перетворення – розкладання в ряд показника експоненти.

Виконаємо наступне перетворення:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \frac{1}{T_0} = \frac{1}{T_0} + \frac{(T_0 - T)}{TT_0} = \frac{1}{T_0} - \frac{(T - T_0)}{TT_0}.$$

Враховуючи, що $T - T_0 \approx RT_0^2/E_{акт} \equiv \Theta \ll T_0$, отриманий вираз можна записати у вигляді:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{(T - T_0)}{T_0^2},$$

тоді

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{E_{акт}}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) &= \exp\left(-\frac{E_{акт}}{R} \cdot \frac{1}{T_0}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_{акт}}{R} \cdot \frac{(T - T_0)}{T_0^2}\right) = \\ &= \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT_0}\right) \exp\left(\frac{E_{акт}\Theta}{RT_0^2}\right). \end{aligned} \quad (1.9)$$

Перетворимо $\nabla^2 T$:

$$\nabla^2 T = \nabla^2(\Theta + T_0) = \nabla^2 \Theta.$$

Після цього стаціонарний розподіл температури в системі з урахуванням (1.8), (1.9) наближено виглядатиме так:

$$\nabla^2 \Theta = -\frac{Q_H}{\lambda} \varphi_i k_o \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT_o}\right) \exp\left(\frac{E_{акт} \Theta}{RT_o^2}\right).$$

Якщо r є характерним розміром посудини, то, вводячи безрозмірні координати $x/r = \xi$, можна записати:

$$\nabla_{\xi}^2 = r^2 \nabla^2.$$

Позначимо $\frac{E_{акт} \Theta}{RT_o^2}$ через Ψ , тоді, з урахуванням

попереднього виразу, отримуємо рівняння стаціонарного розподілу температур у вигляді:

$$\nabla^2 \Theta \equiv \nabla^2 \left(\Psi \frac{RT_o^2}{E_{акт}} \right) = \frac{RT_o^2}{E_{акт}} \cdot \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi^2};$$

$$\frac{RT_o^2}{E_{акт}} \cdot \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi^2} = -\frac{Q_H}{\lambda} \varphi_i k_o \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT_o}\right) \exp\left(\frac{E_{акт} \Theta}{RT_o^2}\right);$$

$$\nabla_{\xi}^2 \Psi = -\frac{E_{акт}}{RT_o^2} r^2 \frac{Q_H}{\lambda} \varphi_i k_o \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT_o}\right) \exp \Psi.$$

Позначивши $\frac{E_{акт}}{RT_o^2} r^2 \frac{Q_H}{\lambda} k_o \varphi_i \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT_o}\right)$ через δ ,

отримаємо рівняння:

$$\nabla_{\xi}^2 \Psi = -\delta \cdot e^{\Psi}. \quad (1.10)$$

За деякої температури такий розподіл стане неможливим; цю температуру ми і будемо вважати температурою самоспалахування. Зв'язок її з тепловим ефектом і швидкістю реакції, теплопровідністю суміші, формою й розмірами посудини може бути знайдений при вирішенні даного рівняння.

Вирішення отриманого рівняння можливе лише до певного значення параметра $\delta = \delta_{кр}$. Це значення буде визначати умову існування стаціонарного протікання реакції. За умови $\delta > \delta_{кр}$ стаціонарні рішення неможливі, температура прогресивно зростає й відбувається самоспалахування. Якщо $\delta < \delta_{кр}$, самоспалахування не відбудеться, а в системі встановиться деякий стаціонарний режим із температурою меншою, ніж T_{cc} .

Умова порушення стаціонарного розподілу температур дає критерій теплового самоспалахування в загальному вигляді:

$$\frac{E_{акт}}{RT_0^2} r^2 \frac{Q_H}{\lambda} k_0 \phi_i \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT_0}\right) > \delta_{кр}.$$

Цей параметр визначає зв'язок між критичними параметрами системи на вибуховій межі. Можливість самоспалахування тим більша, чим вища початкова температура, більші радіус посудини, концентрація реагуючих речовин, швидкість реакції та чим менший коефіцієнт тепловіддачі.

Таким чином, знаходження умов займання даної горючої суміші зводиться до знаходження критичного значення $\delta_{кр}$, яке залежить від розмірів посудини і її температури. Очевидно, що для посудин різної форми величина $\delta_{кр}$ буде різною.

З рівняння (1.10) випливає, що відповідно до критичної умови, для δ існує критична величина перегріву в середині посудини:

$$\Psi \equiv \Theta \frac{E_{акт}}{RT_0^2} = (T - T_0) \frac{E_{акт}}{RT_0^2},$$

$$(T - T_0)_{max} = \Psi_{крит} \frac{RT_0^2}{E_{акт}}.$$

Форма посудини	Значення $\delta_{кр}$
Нескінченна плоскопаралельна посудина	$\frac{\pi^2}{4}$
Нескінченна смуга шириною p та товщиною l	$\frac{\pi^2}{4} \left[1 + \left(\frac{l}{p} \right)^2 \right]$
Прямокутний паралелепіпед висотою h	$\frac{\pi^2}{4} \left[1 + \left(\frac{l}{p} \right)^2 + \left(\frac{l}{h} \right)^2 \right]$
Нескінченний циліндр	2,0
Сфера	π^2

Величина передвзбухового розігрівання $(T - T_0)_{max}$ також залежить від розмірів і форми посудини; так $\Psi_{крит}$ для плоскої посудини дорівнює 1,2; для циліндричної

посудини – 1,37; для сферичної посудини – 1,60.

Потрібно зазначити, що в стаціонарній теорії не враховується зміна концентрації компонентів за період індукції. Поряд із стаціонарними теоріями існує нестаціонарна теорія теплового вибуху, розроблена О.М. Годесом, яка враховує протікання реакції в системі (зміну концентрації компоненту суміші) у часі. Чітке рішення рівняння теплопровідності з урахуванням зміни швидкості реакції перетворення за перетином посудини й істинного розподілу температури дає результати, близькі до наближених.

Вигоряння за період індукції має особливо важливе значення для порівняно слабоізотермічних процесів. Такі явища прийнято називати не самоспалахуванням, а самозайманням, оскільки вони не супроводжуються зовнішньою картиною вибуху. Але фізична природа критичної умови виникнення горіння залишається тією ж, і дану математичну теорію правомірно застосовувати.

Рекомендована література: 1, 3, 4, 5, 6, 12, 14, 16, 17, 25.

§ 2 Теорія ланцюгового самоспалахування

У теорії теплового вибуху нагрівання являє єдину причину прогресивного збільшення швидкості хімічної реакції й швидкості тепловиділення. Хімічне перетворення, з точки зору цієї теорії, є тільки гальмуючим чинником, оскільки за мірою витрачання вихідної речовини зменшується швидкість хімічних реакцій.

Проте, тепловий вибух не є єдино можливим механізмом виникнення горіння. Самоприскорення реакції

можливо при накопиченні в реагуючій системі як тепла, так і хімічно активних продуктів. Існує значний клас хімічних реакцій, до якого відносяться всі реакції окислення вуглеводнів киснем, швидкість яких зростає в міру накопичення продуктів реакції. Такі реакції називаються автокаталітичними.

§ 2.1 Вибух для автокаталітичних реакцій

Під назвою *автокаталітичних реакцій* об'єднується великий клас реакцій, швидкість яких зростає при накопиченні в системі деяких продуктів самої реакції. Характерною особливістю таких реакцій є те, що вони протікають за умови збільшення концентрації каталізатора. Тому швидкість автокаталітичної реакції в початковий період зростає і лише на більш глибоких стадіях, внаслідок зменшення концентрації вихідних речовин, ріст швидкості змінюється на падіння.

Швидкість автокаталітичної реакції описується рівнянням:

$$\omega_{\text{акат}} = \varphi_x (\varphi_a - \varphi_x) k_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}\right), \quad (1.11)$$

де φ_x – концентрація продукту реакції;

φ_a – початкова концентрація вихідної речовини.

Швидкість автокаталітичної реакції зростає у разі незмінної температури за мірою збільшення φ_x і досягає максимального значення при витраченні половини вихідної речовини, тобто при $\varphi_x = \varphi_a/2$.

До початку перетворення $\varphi_x = 0$, отже, згідно (1.11) швидкість автокаталітичної реакції дорівнює нулю. Тому

для ініціювання автокаталітичної реакції необхідно за допомогою будь-якого стороннього джерела забезпечити утворення деякої початкової концентрації каталізуючого продукту. Іншими словами, необхідною умовою початку автокаталітичної реакції є наявність у системі деякої кількості каталізуючого продукту (початкова затравка). Проте, автокаталітична реакція може також розпочатися, якщо в системі, нарівні з процесом самого автокаталізу, паралельно протікає звичайна повільна некаталітична реакція першого порядку, яка підпадає під закон нормальної кінетики. Остання реакція є джерелом утворення початкової концентрації активного продукту, що забезпечує початкову швидкість для основної реакції. Тоді швидкість автокаталітичної реакції потрібно представляти у виді суми швидкостей двох реакцій:

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi_x}{d\tau} &= \omega_{\text{норм}} + \omega_{\text{акат}} = \\ &= k_1\varphi_a \exp\left(-\frac{E_{\text{акт1}}}{RT}\right) + k_2\varphi_x(\varphi_a - \varphi_x)\exp\left(-\frac{E_{\text{акт2}}}{RT}\right). \end{aligned} \quad (1.12)$$

За умови $\varphi_x = 0$ тільки швидкість автокаталітичної реакції дорівнює нулю ($\omega_{\text{акат}} = 0$), а швидкість звичайної реакції, хоч і має невимірно мале значення, проте відрізняється від нуля ($\omega_{\text{норм}} \neq 0$). У зв'язку з повільністю протікання звичайної реакції, її роль у процесі розвитку сумарного процесу важлива тільки на початку процесу і стає другорядною після того, як автокаталітична реакція починає переважати. Початковий період реакції, протягом якого швидкість реакції є невимірно малою й який замінюється періодом швидкого хімічного перетворення, називається *періодом індукції*. Після значного

прискорення до максимального значення швидкість хімічної реакції починає зменшуватися за рахунок збільшення ступеню перетворення (значна витрата вихідної речовини).

Кінетична крива продукту автокаталітичної реакції має S - подібний характер (рис. 1.4).

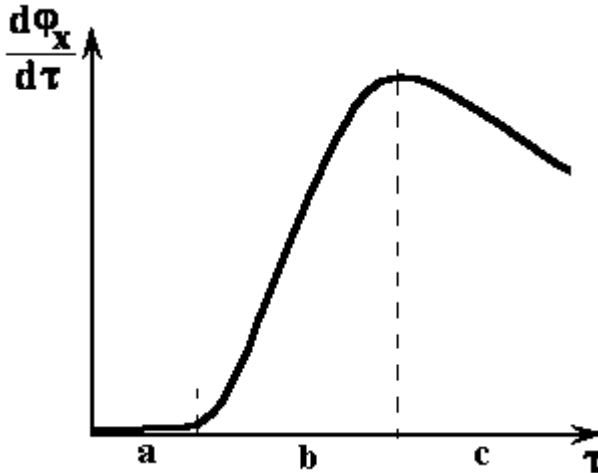


Рис. 1.4 – Кінетична крива автокаталітичної реакції: **а** – період індукції; **б** – період швидкого розвитку хімічного перетворення; **с** – період зменшення швидкості хімічної реакції внаслідок витрати реагуючих речовин

Особливістю автокаталітичного передвибухового процесу є те, що наростання швидкості реакції відбувається незалежно від того, чи має місце при цьому підвищення температури системи, чи ні, тобто швидкість автокаталітичних реакцій може зростати незалежно від підвищення температури. Більше того, збільшення швидкості хімічного перетворення може відбуватися навіть тоді, коли швидкість тепловиділення менше, ніж

швидкість тепловіддачі, тобто і за умови зниження температури газу.

Після того як унаслідок автокаталітичного прискорення хімічної реакції швидкість тепловиділення перевищить швидкість тепловідведення, починається прогресуюче прискорення реакції й тепловиділення не тільки під впливом каталітичного продукту, але і завдяки безперервному підвищенню температури системи. Таким чином, передвибуховий процес власне теплового вибуху починається лише після досягнення, внаслідок автокаталітичного процесу, деякої критичної швидкості реакції $\omega_{кр}$ і відповідної критичної швидкості тепловиділення.

Істотною особливістю реакцій у суміші вуглеводнів та кисню є те, що автокаталіз обумовлений у них не кінцевими продуктами реакції, а вільними радикалами, що утворюються в результаті проміжних хімічних перетворень. Автокаталітичні процеси цього типу відносяться до класу так званих ланцюгових реакцій. Вільні радикали чи атоми за певних умов можуть стати автокаталітичними агентами реакції.

Виникнення горіння, викликане різким прискоренням реакції в результаті прогресуючого наростання концентрації вільних радикалів за постійної температури (без помітного розігріву), називається *ланцюговим самоспалахуванням*.

§ 2.2 Ланцюговий механізм реакції

Ланцюговими процесами називаються процеси, у яких перетворення вихідних речовин у продукти реакції здійснюється шляхом регулярного чергування декількох реакцій за участю вільних радикалів, що йдуть із

зберіганням вільної валентності.

Вільні радикали або активні молекули, що утворюються на елементарних стадіях ланцюгової реакції і беруть участь у ланцюговій реакції, називають **активними центрами**.

Великий запас енергії таких продуктів обумовлює їх високу реакційну спроможність, але також визначає й їхню нестійкість: схильність до самовільного об'єднання з утворенням малоактивних продуктів – рекомбінації. Тому активні центри утворюються у значних кількостях лише під впливом потужних зовнішніх чинників.

Ідея ланцюгового механізму реакції з'явилася в 1911 р. у зв'язку з виявленою Боденштейном різкою аномалією в реакції взаємодії хлору з воднем під впливом освітлення. Відповідно до сформульованого Ейнштейном закону фотохімічної еквівалентності, на кожний поглинений квант променистої енергії може реагувати тільки одна молекула. Тим часом, у дійсності, на кожний поглинений квант світла утворюється до 106 молекул **HCl**. Рішення цього протиріччя давало нове уявлення про такий розвиток реакції, за якого світло тільки ініціювало хімічну реакцію, створюючи для неї початкові активні центри, від кожного з яких може розвиватися довгий ланцюг хімічних перетворень.

Середнє число молекул кінцевого продукту реакції, утворених одним початковим активним центром, називається **довжиною ланцюга ν** . У ряді випадків довжина ланцюга досягає сотень тисяч ланок.

Обернена величина середньої довжини ланцюга – **ймовірність обриву ланцюга β** .

Процес, у якому замість кожного початкового центру, що вступив у реакцію, виникає тільки один новий центр (у даному прикладі поперемінно атоми **H** та **Cl**),

породжує *прямий* або *нерозгалужений ланцюг*. Характерна риса процесів із нерозгалуженим ланцюговим механізмом полягає в тому, що протягом значного проміжку часу (порівняного з часом повного перетворення) концентрація активних центрів істотно не змінюється - активні центри утворюються в тій же кількості, що і витрачаються. Вибух у такій реакції може носити лише тепловий характер.

Каталіз активними центрами може призводити до вибуху лише в тому випадку, коли в ході реакції відбувається розвиток ланцюга й збільшення концентрації активних центрів.

Ланцюгові реакції, що йдуть із розгалуженням ланцюгів, називаються *розгалуженими*. При цьому концентрація активних центрів може зростати незалежно від умов початкового ініціювання.

Для того, щоб ланцюгові реакції розпочалися, необхідно, щоб у системі з'явилися початкові активні центри.

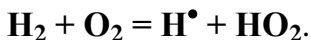
Зародженням (ініціюванням) ланцюгів називається стадія ланцюгової реакції, в якій утворюються вільні радикали з валентнонасичених молекул. Зародження ланцюга – завжди ендотермічна реакція, що протікає з поглинанням енергії, яка необхідна для розриву міжмолекулярних зв'язків.

Вільні радикали можуть утворюватися з молекул вихідних речовин за гомогенним або гетерогенним механізмом.

Гомогенне зародження ланцюгів відбувається в об'ємі системи у результаті мономолекулярного розпаду валентнонасичених молекул, які легко розпадаються (прикладом може бути перекис, що має зв'язок **O-O**):

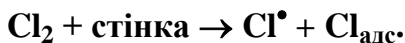


або внаслідок бімолекулярної взаємодії:

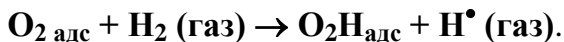


Початкові вільні радикали можуть бути отримані при введенні в систему спеціальних речовин-ініціаторів, які в таких випадках називаються *сенсibiliзаторами*. Такі речовини легко утворюють вільні радикали завдяки тому, що процес їхнього розкладання, тобто початкового ініціювання, має значно нижчу енергію активації, ніж вихідні речовини системи. Такими речовинами в процесі окислення можуть виступати перекиси, азосполуки.

При гетерогенному зародженні існує додатковий фактор, що збільшує швидкість початкового ініціювання, – це зниження енергетичного бар'єра розкладання за рахунок гетерогенної реакції. Так, якщо молекула, що утворює активний центр, адсорбована на поверхні, то зв'язки між її атомами ослаблені, а, отже, їхній розрив вимагає меншої витрати енергії, тобто її дисоціація на атоми протікає з меншою енергією активації, ніж та ж реакція в газовій фазі:



У випадку реакції окислення водню початкове ініціювання може відбуватися за рахунок взаємодії молекули H_2 з адсорбованим на поверхні стінки киснем і утворенням “гідридного” комплексу за схемою:



Швидкість зародження ланцюгів ω_0 – число активних центрів, що утворюються в одиниці об'єму за одиницю часу. Звичайно, ця величина невелика, оскільки цей процес не ланцюговий і вимагає витрат значної кількості енергії. Для вибухових реакцій процес ініціювання не істотний. Хоча процес ініціювання ланцюгової реакції іноді може впливати на можливість самоспалахування. Ефект недостатньо вивчений; лише для деяких дослідів вірогідно встановлено, що вплив твердої поверхні на межі самоспалахування пов'язаний саме з ініціюванням, а не з обривом реакційних ланцюгів.

Отже, процес початкового зародження активних центрів представляє собою допоміжну реакцію, яка обумовлює можливість проходження в подальшому ланцюгових автокаталітичних процесів.

Енергія активації, яка необхідна для елементарних актів продовження ланцюга, повинна забезпечуватися за рахунок теплового ефекту однієї з екзотермічних реакцій продовження ланцюга.

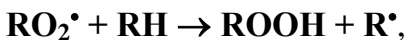
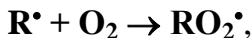
Кінетичні закономірності подальшого ланцюгового процесу істотно залежать від того, скільки активних центрів утвориться за елементарної реакції (за однієї ланки ланцюга), що визначається хімічним механізмом. Розрізняють три основні типи ланцюгових реакцій: продовження, розгалуження та обрив ланцюга.

Продовженням ланцюга називаються елементарні стадії ланцюгової реакції, що йдуть із збереженням вільної валентності і призводять до витрати вихідних речовин і утворення продуктів реакції.

Реакції продовження ланцюга можуть бути чотирьох типів:

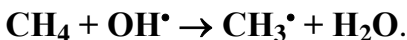
1. Взаємодія вільного радикала з молекулою однієї з вихідних речовин, що призводить до утворення нового

вільного радикала, наприклад, реакція низькотемпературного окислення вуглеводнів:



де $\mathbf{R^{\bullet}}$ – радикал вуглеводню.

2. Взаємодія вільного радикала з молекулою однієї з вихідних речовин, що призводить до утворення нового вільного радикала й молекули кінцевого продукту, наприклад, реакція високотемпературного окислення:

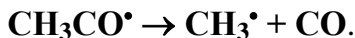


3. Мономолекулярний розпад радикала з утворенням нового радикала й молекули кінцевого продукту реакції, наприклад:

– термічний розпад:



– проміжна стадія високотемпературного окислення вуглеводнів:



4. Мономолекулярне перетворення одного радикала в інший:



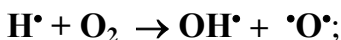
У будь-якому ланцюговому процесі повинна бути принаймні одна стадія, у якій витрачається вихідна речовина, і одна стадія, у якій утворюються продукти

реакції.

Розгалуженням ланцюгів називається елементарна стадія ланцюгового процесу, у якій перетворення активних проміжних продуктів реакції призводить до збільшення числа вільних радикалів.

Розгалуження може відбуватися:

1) у результаті реакції взаємодії вільного радикала з насиченою молекулою з утворенням іншого вільного радикала і бірадикала:

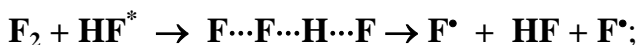


2) у реакціях збуджених насичених молекул:

а) розпад збудженої молекули на радикали:



б) взаємодія збудженої молекули з іншою насиченою молекулою, що має слабкий зв'язок:



3) у результаті перетворення стабільних продуктів ланцюгової реакції, якщо вони можуть утворювати вільні радикали легше, ніж вихідні речовини. Наприклад, гідроперекиси, що утворюються при окисленні вуглеводнів, легко розпадаються по зв'язку **O—O**:



Утворення вільних радикалів у результаті перетворень стабільних продуктів ланцюгової реакції називається **виродженням розгалуженням ланцюга**. При цьому нові ланцюги виникають через проміжок часу, який

значно перевищує час існування ланцюга.

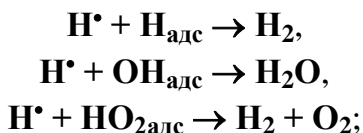
Останнім часом висловлюються міркування, які обґрунтовують можливість утворення в полум'ї (тобто в ході реакції у разі високих температур) енергетичних ланцюгів, в яких активними центрами реакції є молекули у збудженому стані. Однак радикали й атоми мають значно більшу тривалість життя, в порівнянні зі збудженими молекулами, і вступають у реакцію за наявності відносно невеликої енергії активації.

Активний центр, як і всяка молекула, хаотично рухається у реакційному середовищі, зіштовхуючись з іншими молекулами. Ланцюг хімічних перетворень буде продовжуватися, доки на якійсь ланці активний центр не вступить у реакцію, у результаті якої він уже не відновлюється. При цьому відбудеться обрив ланцюга.

Обрив ланцюга – стадія ланцюгового процесу, що призводить до зникнення вільної валентності.

Обрив буває двох типів: гомогенний (в об'ємі) і гетерогенний (на твердій поверхні). До зникнення вільних валентностей призводять три основні процеси:

1) гетерогенна взаємодія вільного радикала з матеріалом стінки посудини (йде в газах за умови низьких тисків) або твердою поверхнею домішки за рахунок адсорбції активних часток. Обрив ланцюга на стінці супроводжується утворенням стабільної молекули і відбувається при взаємодії вільних радикалів із подібними частками, які вже адсорбовані на стінці. Наприклад:



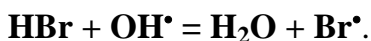
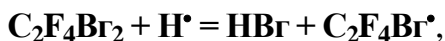
2) гомогенна взаємодія вільного радикала з іншим

вільним радикалом (рекомбінація). Рекомбінація здійснюється при потрійних співударах, коли, крім двох активних часток, є третя M , що стає акцептором надлишкової енергії:



У протилежному випадку при зіткненні двох радикалів утворюється збуджена молекула, запас енергії якої більше, ніж необхідно для її дисоціації. Така молекула нестійка і негайно знову розпадається на атоми.

3) взаємодія вільного радикала з валентнонасиченими молекулами. При цьому радикал, що утворився, малоактивний і не може продовжити ланцюг. Такі речовини називаються *інгібіторами ланцюгових реакцій*:



Таким чином, теорія розгалужених ланцюгів виходить із наступних основних положень:

1. Швидкість реакції зародження ланцюгів (тобто швидкість процесу, що призводить до виникнення активних центрів носіїв ланцюгів) дуже мала. Вона принаймні набагато нижче найменших значень швидкості, доступних кінетичним вимірюванням.

2. Ланцюги мають матеріальний характер, тобто здійснюються через посередництво атомів і радикалів, які вступають у реакцію.

3. Активні центри (атоми й радикали) можуть вступати в реакції трьох видів:

а) продовження ланцюгів реакції, за яких у ході

одного елементарного акту утворюється стільки ж активних часток, скільки і вступає в нього;

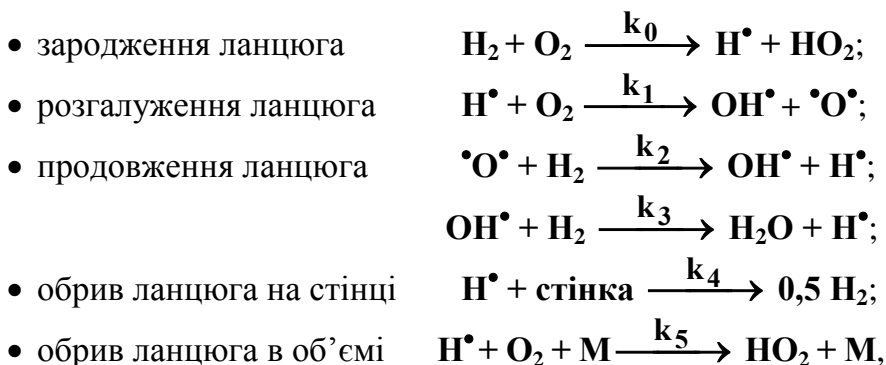
б) розгалуження ланцюгів, внаслідок яких кількість активних центрів у системі збільшується;

в) обриву ланцюгів реакції (гомогенне або гетерогенне), внаслідок яких відбувається знищення активних центрів, перетворення їх у стабільні молекули.

§ 2.3 Швидкість розгалуженої ланцюгової реакції. Умови виникнення ланцюгового вибуху

Реакції окислення вуглеводнів у газовій фазі (за умови невисоких тисків) відносяться до розгалужених ланцюгових реакцій. Найбільш детально вивчена реакція окислення водню. Через свою простоту ця реакція стала прототипом і основою для створення теорії розгалужених ланцюгових процесів.

Взаємодія водню та кисню протікає за наступною схемою:

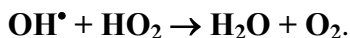
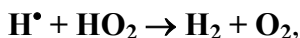


де $k_0, k_1, k_2, k_3, k_4, k_5$ – константи швидкості відповідних реакцій,

M – будь-яка валентнонасичена молекула, яка

виступає акцептором надлишкової енергії активного центру.

Вільний радикал HO_2 відносно малоактивний і не може продовжувати ланцюг, тому утворення цього вільного радикала при потрібному зіткненні в об'ємі розглядається як реакція обриву ланцюга. Крім того, малоактивний радикал HO_2 може реагувати з активними центрами з обривом ланцюга без потрібного зіткнення:



Отже, в ланцюгових реакціях утворюються вільні радикали, які вступають у подальше перетворення значно активніше, ніж вихідні речовини. Дуже скоро в системі встановлюється такий режим, коли зміна швидкості утворення чи витрачання стає незначною, в порівнянні із самою швидкістю.

Для того щоб знайти швидкість загальної ланцюгової реакції за фіксованої температури, необхідно вирішити систему диференціальних рівнянь, які описують зміну концентрації кожного компонента системи. Однак, точне розв'язання системи таких диференціальних рівнянь навіть для початкового періоду реакції, коли концентрації вихідних речовин можна вважати практично постійними, виявляється досить громіздким. Ситуація ще більш ускладнюється, коли процес відбувається в неізотермічних умовах і систему кінетичних рівнянь потрібно вирішувати з урахуванням рівняння енергетичного балансу. У зв'язку з цим використовують наближені методи вирішення, одним із найбільш поширених наближених методів є метод стаціонарних концентрацій, сформульований М. Боденштейном.

Метод стаціонарних концентрацій полягає в тому, що концентрації активних центрів вважаються стаціонарними через їх високу реакційну спроможність. Активні центри миттєво вступають у взаємодію з іншими речовинами, тому за час малої зміни концентрації вихідних компонентів суміші різність швидкостей утворення й витрачання активних центрів стає малою в порівнянні з кожною з цих швидкостей. В системі диференційних рівнянь, які описують складний хімічний процес, диференційні рівняння для активних центрів замінюють алгебраїчними рівняннями, в яких виражають рівність швидкостей утворення та витрачання активних центрів. Тоді система диференціальних рівнянь для концентрацій вільних радикалів записується у вигляді:

$$\frac{d[\text{H}]}{d\tau} = \omega_0 - k_1[\text{H}][\text{O}_2] + k_2[\text{O}][\text{H}_2] + k_3[\text{OH}][\text{H}_2] - k_4[\text{H}] - k_5[\text{H}][\text{O}_2][\text{M}] \quad (1.13)$$

$$\frac{d[\text{O}]}{d\tau} = k_1[\text{H}][\text{O}_2] - k_2[\text{O}][\text{H}_2], \quad (1.14)$$

$$\frac{d[\text{OH}]}{d\tau} = k_1[\text{H}][\text{O}_2] + k_2[\text{O}][\text{H}_2] - k_3[\text{OH}][\text{H}_2]. \quad (1.15)$$

Для спрощення розв'язання М.М. Семенов запропонував застосувати метод **квасістаціонарних концентрацій**. Цей метод припускає, що концентрації усіх вільних радикалів, крім одного, наявного у найбільшій концентрації, є стаціонарними, тобто їх зміною в часі можна нехтувати. Якщо врахувати, що концентрації $[\text{O}]$ і

$[\text{OH}]$ значно менше, ніж $[\text{H}]$, то

$$\frac{d[\text{OH}]}{d\tau} = 0; \quad \frac{d[\text{O}]}{d\tau} = 0; \quad \frac{d[\text{H}]}{d\tau} \neq 0. \quad (1.16)$$

Проведемо деякі перетворення. Додамо рівняння (1.14) до рівняння (1.13), а рівняння (1.15) – до рівняння (1.14). При цьому отримаємо:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}]}{d\tau} + \frac{d[\text{O}]}{d\tau} &= \omega_0 - k_1[\text{H}][\text{O}_2] + k_1[\text{H}][\text{O}_2] + \\ &+ k_2[\text{O}][\text{H}_2] - k_2[\text{O}][\text{H}_2] + \\ &+ k_3[\text{OH}][\text{H}_2] - k_4[\text{H}] - k_5[\text{H}][\text{O}_2][\text{M}], \\ \frac{d[\text{O}]}{d\tau} + \frac{d[\text{OH}]}{d\tau} &= k_1[\text{H}][\text{O}_2] - k_2[\text{O}][\text{H}_2] + k_1[\text{H}][\text{O}_2] + \\ &+ k_2[\text{O}][\text{H}_2] - k_3[\text{OH}][\text{H}_2]. \end{aligned}$$

З урахуванням умови (1.16) отримаємо:

$$\frac{d[\text{H}]}{d\tau} = \omega_0 + k_3[\text{OH}][\text{H}_2] - k_4[\text{H}] - k_5[\text{H}][\text{O}_2][\text{M}], \quad (1.17)$$

$$0 = 2k_1[\text{H}][\text{O}_2] - k_3[\text{OH}][\text{H}_2],$$

$$k_3[\text{OH}][\text{H}_2] = 2k_1[\text{H}][\text{O}_2]. \quad (1.18)$$

Якщо у рівняння (1.17) зробити підстановку рівняння (1.18), отримаємо:

$$\frac{d[\text{H}]}{d\tau} = \omega_0 + 2k_1[\text{H}][\text{O}_2] - k_4[\text{H}] - k_5[\text{H}][\text{O}_2][\text{M}].$$

Позначимо через n сумарну концентрацію вільних радикалів, тоді, вважаючи, що $n \approx [\text{H}]$, можна одержати наступний вираз:

$$\frac{dn}{d\tau} = \omega_0 + (2k_1[\text{O}_2] - k_4 - k_5[\text{O}_2][\text{M}])n.$$

Позначимо константу швидкості реакції розгалуження $2k_1[\text{O}_2]$ через f , а константу швидкості реакції обриву ланцюга – через $g = g_s + g_v$, де g_s – константа швидкості обриву ланцюга на стінці (у випадку окислення водню дорівнює k_4), а g_v – константа швидкості обриву ланцюга в об'ємі (у простішому випадку без урахування реакцій радикала HO_2 дорівнює $k_5[\text{O}_2][\text{M}]$). Тоді *швидкість ланцюгової реакції* можна представити рівнянням:

$$\omega_{\text{лр}} \equiv \frac{dn}{d\tau} = \omega_0 + (f - g)n. \quad (1.19)$$

Це рівняння передає найважливіші особливості розгалужених реакцій і може розглядатися як модельне рівняння для ланцюгових розгалужених реакцій узагалі, а не тільки для реакції окислення водню. Позначивши вираз у скобках через ϕ , рівняння (1.19) можна записати:

$$\frac{dn}{d\tau} = \omega_0 + \phi \cdot n. \quad (1.20)$$

Величину ϕ називають *константою прискорення* або *сумарним фактором розгалуження*. Доданок $\phi \cdot n$ являє

собою різницю швидкостей розгалуження й обриву ланцюга.

Зміна зовнішніх умов (температури, тиску) обумовлює зміну обох констант f і g . Причому константа реакції розгалуження f більшою мірою залежить від температури, ніж константа реакції обриву ланцюгів g . Це пояснюється тим, що для гибелі активного центру не потрібна енергія активації, такі реакції йдуть без розриву зв'язків. Тому з підвищенням температури константа прискорення φ змінює свій знак: у разі низьких температур $f < g$, $\varphi < 0$, концентрація активних центрів залишається малою, реакція йде дуже повільно, $\frac{dn}{d\tau} \rightarrow 0$; у разі високих температур

$f > g$, $\varphi > 0$, швидкість утворення й концентрація активних центрів безперервно збільшуються, реакція може закінчитися вибухом. Температура, за якої $\varphi = 0$, є критичною температурою, нижче за яку вибух неможливий. Отже, характер хімічного перетворення суттєво змінюється у разі зміни параметрів системи.

Число активних центрів, що утворюються в системі на будь-який момент часу, можна одержати після інтегрування рівняння (1.20) за граничної умови $n = 0$ при $\tau = 0$:

$$\int_0^n \frac{dn}{\omega_0 + \varphi \cdot n} = \int_0^\tau d\tau; \quad \frac{1}{\varphi} \ln \frac{\omega_0 + \varphi \cdot n}{\omega_0} = \tau.$$

Потенціюємо останнє рівняння:

$$\frac{\omega_0 + \varphi \cdot n}{\omega_0} = e^{\varphi\tau},$$

$$n = \frac{\omega_0}{\varphi} (e^{\varphi\tau} - 1) \approx \frac{\omega_0}{\varphi} e^{\varphi\tau}. \quad (1.21)$$

Загальну картину протікання реакції з розгалуженими ланцюгами можна уявити собі таким чином. Активні центри безперервно постачаються (із дуже малою швидкістю) реакцією зародження ланцюгів. Вступаючи в реакцію продовження, активні центри призводять до виникнення реакційних ланцюгів довжиною ν ; останні закінчуються при реакції обриву. Незважаючи на те, що в ході такого прямого ланцюга утворюється значна кількість молекул кінцевого продукту, швидкість реакції зародження так мала, що сумарна швидкість реакції виявляється дуже малою. Система досягає стаціонарного стану, за якого швидкість перетворення, внаслідок наявності ланцюгів, в ν разів більша, ніж швидкість зародження:

$$\omega_{\text{лр}} = \nu \omega_0 .$$

Якщо ж нарівні з реакцією продовження ланцюга буде відбуватися реакція розгалуження, то можливі два випадки:

1. Розгалуження ланцюгів відбувається рідше, ніж їх обрив, тобто $f < g$, $\phi < \theta$, див рис. 1.5. Довжина ланцюга при цьому дещо збільшується, що, однак, не змінює якісної картини процесу. В системі встановлюється стаціонарна концентрація вільних радикалів, і реакція не приймає вибухового характеру. Швидкість перетворення набуває стаціонарного значення, більшого, ніж у разі відсутності процесу розгалуження:

$$\omega_{\text{лр}} = \frac{a\omega_0}{g - f} ,$$

де a – обернена величина середнього часу проходження

однієї ланки ланцюга, характеризує швидкість продовження ланцюга.

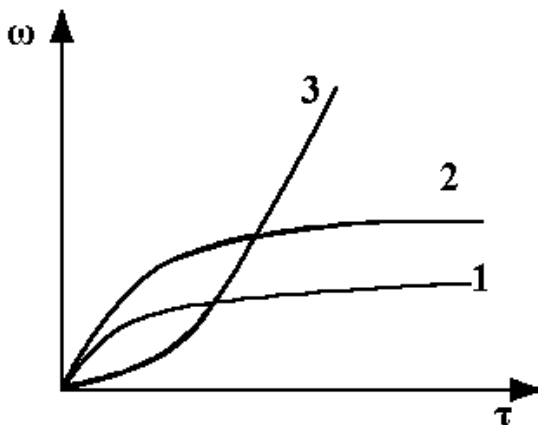


Рис. 1.5 – Зміна швидкості ланцюгової реакції з часом:
1 – відсутність розгалуження ланцюгів ($f = 0$);
2 - вірогідність розгалуження ланцюгів менша за вірогідність їх обриву ($f < g$); 3 – вірогідність розгалуження ланцюгів більша вірогідності їх обриву ($f > g$)

2. Розгалуження ланцюгів відбуваються частіше, ніж обрив, тобто $f > g$, $\phi > 0$. Це означає, що ланцюг реакцій, який розпочався, не може зупинитися (поки в системі є ще не витрачена початкова речовина), оскільки на кожний акт обриву й загибелі ланцюга доводиться більш ніж один акт розгалуження, тобто появи нових ланцюгів. Концентрація активних центрів зростає з часом. Через кожні $1/\phi$ секунд концентрація вільних радикалів згідно (1.21), а, отже, і швидкість ланцюгової реакції зростає в e разів:

$$\omega_{\text{лр}} = \frac{n}{\tau} = a \frac{\omega_0}{\varphi} e^{\varphi\tau}.$$

За час порядку декількох інтервалів $1/\varphi$ практично повна відсутність реакції змінюється вибуховим протіканням процесу. Іншими словами, після деякого періоду індукції відбувається спалахування суміші. Уся реакція завершується тепер за малі частки секунди.

Оцінимо швидкість перетворення через кількість речовини, що прореагувала, m :

$$m = \int_0^{\tau} \omega_{\text{лр}} d\tau = \int_0^{\tau} a \frac{\omega_0}{\varphi} e^{\varphi\tau} d\tau;$$

$$m = \frac{a\omega_0}{\varphi^2} (e^{\varphi\tau} - 1) \approx \frac{a\omega_0}{\varphi^2} e^{\varphi\tau}.$$

Якщо прийняти, що в 1 см^3 за 1 с зароджується 10 активних центрів, $f \approx 500$, а $\varphi \approx 5$, і для спрощення розрахунків $f = a$, то

$$m \approx \frac{500 \cdot 10}{25} e^{5\tau} = 200 \cdot e^{5\tau}.$$

Через 1 с кількість речовини, що прореагувала, дорівнює $m \approx 3 \cdot 10^4$ молекул, що становить $10^{-8}\%$ від загальної кількості речовини (при тиску 0,01 мм. рт. ст. в 1 см^3 міститься більше 10^{14} молекул газу), тобто швидкість перетворення є мізерною величиною і практично не спостерігається. Через 4 с $m \approx 10^{11}$ молекул, що становить вже 0,1% від загальної кількості речовини, а

при $\tau = 5,4$ с $m \approx 10^{14}$ молекул, тобто ступінь перетворення досягає 100%. Таким чином, фактично реакція починається й закінчується протягом 1 с після деякого періоду індукції. Навіть якщо $\omega_0 = 1$ (один активний центр зароджується в 1 см^3 за 1 с), швидкість перетворення може збільшитися до дуже великих значень, тобто спалахування виникне через дещо більший період індукції.

Розглянуті випадки відображені у вигляді графіків (рис. 1.5).

Усі викладені міркування стосуються ідеалізованих умов розвитку реакції, а саме: концентрація вихідних речовин підтримується постійною, а продукти реакції виводяться з реакційної зони. В реальному процесі наростання швидкості лімітується витратою початкової речовини.

Отже, у випадку окислення водню умову виникнення ланцюгового самоспалахування (вибуху) можна записати у вигляді:

$$2k_1 [O_2] - k_4 - k_5 [O_2] [M] > 0.$$

В загальному вигляді умовою виникнення ланцюгового вибуху є співвідношення:

$$f > g \quad \text{або} \quad \phi > 0.$$

Спалахування суміші відбувається після деякого періоду індукції, за який активні центри безперервно, але з дуже малою швидкістю постачаються реакцією зародження ланцюгів. Реакційні ланцюги вступають у реакцію розгалуження, концентрація активних центрів збільшується; відбувається наростання швидкості перетворення. На перших стадіях реакції швидкість її ще

дуже мала і не піддається вимірюванню. Лише через деякий час швидкість перетворення досягає значення ω_{\min} , яке вже можна виміряти. Цей час відповідає поняттю періоду індукції.

Швидкість перетворення можна відобразити через швидкість утворення кінцевих продуктів:

$$\omega = \nu f n = \nu f \frac{\omega_0}{\phi} e^{\phi\tau},$$

де ν – число молекул кінцевого продукту, які утворюються в результаті вступу в реакцію одного активного центру (відповідає середній довжині ланцюга).

З цього рівняння можна знайти період індукції як час, за який швидкість перетворення набуде мінімально вимірювальне значення:

$$\tau_{\text{інд}} = \frac{1}{\phi} \ln \frac{\phi \omega_{\min}}{\nu f \omega_0}. \quad (1.22)$$

У разі великих значень ϕ , тобто при $f \gg g$, $\phi \approx f$, швидкість перетворення дорівнює:

$$\omega = \nu \omega_0 e^{\phi\tau},$$

а доступною для вимірювання вона стане після закінчення терміну:

$$\tau_{\text{інд}} = \frac{1}{\phi} \ln \frac{\omega_{\min}}{\nu \omega_0}.$$

Після періоду індукції реакція завершується за малі

частки секунди.

Зміна значення φ за незмінного значення ω_0 різко змінює період індукції (рис. 1.6).

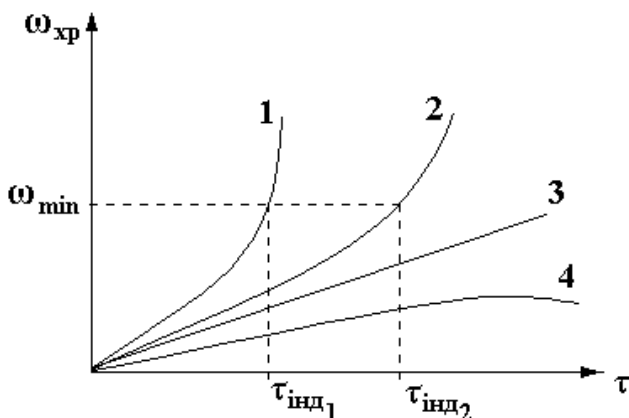


Рис. 1.6 – Залежність швидкості ланцюгової розгалуженої реакції за різних значень параметра φ :
 $\varphi_1 > \varphi_2 > 0$; $\varphi_3 = 0$; $\varphi_4 < 0$

У разі зменшення φ значно збільшується період індукції (криві 1 і 2), самоприскорення процесу стає все менш чітко вираженим, і, нарешті, при $\varphi = 0$ (крива 3) кінетична крива має вид прямої, яка описується рівнянням:

$$\omega = \nu \omega_0 f \tau.$$

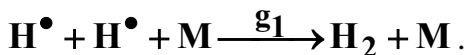
Якщо ще зменшити параметр φ , тобто перейти до області $\varphi_4 < 0$ (крива 4), то характер процесу суттєво зміниться, – швидкість реакції не буде збільшуватися, а буде прямувати до межі $\frac{\nu \omega_0 f}{|\varphi|}$, яка значно менша, ніж

ω_{\min} , отже, можна вважати, що реакція практично не відбувається.

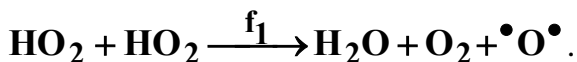
Необхідно відмітити, що в основному рівнянні для швидкості ланцюгової реакції (1.20) прийнято, що швидкості утворення і загибелі активних центрів лінійно пропорційні їх концентраціям, як, наприклад, відповідно до схеми окислення водню:



Проте, в системі можуть протікати реакції при зіткненнях між собою активних центрів, швидкість яких пропорційна квадрату концентрації активних центрів. Такі реакції називаються *квадратичними*. Квадратичний обрив (негативна взаємодія) ланцюгів відбувається при рекомбінації атомів в об'ємі при потрібних зіткненнях, наприклад:



Квадратичне розгалуження (позитивна взаємодія) ланцюгів відбувається при зіткненні двох малоактивних радикалів з утворенням більш активної частки, наприклад:



Врахування квадратичних реакцій обриву та розгалуження ланцюгів призводить до більш складного рівняння швидкості ланцюгової реакції:

$$\frac{dn}{d\tau} = \omega_0 + (f - g)n + (f_1 - g_1)n^2.$$

Механізм теплового та ланцюгового самоспалахування різних. У випадку теплового спалахування до його виникнення реакція окислення йде хоч і з дуже малою, але вимірною швидкістю; при цьому енергія, що виділяється, перетворюється на тепло і прискорює саму реакцію. Для ланцюгового самоспалахування характерною є практично повна відсутність реакції нижче певної межі і миттєве збільшення швидкості реакції до дуже великих значень при переході через цю межу. За час індукції в системі відбувається певне накопичення активних центрів.

§ 2.4 Межі ланцюгового самоспалахування

Як було сказано вище, характерною рисою розгалужено-ланцюгових реакцій є наявність двох режимів протікання процесу, що різко розрізняються між собою. Якщо швидкість розгалуження ланцюгів менше, ніж швидкість їх обриву, то процес протікає у стаціонарному режимі; при цьому швидкість хімічної реакції невимірно мала. Якщо швидкість розгалуження ланцюгів більше, ніж швидкість їх обриву, то процес протікає нестационарно із самоприскоренням. Перехід від одного режиму до іншого (тобто різка зміна швидкості реакції) може відбуватися внаслідок відносно невеликих змін загального тиску, складу або температури реакційної суміші.

Ланцюгове спалахування в чистому вигляді здійснюється тільки за умови низьких тисків (звичайно значно нижче 1 атм), коли *відсутній помітний розігрів*

суміші за рахунок реакції й впливом розігріву на прискорення реакції можна нехтувати. Відсутність розігріву зрозуміла, тому що за цих низьких тисків кількість речовини, що вступає в реакцію, дуже мала, а теплопровідність із зниженням тиску зменшується не так сильно. Таким чином, та незначна кількість тепла, що виділилася в результаті екзотермічної реакції, швидко розсіюється по всій системі. Межі областей ланцюгового займання в цих умовах обумовлені загальними законами розгалуження ланцюгів.

Наприклад, при окисненні водню киснем за температури системи 550°C залежність сумарної швидкості розгалуженої ланцюгової реакції від загального тиску можна представити у вигляді графіку (рис. 1.7).

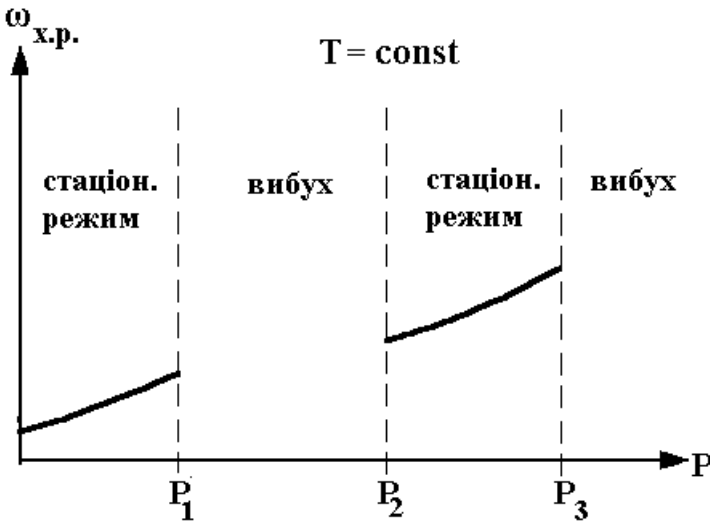


Рис. 1.7 – Зміна швидкості хімічної реакції окислення водню залежно від зміни тиску в системі за постійної температури

Таким чином, за цієї температури є деякий інтервал

тисків, в якому в системі спостерігається вибух, а вище й нижче його реакція йде зі стаціонарною швидкістю. Дві вибухових межі по тиску називають *першою й другою* або *верхньою й нижньою межами вибуху*. Існує також *третья межа* за ще більш високих тисків. Ця межа є *термічною*, коли тепловиділення за рахунок реакції стає настільки високим, що порушується умова ізотермічності, і вибух у реакційній суміші відбувається за рахунок підвищення температури.

Зникнення спалахування у разі зниження або підвищення тиску відносно вибухових меж пояснюється існуванням двох типів обриву ланцюгів: 1) при зіткненні активних часток зі стінкою (гетерогенний обрив ланцюга); 2) при потрійних зіткненнях активних часток із нейтральними молекулами в об'ємі газової фази (гомогенний обрив ланцюга). Отже, загальну швидкість обриву ланцюгів можна представити у виді:

$$\omega_g = \omega_{g_s} + \omega_{g_v}. \quad (1.23)$$

Стаціонарний стан системи відповідає умовам, коли загальна швидкість обриву ланцюгів за рахунок гетерогенного та гомогенного процесу дорівнює сумі швидкості зародження радикалів та загальної швидкості розгалуження ланцюгів:

$$\omega_g = \omega_o + \omega_f. \quad (1.24)$$

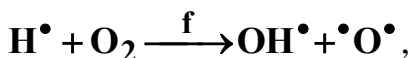
Розглянемо докладніше співвідношення цих основних процесів у системі за різних тисків, умови порушення стаціонарного режиму, розрахуємо значення концентрації активних центрів та тиску на межах самоспалахування.

§ 2.4.1 Нижня (перша) межа ланцюгового самоспалахування

Якщо припустити, що за умови низького тиску процес зародження активних центрів відбувається виключно на поверхні посудини й швидкість цього процесу не залежить від тиску в системі, а визначається лише питомою поверхнею, то *швидкість початкового ініціювання* дорівнює:

$$\omega_0 = k_0 \frac{S}{V}. \quad (1.25)$$

Розгалуження ланцюгів відбувається за рахунок взаємодії активних центрів із валентнонасиченими молекулами в об'ємі, отже, *швидкість розгалуження*, що йде за схемою:



пропорційна концентрації активних центрів та тиску в системі:

$$\omega_f = f \cdot n \cdot P. \quad (1.26)$$

За умови низького тиску загальна кількість часток у системі незначна, радикали легко досягають стінок і майже не зіштовхуються з молекулами в газовій фазі, а отже, зменшується ймовірність процесів обриву ланцюгів в об'ємі, а також проходження процесу розгалуження. Найбільшого значення набувають реакції обриву ланцюгів на твердій поверхні (гетерогенна рекомбінація) – стінках

реактора і спеціально внесених у нього осколках скла, металевих дротах і пластинах. Інтенсивність гетерогенної рекомбінації активних центрів на стінках посудини залежить від питомої поверхні, концентрації активних центрів у системі і визначається швидкістю їхнього дифузійного переносу до стінок реактора. Цьому процесу сприяє зниження тиску (оскільки $D \sim 1/P$), зменшення діаметра реактора, а також збільшення його поверхні. Отже, *швидкість гетерогенного обриву ланцюгів* дорівнює:

$$\omega_{g_s} = g_s \cdot n \cdot \frac{S}{V} \frac{1}{P}. \quad (1.27)$$

Через те, що за тиску меншого, ніж P_n , обривом ланцюгів в об'ємі можна нехтувати, умова квазістаціонарного стану в системі, з урахуванням (1.23) – (1.27), відповідає співвідношенню:

$$\omega_o + \omega_f = \omega_{g_s},$$

$$k_o \frac{S}{V} + f \cdot n \cdot P = g_s \cdot n \cdot \frac{S}{V} \frac{1}{P}. \quad (1.28)$$

Критична концентрація активних центрів дорівнює:

$$n = \frac{k_o \frac{S}{V}}{g_s \frac{S}{VP} - fP} = \frac{k_o PS}{g_s S - fVP^2}. \quad (1.29)$$

За тиску меншого, ніж P_n , швидкість розгалуження

ланцюгів значно нижче, ніж швидкість їх гетерогенного обриву ($g_s S \gg fVP^2$). Повна швидкість реакції визначається в основному досить малою за величиною швидкістю зародження ланцюгів; при цьому в системі встановлюється стаціонарна концентрація вільних радикалів, за якої реакція не приймає вибухового характеру (горіння не виникає):

$$n_{\text{стац}}^n \approx \frac{k_0 PS}{g_s S} \approx \frac{k_0}{g_s} P.$$

У разі збільшення тиску швидкість, із якою радикали можуть досягти стінок посудини і загинути, зменшується, процес розгалуження стає більш вагомим, порівняно з процесом обриву ланцюгів; при цьому концентрація активних центрів різко збільшується, реакція набуває вибухового характеру. Виходячи з рівняння (1.29), цій критичній умові відповідає співвідношення:

$$n \rightarrow \infty \quad \text{при} \quad g_s S = fVP^2.$$

Тоді *перша (нижня) вибухова межа* дорівнює:

$$P_H = \sqrt{\frac{g_s S}{fV}}. \quad (1.30)$$

Величина P_H зменшується із зростанням температури пропорційно $e^{-E_{\text{акт}}/RT}$.

Усе, що ускладнює досягнення активними центрами стінок посудини, наприклад, збільшення її діаметра, навіть додавання деякої кількості інертних молекул, знижує

нижню межу займання і розширює область самоспалахування до низьких тисків.

Однією з особливостей розгалужених ланцюгових реакцій є вплив стінок реактора на межі займання. За умови виключно теплового самоприскорення стінки реактора не беруть участі у хімічному процесі; у той час як при ланцюговому самоспалахуванні стінки реактора встигають взяти каталітичну участь у процесах знищення й генерування активних центрів. Отже, нижня межа насамперед залежить від поверхні рекомбінації, вона дуже чутлива до природи й розмірів стінок посудини. Усе, що збільшує ефективність рекомбінації активних центрів на самій поверхні (покриття скла спеціальними солями, заміна скла металами), звужує область спалахування.

§ 2.4.2 Верхня (друга) межа ланцюгового самоспалахування

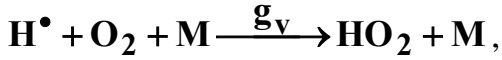
В міру збільшення концентрації компонентів реагуючої суміші, тобто з підвищенням загального тиску відносно нижньої межі, швидкість, із якою радикали можуть досягти стінок посудини і загинути, зменшується; при цьому величина g_s падає й може стати настільки малою, що загальна швидкість обриву ланцюгів стає менше, ніж швидкість розгалуження.

$$\omega_g < \omega_o + \omega_f .$$

У результаті в системі відбувається вибух.

Із збільшенням тиску більшої ваги набуває процес обриву ланцюга в об'ємі.

Швидкість обриву ланцюгів в об'ємі, що відбувається за схемою:



пропорційна концентрації активних центрів та квадрату загального тиску :

$$\omega_{g_v} = g_v \cdot n \cdot P^2. \quad (1.31)$$

Якщо тиск у системі стає більшим за деяке критичне значення (верхня межа тиску), швидкість гомогенного обриву ланцюгів ω_{g_v} стає більшою, ніж швидкість утворення нових центрів у результаті бімолекулярних реакцій розгалуження. Це призводить до того, що з підвищенням тиску займання знову стає неможливим. Якщо знехтувати процесом обриву ланцюгів на стінках посудини, тобто прийняти, що $\omega_{g_s} = g_s \frac{S}{V} \frac{1}{P} \rightarrow 0$, можна записати:

$$\omega_{g_v} > \omega_o + \omega_f.$$

Умова квазістаціонарного стану в системі вище другої межі, згідно (1.23) – (1.27), (1.31) відповідає співвідношенню:

$$\omega_o + \omega_f = \omega_{g_v},$$

$$k_o \frac{S}{V} + f \cdot n \cdot P = g_v \cdot n \cdot P^2. \quad (1.32)$$

Вирішуючи це рівняння відносно концентрації активних центрів, отримуємо вираз для стаціонарної

концентрації активних центрів, за якої реакція не приймає вибухового характеру вище другої вибухової межі:

$$n_{\text{стац}}^{\text{В}} \approx \frac{k_0 \frac{S}{V}}{g_v P^2 - fP}. \quad (1.33)$$

Верхню (другу) межу тиску можна знайти, виходячи з рівняння (1.33) та умови:

$$n \rightarrow \infty \quad \text{при} \quad g_v P^2 = fP.$$

Отже, *друга (верхня) межа тиску* дорівнює:

$$P_{\text{В}} = \frac{f}{g_v}. \quad (1.34)$$

Величина $P_{\text{В}}$ збільшується із зростанням температури пропорційно $e^{-E_{\text{акт}}/RT}$.

Усе, що збільшує ефективність рекомбінації активних центрів в об'ємі, наприклад, введення в якості розріджувача CO_2 замість N_2 або інгібіторів, знижує верхню межу і звужує область спалахування. Значення $P_{\text{В}}$ дуже слабко залежить від поверхні, розмірів і форми посудини.

§ 2.4.3 Третя межа ланцюгового самоспалахування або ланцюгово-тепловий вибух

Виключно ланцюгове самоприскорення реакції, близьке до ізотермічного, можливе тільки за досить

низького тиску. Реакція розгалуження ланцюгів екзотермічна, її швидкість також експоненційно зростає з підвищенням температури. Однак, внаслідок низької концентрації реагуючих молекул (отже низький тиск), тепло, що виділяється в результаті реакції, встигає розсіятися в системі, й температура сильно не збільшується.

У разі підвищення тиску вище третьої межі ($P > P_3$) знову виникає займання. Ланцюгова реакція, що спочатку протікала з незначною швидкістю, починає прискорюватися вже внаслідок саме розігріву реакційного середовища через збільшення швидкості тепловиділення, тобто на ланцюгове прискорення накладається тепловий саморозгін реакції. Підвищення температури й розмноження активних центрів взаємозалежні і відбуваються одночасно, – ланцюгова реакція розгалуження ініціює адіабатичний процес, що швидко розвивається. Створюються умови, достатні для виникнення теплового вибуху. При цьому виникає **ланцюгово-теплове самоспалахування**.

Для пояснення третьої межі можна запропонувати два механізми. Якщо швидкість реакції дуже велика, то, оскільки реакція екзотермічна, підвищення тиску може привести до того, що тепловідведення виявиться недостатнім для підтримки стаціонарного розподілу температури, суміш почне саморозігріватися, виникає теплове самоспалахування.

З іншого боку, якщо швидкість реакції недостатньо велика, щоб привести до великого саморозігріву, може статися ланцюгове займання за рахунок того, що в міру підвищення тиску все більша кількість малоактивних радикалів буде вступати в реакцію продовження ланцюгів. Ефективна швидкість обриву ланцюгів зрештою перестане

залежати від тиску, тоді як швидкість реакцій розгалуження ланцюгів із збільшенням тиску продовжує зростати. Значення тиску, за якого швидкості розгалуження й обриву ланцюгів знов зрівняються, і буде **третьою ланцюговою межею**.

Величина P_3 різко зростає зі зниженням температури, згідно із законом $e^{\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}$.

Третя межа визначається з урахуванням (1.23) – (1.27), (1.31) як корінь рівняння:

$$k_0 \frac{S}{V} + f \cdot n \cdot P = g_s \cdot n \cdot \frac{S}{V} \frac{1}{P} + g_v \cdot n \cdot P^2,$$

$$P_3 = \frac{V}{S} \frac{g_v}{g_s f}. \quad (1.35)$$

Така комбінована ланцюгово-теплова природа займання характерна для багатьох реальних газоподібних вибухових систем. Період індукції займання такого типу можна представити у вигляді суми:

$$\tau_{\text{інд}} = \tau_{\text{ланц}} + \tau_{\text{тепл}}$$

При цьому період ланцюгового ізотермічного прискорення реакції за механізмом вироджених розгалужень займає основну частину. Періоди індукції реакцій з виродженими розгалуженнями можуть досягати десятків хвилин.

Зміну констант реакцій обриву й розгалуження ланцюгових реакцій з тиском можна представити у вигляді графіка, на якому видно межі ланцюгового займання (рис. 1.8).

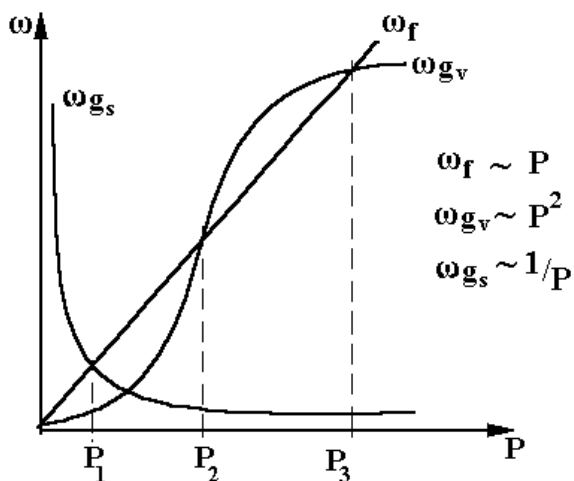


Рис. 1.8 – Зміна швидкостей розгалуження, гомогенного та гетерогенного обриву ланцюга за тиском системи

З підвищенням тиску константа швидкості гетерогенного обриву ланцюгів g_s зменшується, а константа гомогенного обриву ланцюгів g_v збільшується. Загальна величина $g = g_s + g_v$ змінюється від тиску, в залежності від того, яка складова є більш вагомою. Константа швидкості розгалуження f збільшується з тиском, але значно повільніше, ніж g_v . Коли величина $g = g_s + g_v$ більша за f , в системі спостерігається стаціонарний стан, коли g менше, ніж f , в системі виникає ланцюговий вибух; рівність цих констант відповідає критичному значенню тиску (верхній і нижній ланцюговим межам тиску).

Залежність вибухових меж (критичного тиску самоспалахування) від температури можна представити у вигляді графіку (рис. 1.9).

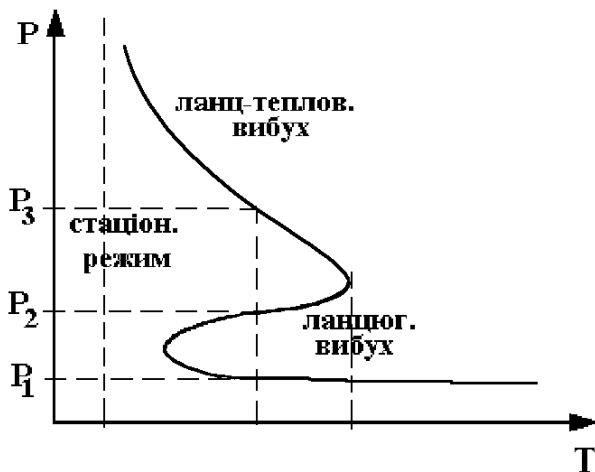


Рис. 1.9 – Зміна температури самоспалахування в залежності від загального тиску системи

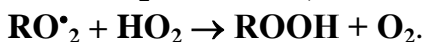
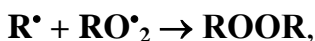
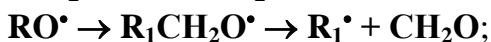
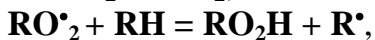
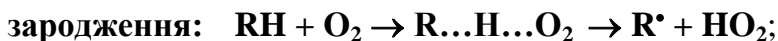
Гілки нижньої й верхньої межі спалахування стуляються й утворюють специфічну криву, яку прийнято називати *півостровом низькотемпературного самоспалахування*.

З рис. 1.9 видно, що існують такі температури системи, вище яких суміш вибухає за всіх тисків через велике значення швидкості процесу розгалуження, і нижче яких не вибухає зовсім через низьку швидкість розгалуження ланцюгів. Для суміші водню з киснем такими температурами є 600°C і 460°C.

Самоспалахування за виключно тепловим механізмом реалізується насамперед у тих випадках, коли в системі не виникає розгалуження ланцюгів. Такими, наприклад, є суміші $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ і $\text{H}_2 + \text{Br}_2$, а також нестійкі ендотермічні сполуки, що мономолекулярно розпадаються (метилнітрат, ацетилен, гідразин).

§ 2.5 Холодне полум'я

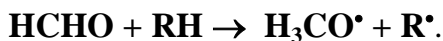
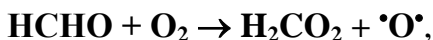
Реакції окислення вуглеводнів мають багато спільного з реакцією взаємодії кисню з воднем, однак, для вуглеводнів специфічна більша інертність, елементарні реакції протікають повільніше і з більшими енергіями активації. Тому реакції приєднання кисню до радикалів вуглеводнів, що ведуть до утворення перекисів або далі альдегідів, протікають легше, ніж для водню:



У результаті утворюються відносно стійкі продукти неповного окислення вуглеводневих радикалів – перекиси **ROOR**, гідроперекиси **ROOH** або альдегіди **CH₂O**. На їхнє утворення витрачається значна частина хімічної енергії вихідної системи. При накопиченні стабільних проміжних продуктів за певних умов може відбуватися їх подальше перетворення з утворенням нових радикалів – *вироджене розгалуження*. Такі реакції відрізняються від нормальних розгалужених реакцій (реакції водню з киснем, розгалуження в яких здійснюються початковими активними центрами – радикалами **OH[•]** і **H[•]**) тим, що джерелом розгалужень є відносно стійкі продукти неповного окислення вуглеводневих радикалів – органічні перекиси та альдегіди. Проміжні продукти реакції існують ще довго після того, як ланцюг, який утворив їх,

закінчився. Розгалуження ланцюгів відбувається через значний проміжок часу після утворення таких продуктів, що обумовлює повільне наростання концентрації вільних радикалів і вкрай уповільнене прискорення реакції.

Альдегіди характеризуються порівняно високою реакційною спроможністю. При їх взаємодії з валентнонасиченими молекулами вихідної суміші виникають реакції виродженого розгалуження:

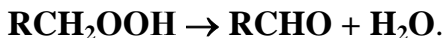


Перекиси та гідроперекиси є відносно стабільними молекулами, отже, процес розгалуження затримується, а самі реакції розгалуження ланцюгів ідуть із меншою швидкістю. Крім того, при мономолекулярному розпаді перекисів можливі два напрямки подальших перетворень:

I) з утворенням активних радикалів (при цьому концентрація активних центрів збільшується, швидкість реакції зростає):



II) з утворенням стабільних продуктів окислення (при цьому швидкість ланцюгової реакції зменшується):



Такі відмінності в окисленні вуглеводнів обумовлюють додаткову особливість їхнього займання: за певних умов у системі спостерігається особливий тип спалаху, що називають *холодним полум'ям*.

Наявність нижньої температурної вибухової межі є результатом того, що вироджені розгалуження зі зниженням температури відбуваються настільки рідко, що пов'язане з цим зростання кількості вільних радикалів внаслідок реакції (I) дуже мале. Наявність верхньої межі зумовлена тим, що з підвищенням температури збільшується роль реакції (II), обриву ланцюгів, що конкурує з повільною реакцією розгалуження і набуває відносно більшого значення.

Для кожного складу суміші існує критичне значення тиску, за якого спостерігається різке зниження температури самоспалахування (майже на 200°C). Чим менший вміст горючої речовини в складі суміші, тим вище критичний тиск існування холодного полум'я.

Холодне полум'я виникає після тривалого накопичення деякої критичної концентрації проміжних продуктів, за якої відбувається їхній вибуховий розпад, що зумовлює значно більший період індукції появи холодного полум'я.

Період індукції холодного полум'я деяких систем перестає зменшуватися зі збільшенням температури; при цьому може зростати критичний тиск займання. Можливі режими, за яких швидкість перетворення проміжного продукту у стійкі кінцеві сполуки (без регенерації активних центрів) буде зростати з підвищенням температури швидше, ніж швидкість утворення з них активних центрів ланцюгового процесу. У такому випадку бруто-реакція буде сповільнюватися з підвищенням температури.

Оскільки розкладання проміжних продуктів (а отже, розгалуження ланцюгової реакції) відбувається рідко і через значний проміжок часу після їхнього утворення, це

призводить до вкрай уповільненого прискорення реакції порівняно з реакціями, які йдуть через звичайні розгалуження. Відповідно, у процесі розвитку реакції перш, ніж швидкість стане дуже високою (тобто відбудеться вибух) почне позначатися зменшення кількості реагентів, унаслідок чого, незважаючи на позитивне значення величини ϕ , наростання швидкості реакції може припинитися без переходу у вибух. Такі ланцюгові реакції не супроводжуються займанням і називаються *виродженим вибухом*. Таким чином, при вироджених розгалуженнях займання можливе тільки при накладанні теплового саморозгону реакції на ланцюгове прискорення, при цьому повинні бути виконані дві умови:

1) $\phi > 0$; 2) $\omega_{\text{реакц.}} > \omega_{\text{крит.}}$

Інша особливість низькотемпературного займання при реакціях із кількома проміжними продуктами (і альдегідами, і перекисами) полягає в можливості існування періодичного режиму. Так, перетворення може йти у двох напрямках, а швидкість сумарної реакції у певних умовах послідовно зростає й зменшується. Виникає пульсуюче холодне полум'я, яке періодично загасає й спалахує знову.

Світіння, що виникає за появи холодного полум'я, є не стільки тепловим (випромінювання, що виникає під час відсутності хімічної реакції), а являє собою *хемілюмінесценцію* – специфічне випромінювання, викликане протіканням хімічної реакції, коли хімічна енергія реакційноздатного середовища безпосередньо перетворюється на енергію випромінювання.

Отже, холодне полум'я являє собою вироджений вибух і є основною формою нетеплового самоприскорення реакції. Протягом періоду індукції відбувається утворення органічних перекисів та альдегідів за законом ланцюгової

реакції. Характерний час прискорення при окисленні вуглеводнів значно більший, ніж при окисленні водню, а швидкість реакції при цьому значно менша. Холодне полум'я виникає при накопиченні деякої критичної концентрації проміжних продуктів, після чого відбувається їхнє вибухове розкладання. Для задач техніки вибухобезпеки такі реакції є достатньо істотними, оскільки здатні ініціювати гаряче полум'я у вибухових системах.

Рекомендована література: 1, 4, 6, 12, 14, 17, 23, 24, 25, 26, 27.

Питання для самоперевірки:

1. Основні положення теплової теорії самоспалахування М.М. Семенова. Характеристичний інтервал, період індукції самоспалахування.

2. Графічний та математичний вираз критичних умов самоспалахування. Розрахунок температури самоспалахування. Фактори, що впливають на температуру самоспалахування.

3. Стационарна тепла теорія вибуху Франк-Каменецького. Критерій теплового самоспалахування.

4. Автокаталітичні реакції. Швидкість автокаталітичних реакцій.

5. Умова самоспалахування для автокаталітичних реакцій.

6. Види та механізм ланцюгових реакцій. Швидкість ланцюгової реакції. Метод стаціонарних та квазістаціонарних концентрацій.

7. Ланцюгова теорія самоспалахування. Типи реакцій розгалуження ланцюгових реакцій. Умови виникнення

ланцюгового самоспалахування.

8. Межі ланцюгового самоспалахування. Фактори, що впливають на нижню та верхню межу ланцюгового самоспалахування.

9. Ланцюгово - тепловий вибух. Третя межа самоспалахування.

10. Особливості окислення вуглеводнів. Холодне полум'я.

11. Умови існування холодного полум'я. Відмінності холодного полум'я.

ГЛАВА 2. ДЕФЛАГРАЦІЙНЕ ТА ДЕТОНАЦІЙНЕ ПОШИРЕННЯ ГОРІННЯ

При розгляді явищ ланцюгового й теплового спалахування ми бачили, що горіння в горючій суміші виникає тільки за певних умов – систему потрібно або підігріти ззовні, або ввести запал з активних центрів. Уявимо собі, що ці умови здійснюються не в усій реакційній посудині, а десь в одному місці, наприклад, розжареним дротиком або іскрою створений локальний розігрів горючої суміші чи шляхом фотоініціювання отримано достатню кількість активних центрів. Такий процес називається *вимушеним запаленням*. Після локального ініціювання реакції піде хвиля перетворення, що поступово охопить всю реакційноздатну суміш.

Небезпека існування вибухових газових систем можлива, наприклад, при витоку горючих газів в атмосферу, підсмоктуванні атмосферного повітря у вакуумований апарат, неправильній роботі технологічних агрегатів, коли газові потоки направляються в лінії, що для них не призначені. Тому закономірності поширення горіння в газових сумішах становлять найбільший інтерес.

Відомо два різних режими поширення хвилі реакції у просторі - з надзвуковою й дозвуковою швидкостями. Перший режим – *детонаційний* – обумовлений швидким стиском речовини в ударній хвилі. Різке підвищення тиску в ударній хвилі забезпечує необхідне нагрівання речовини для того, щоб реакція пішла зі значною швидкістю. У свою чергу, виділення тепла в хімічній реакції підтримує постійну інтенсивність ударної хвилі і тим самим забезпечує її поширення на великі відстані.

Другий режим поширення хвилі хімічної реакції –

дефлаграційний – це режим поширення полум'я, який відбувається зі швидкостями значно меншими, ніж швидкість звуку, і обумовлений молекулярними процесами теплопровідності й дифузії. При тепловому механізмі поширення полум'я тепло, що виділилося внаслідок хімічної реакції, теплопровідністю передається на сусідню ділянку газу, який ще не прореагував, нагріває його й ініціює активну хімічну реакцію. Поширення реакції при ланцюговому механізмі відбувається шляхом дифузії активних центрів. У реальних випадках горіння поширюється за рахунок спільної дії теплопровідності й дифузії активних центрів.

§ 1 Поширення ламінарного дефлаграційного горіння

При поширенні дефлаграційного полум'я реакція йде в порівняно тонкому шарі – фронті полум'я, у якому відбувається хоч і дуже швидка, але безперервна зміна температури й концентрацій від початкових їхніх значень до кінцевих. У першому наближенні поширення полум'я можна представити як геометричну поверхню, що рухається з деякою швидкістю відносно газу. Розрізняють видиму й нормальну швидкість поширення полум'я.

Нормальна швидкість поширення полум'я u_n – це швидкість переміщення полум'я по нерухомому горючому середовищу уздовж нормалі до його поверхні чи мінімальна швидкість, із якою може поширюватися плоске полум'я по даному середовищу. Крім того, вона визначає об'єм горючої суміші, що згоряє в одиницю часу на одиниці поверхні полум'я. Відповідно до цього розмірність нормальної швидкості можна представити як $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$ чи $\text{см}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Термін "нормальна швидкість поширення полум'я" має подвійний сенс. З одного боку, він позначає швидкість поширення горіння під час відсутності зовнішніх збурювань, тобто за "нормальних умов". З іншого боку, у спокійному газі поширення завжди відбувається в напрямку нормалі до поверхні фронту. У разі скривленого фронту полум'я нормальна (чи фундаментальна) швидкість горіння характеризує швидкість переміщення фронту полум'я щодо вихідної суміші в напрямку нормалі до поверхні фронту.

В ідеальних умовах фронт полум'я повинен залишатися у спокої, якщо продувати крізь нього свіжий газ у напрямку, нормальному до поверхні фронту, зі швидкістю, рівною нормальній швидкості полум'я. За меншої швидкості натікання газу полум'я буде рухатися назустріч потоку, за значно більшої – може відбуватися зрив полум'я.

§ 1.1 Структура дефлаграційного ламінарного фронту полум'я

При аналізі явищ, що відбуваються в зоні полум'я, вибирають локальну систему координат, пов'язану з фронтом полум'я (поверхня полум'я не рухається), рис. 1.11 . В цій системі координат вихідна горюча суміш із швидкістю u_n натікає на нерухомий фронт полум'я, а продукти горіння відтікають від поверхні полум'я зі швидкістю u_{ng} , більшою u_n , тому що при горінні відбувається нагрівання й розширення газу. Очевидно, що швидкість натікання, за якої фронт полум'я залишається нерухомим, дорівнює тій швидкості, з якою полум'я рухається відносно нерухомого газу. Величина u_{ng} є швидкістю переміщення полум'я в просторі в ситуації,

коли не рухаються продукти горіння.

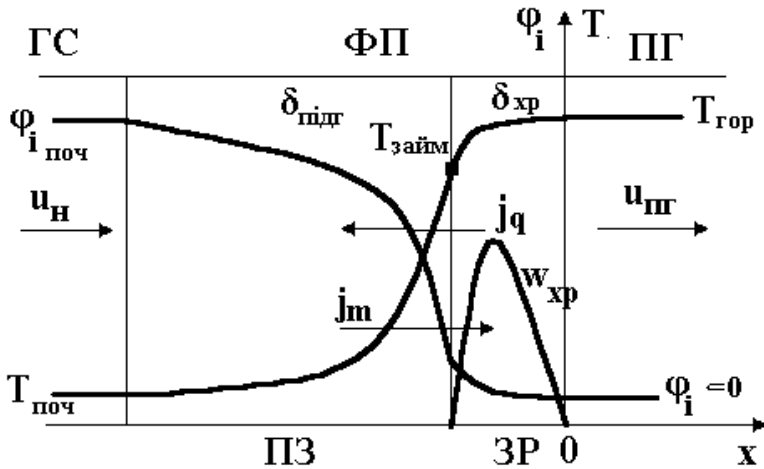


Рис. 1.11 – Зміна температури, концентрації компонента горючої суміші та швидкості хімічної реакції у фронті ламінарного дефлаграційного полум'я: ГС – горюча суміш; ФП – фронт полум'я; ПГ – продукти горіння; ПЗ – підготовча зона; ЗР – зона реакції; $\delta_{\text{підг}}$ – товщина підготовчої зони; δ_{xp} – товщина зони хімічної реакції; φ_i – концентрація компонента горючої суміші, що знаходиться в нестачі; w_{xp} – швидкість хімічної реакції; $u_{\text{н}}$ – швидкість натікання вихідної горючої суміші на фронт полум'я; $u_{\text{пг}}$ – швидкість відтоку продуктів горіння від поверхні фронту полум'я; j_m – густина потоку маси; j_q – густина потоку тепла; $T_{\text{поч}}$ – початкова температура горючої суміші $T_{\text{займ}}$ – температура займання, за якої починається інтенсивна хімічна реакція, $T_{\text{гор}}$ – температура горіння (температура продуктів горіння)

Хімічна реакція, що протікає при горінні, створює в просторі нерівномірність розподілу температури і складу в реагуючому середовищі. При цьому процеси теплопередачі й дифузії послабляють неоднорідності, породжені хімічною реакцією. Молекулярна дифузія і конвекційний масообмін вирівнюють концентрації реагуючих компонентів у неоднорідному середовищі, а теплообмін наближає тепловий режим середовища до ізотермічного.

Розглянемо, як відбувається в полум'ї перехід від вихідного стану (холодної горючої суміші) до кінцевого (гарячих продуктів згоряння), які ширина перехідної зони й час перебування в ній реагуючих речовин.

Хімічна реакція усередині фронту полум'я протікає нерівномірно через різку залежність швидкості реакції від температури. Фронт полум'я прийнято розмежовувати на *зону реакції* і *підготовчу зону*.

Зобразимо якісно розподіли температури, концентрації компоненту горючої суміші й швидкості реакції окислення у фронті полум'я (рис. 1.11).

Основне хімічне перетворення зосереджене в зоні реакції – вузькій частині фронту полум'я, що прилягає до гарячих продуктів згоряння з максимальною температурою $T_{гор}$.

У підготовчій зоні температура нижче критичного значення, реакція окислення протікає з дуже малою швидкістю, тому тепловиділенням від реакції можна нехтувати. Однак, у цій зоні найбільш істотний молекулярний перенос тепла і речовини через великий перепад температури й концентрацій реагуючих речовин. Нагрівання газу йде за рахунок теплопровідності від більш нагрітих шарів зони реакції.

Склад суміші в зоні підігріву змінюється порівняно з вихідною сумішшю, через дифузію реагентів у зону

реакції та її розведення продуктами горіння. У сумішах, у яких реагенти різко відрізняються за молекулярними масами, змінюється також і відносний вміст окислювача і пального, тому що більш рухливі молекули легкого реагенту дифундують з більшою швидкістю.

Таким чином, хімічна реакція в зоні реакції йде в суміші, що вже піддалася нагріванню, і склад якої вже змінився. Концентрації горючої речовини й окислювача в зоні реакції менше їхніх вихідних значень; однак, підвищення температури компенсує відповідне зменшення швидкості реакції. Швидкість реакції експоненційно збільшується з підвищенням температури, проте одночасно з підвищенням температури концентрація компонентів суміші зменшується, тому швидкість хімічного перетворення досягає максимуму при температурі меншій, ніж температура горіння. Дифузія безупинно подає в зону реакції реагуючі речовини і перерозподіляє їх у самій зоні реакції. Температура в зоні реакції змінюється незначною мірою. За умови відсутності тепловтрат в навколишнє середовище тепло, що виділяється під час хімічної реакції в зоні реакції, витрачається на підігрів суміші до температури горіння і в основному передається теплопровідністю в підготовчу зону, де витрачається на підігрів вихідної суміші від початкової температури до температури займання.

У фронті полум'я існують великі градієнти температури, швидкості реакції, концентрацій реагуючих речовин, а величина нормальної швидкості поширення полум'я обумовлюється не тільки кінетикою хімічної реакції, але й молекулярними процесами переносу тепла і речовини всередині фронту полум'я.

Структура ламінарного полум'я описується системою рівнянь теплопровідності і дифузії. Рівняння теплопровідності виражає рівність тепла, що виділяється під час хімічної

реакції, теплу, що витрачається на нагрів суміші і передачу тепла теплопровідністю. Рівняння дифузії виражає рівність витрати речовини на хімічну реакцію загальній кількості речовини, що вноситься в об'єм конвекцією і дифузією.

Розглянемо випадок, коли фронт полум'я плоский і стаціонарний, тобто горюча суміш натікає на поверхню фронту полум'я зі швидкістю u_n , а в системі протікає одноступінчата хімічна реакція, швидкість якої розрахована на моль речовини, що знаходиться у вихідній суміші в нестачі. Процеси тепло- та масопереносу, що протікають в рухомому газовому середовищі, описуються рівняннями конвекційного тепломасообміну.

При русі суміші газів молекулярна дифузія супроводжується конвекційним переносом маси і тепла. Сумарна *густина потоку маси* j_m дорівнює сумі густини дифузійного потоку й густини конвекційного потоку маси:

$$j_m = -\rho D \frac{d\varphi_i}{dx} + \rho u_n \varphi_i, \quad (1.36)$$

де D – коефіцієнт дифузії;

ρ – густина газової суміші;

u_n – нормальна швидкість поширення фронту полум'я;

φ_i – концентрація реагенту, що знаходиться в нестачі;

x – координата по нормалі до поверхні фронту полум'я.

Перенос тепла в рухомій суміші газів відбувається за рахунок теплопровідності й конвекції. *Густина теплового потоку* j_q складається з теплового потоку, що передається молекулярною теплопровідністю, і ентальпії газової суміші:

$$j_q = -\lambda \frac{dT}{dx} + \rho u_n c_p T, \quad (1.37)$$

де λ – коефіцієнт теплопровідності;

c_p – масова теплоємність газової суміші за постійного тиску;

T – температура газової суміші.

Зміна теплового потоку \mathbf{j}_q відбувається внаслідок тепловиділення хімічної реакції (Q – теплота реакції), а зміна потоку реагуючих речовин \mathbf{j}_m – внаслідок протікання хімічної реакції зі швидкістю ω_{xp} . У системі координат, що рухається разом із фронтом полум'я, рівняння мають вигляд:

$$\frac{d\mathbf{j}_m}{dx} = -\omega_{xp}, \quad (1.38)$$

$$\frac{d\mathbf{j}_q}{dx} = Q\omega_{xp}. \quad (1.39)$$

Якщо прийняти, що теплофізичні характеристики газової суміші (теплоємність, теплопровідність, густина, коефіцієнт дифузії) не змінюються, то з урахуванням (1.36) - (1.39) рівняння дифузії й теплопровідності в полум'ї запишуться у вигляді:

$$\frac{d}{dx} \left(\rho u_n \varphi_i - \rho D \frac{d\varphi_i}{dx} \right) = -\omega_{xp}, \quad (1.40)$$

$$\frac{d}{dx} \left(\rho u_n c_p T - \lambda \frac{dT}{dx} \right) = Q\omega_{xp}. \quad (1.41)$$

Помножимо рівняння дифузії (1.40) на постійну величину Q і додамо його до рівняння теплопровідності (1.41):

$$\rho u_n c_p \frac{dT}{dx} - \frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) + \rho u_n Q \frac{d\varphi_i}{dx} - \frac{d}{dx} \left(\rho Q D \frac{d\varphi_i}{dx} \right) = 0,$$

$$\rho u_n c_p \frac{dT}{dx} + \rho u_n Q \frac{d\varphi_i}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) + \frac{d}{dx} \left(\rho Q D \frac{d\varphi_i}{dx} \right).$$

Помножимо ліву та праву частину отриманого рівняння на теплоємність c_p . За умови, що фізичні властивості (молекулярна маса) реагуючих речовин та продуктів згоряння близькі між собою, кінетична теорія газів стверджує, що коефіцієнт температуропровідності a_t ($a_t = \frac{\lambda}{\rho c_p}$) близький по своєму значенню коефіцієнту дифузії D . Тоді одержимо диференціальне рівняння:

$$\rho c_p u_n \frac{d}{dx} [c_p T + Q\varphi_i] = \frac{d}{dx} \lambda \frac{d}{dx} [c_p T + Q\varphi_i]. \quad (1.42)$$

Вираз у дужках $c_p T + Q\varphi_i$ є повною ентальпією системи H .

Повна ентальпія системи являє собою суму хімічної і теплової енергії за постійного тиску на одиницю маси газу:

$$H = Q\varphi_i + \int c_p dT.$$

Тоді рівняння (1.42) можна представити в наступному вигляді:

$$\rho c_p u_n \frac{dH}{dx} = \frac{d}{dx} \lambda \frac{dH}{dx}.$$

Єдиним рішенням отриманого рівняння за всіх $x \in \mathbf{H} = \text{const}$. Таким чином, хоча теплова енергія і хімічна енергія нарізно змінюються в просторі, їхня сума залишається постійною. Збільшення теплової складової енергії при прогріві суміші компенсується зменшенням хімічної енергії, що викликано дифузією з цієї зони реагуючих речовин – носіїв хімічної енергії.

Зміну температури газів, концентрації реагенту, який знаходиться в горючій суміші в нестачі, та повної ентальпії системи представлено на рис. 1.12.

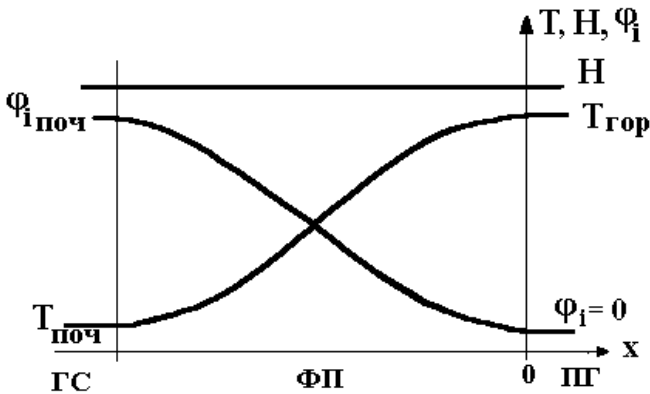


Рис. 1.12 – Зміна повної ентальпії, теплової та хімічної енергії у фронті полум'я за умови $\mathbf{a}_t = \mathbf{D}$

Через те що i -ий компонент у вихідній суміші знаходиться в нестачі, його концентрація в продуктах горіння буде дорівнювати нулю (повністю витрачається у фронті полум'я), а температура газової системи збільшується від початкової до температури горіння.

За законом збереження енергії повні ентальпії вихідної горючої суміші, суміші, яка знаходиться у фронті полум'я, і продуктів горіння рівні між собою. За постійної

теплоємності у випадку рівності коефіцієнтів дифузії і теплопровідності сталість повної ентальпії в полум'ї може бути записана у вигляді:

$$Q\varphi_i + c_p T = Q\varphi_{i_{\text{поч}}} + c_p T_{\text{поч}} = c_p T_{\text{гор}},$$

де φ_i – концентрація i -го компонента у фронті полум'я за температури T ;

$\varphi_{i_{\text{поч}}}$ – концентрація i -го компонента у вихідній горючій суміші, що знаходиться за температури $T_{\text{поч}}$.

Таким чином, розподіл температури й концентрації у полум'ї виявляються подібними:

$$\frac{T - T_{\text{поч}}}{T_{\text{гор}} - T_{\text{поч}}} = \frac{\varphi_{i_{\text{поч}}} - \varphi_i}{\varphi_{i_{\text{поч}}}}. \quad (1.43)$$

Це співвідношення виконується за умови, що $\mathbf{a}_t = \mathbf{D}$, $\varphi_i = 0$ при $x > 0$. Проте, якщо в продуктах горіння залишається певна кількість компонентів горючої суміші ($\varphi_{i_{\text{пр}}} \neq 0$) розподіл температури й концентрації у полум'ї подається у вигляді:

$$\frac{T - T_{\text{поч}}}{T_{\text{гор}} - T_{\text{поч}}} = \frac{\varphi_{i_{\text{поч}}} - \varphi_i}{\varphi_{i_{\text{поч}}} - \varphi_{i_{\text{пр}}}}.$$

Із закону збереження енергії:

$$H = Q\varphi_{i_{\text{поч}}} + \int_0^{T_{\text{поч}}} c_p dT = \int_0^{T_{\text{гор}}} c_p dT$$

впливає, що кінцева температура продуктів горіння обумовлюється тільки початковим тепловмістом горючої суміші (тепловим ефектом, початковою концентрацією реагенту, що знаходиться в нестачі, і початковою температурою) і середньою теплоємністю суміші за постійного тиску:

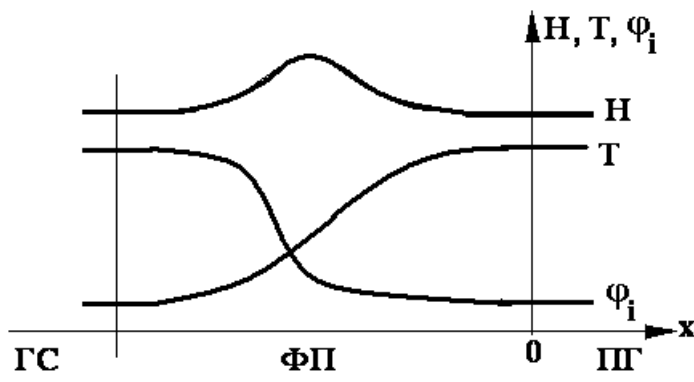
$$T_{\text{гор}} = T_{\text{поч}} + \frac{Q\varphi_{\text{поч}}}{c_p}.$$

У вигляді гіпотези сталості суми теплової й хімічної енергії це твердження було висловлено в 1934 році Льюїсом і Ельбе. Вони, однак, пов'язували її з роллю дифузії активних центрів для ланцюгової реакції, тоді як у дійсності зміна суми теплової і хімічної енергії залежить не від механізму реакції, а від співвідношення теплопровідності й дифузії основних приймаючих участь у реакції компонентів.

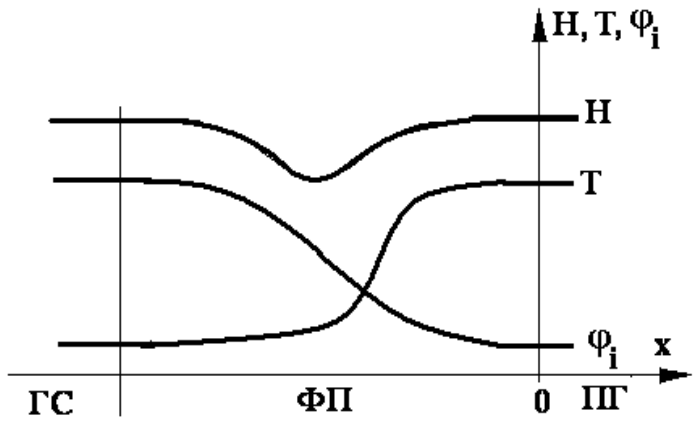
Тому тільки тепер, знаючи смисл закону сталості суми енергії, можна назвати умови, за яких він виконується, а також і відступ від нього. Так, при виведенні закону подібності полів температур і концентрацій і закону незмінності енергії передбачалося, що $a_t = D$. Якщо коефіцієнт дифузії відрізняється від коефіцієнта температуропровідності, ці закони вже не мають місця, тоді розподіл температури й концентрації буде дещо відрізнятися один від одного. Густина теплового потоку в бінарній суміші складається з потоків ентальпій компонентів суміші й потоку теплопровідністю:

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx} + \rho u_n c_p T - \rho(D - a_t) \frac{d\varphi_i}{dx}.$$

За умови горіння малорухомих газів, наприклад, горіння сумішей повітря з високомолекулярними вуглеводнями, температуропровідність суміші більша, ніж коефіцієнт дифузії пари вуглеводню ($a_t > D$), рис. 1.13.



a



б

Рис. 1.13 – Зміна повної ентальпії, теплової та хімічної енергії у фронті полум'я за умови а) $a_t > D$, б) $a_t < D$

Нагрівання суміші, при цьому, відбувається інтенсивніше, ніж відвід вуглеводню дифузійною в зоні полум'я, отже, крива концентрації повинна меншою мірою проникати

в область холодного газу, ніж крива для температури. Існує максимум енергії у фронті полум'я (рис. 1.13 а).

Напроти, при $D > a_t$ (горіння газів із великим коефіцієнтом дифузії, наприклад, горіння бідної суміші водню з повітрям) коефіцієнт дифузії водню (який природно вважати носієм хімічної енергії) перевищує коефіцієнт температуропровідності суміші. Дифузія уводить водень із тих шарів, які ще не піддалися нагріванню; енергія початкового й кінцевого стану рівні між собою за законом збереження енергії (у цих станах тепловий і дифузійний потоки відсутні); у проміжних станах, у випадку воднево-повітряної суміші, повна енергія має мінімум в області горіння (рис. 1.13 б).

§ 1.2 Теорії поширення полум'я

Однією з фундаментальних властивостей полум'я є здатність його до самовільного поширення. Виникнувши внаслідок впливу теплового імпульсу достатньої потужності, полум'я надалі самостійно переміщається з деякою швидкістю в напрямі свіжої горючої суміші, при цьому його поширення супроводжується випромінюванням світла й тепла.

Поширення дефлаграційного полум'я по однорідному горючому середовищі відбувається внаслідок поширеного розігрівання початкової суміші за механізмом теплопровідності від продуктів горіння.

Основна задача теорії горіння – встановлення залежності швидкості поширення полум'я від швидкості хімічної реакції і теплофізичних властивостей горючої суміші. Являє собою інтерес механізм, який лежить в основі процесу поширення горіння. Існують дві теорії, що пояснюють механізм поширення кінетичного полум'я: –

теплова й дифузійна.

§ 1.2.1 Теплова теорія поширення полум'я

Фундаментом сучасних уявлень про закономірності поширення хвиль хімічного перетворення є теорія *теплого поширення полум'я*.

У найбільш повному вигляді задача про поширення нормального горіння розглянута в роботах Я.Б. Зельдовича і Д.А. Франк-Каменецького. За неминучих припущень, що спрощують задачу, у їхньому рішенні вперше найбільш точно враховується характер залежності швидкості хімічного перетворення від температури. Основною величиною, що підлягає визначенню, є нормальна швидкість поширення полум'я.

Отриманий лінійний зв'язок між концентрацією компонентів і температурою газової суміші у фронті полум'я (див. (1.43)) дозволяє перейти від системи двох диференціальних рівнянь балансу горючої речовини й енергії до одного. Для цього достатньо виразити у співвідношенні для швидкості хімічної реакції концентрацію через температуру і представити швидкість реакції $\omega(\varphi_i, T)$ у вигляді функції тільки температури $\omega\{\varphi_i(T), T\} = \omega(T)$. Тому можна розглядати одне рівняння енергії.

Для визначення швидкості поширення фронту полум'я необхідно вирішити *рівняння теплового балансу процесу горіння* (рівняння теплопровідності з рівномірно розподіленими джерелами тепла), що має вигляд:

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - c_p \rho u_n \frac{dT}{dx} + Q \omega_{xp} = 0. \quad (1.44)$$

Перший член рівняння $\lambda \frac{d^2T}{dx^2}$ характеризує тепловий потік унаслідок молекулярної теплопровідності, другий $c_p \rho u_n \frac{dT}{dx}$ – витрати тепла на нагрівання реагуючої суміші внаслідок конвекційного переносу, третій $Q_{\omega_{xp}}$ – тепловиділення в результаті хімічної реакції.

При цьому приймаємо припущення, що згоряння протікає адіабатично (немає тепловтрат у навколишнє середовище), відсутня теплопередача випромінюванням (весь запас хімічної енергії горючої системи цілком переходить у теплову енергію продуктів реакції); роль дифузії враховується лише в балансі енергії, теплопровідність і коефіцієнт теплоємності постійні, коефіцієнт температуропровідності дорівнює коефіцієнту дифузії, температура змінюється в межах при $x = -\infty$, $T = T_0$, при $x > 0$ $dT/dx = 0$, $T = T_{гор}$, $d\phi_i/dx = 0$, $\phi_i = 0$.

Таким чином, у разі теплового механізму поширення полум'я дифузійне перемішування свіжого газу з продуктами згоряння є, поряд із теплопровідністю, лише додатковим фактором переносу тепла, але дифузія активних центрів не враховується.

Припустимо, що в зоні попереднього підігріву швидкість реакції мала через невисокі температури, отже тепловиділенням у результаті хімічної реакції можна знехтувати, тоді *рівняння теплового балансу в підготовчій зоні* набуде вигляд:

$$\lambda \frac{d^2T}{dx^2} = c_p \rho u_n \frac{dT}{dx}.$$

Якщо розглядати зону реакції як поверхню $x = 0$ із фіксованою температурою $T_{\text{займ}}$ (рис. 1.14), то рівняння застосовується лише до області $x < 0$, у якій тепловиділення відсутнє (при $x > 0$ знаходяться продукти горіння з температурою $T_{\text{гор}}$).

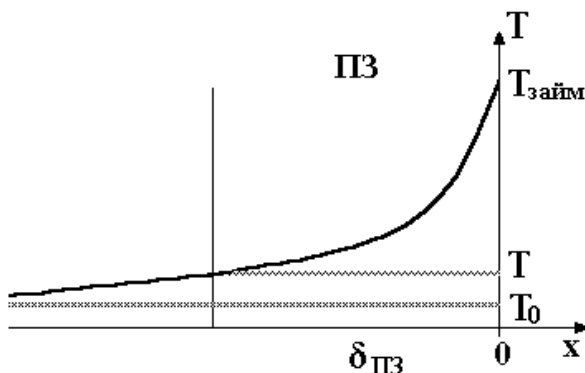


Рис. 1.14 – Зміна температури газової суміші в підготовчій зоні фронту полум'я

Інтегруємо співвідношення (1.45):

$$\frac{\rho c_p}{\lambda} u_H \int \frac{dT}{dx} dx = \int \frac{d^2 T}{dx^2} dx .$$

Вирішення цього рівняння дає вираз для градієнта температури в підготовчій зоні:

$$\frac{\rho c_p}{\lambda} u_H (T - T_0) = \frac{dT}{dx} . \quad (1.46)$$

Вирішимо рівняння теплопровідності (1.46) з

граничними умовами $T(x = -\infty) = T_0$, $T(x = 0) = T_{\text{займ}}$:

$$\frac{a_t}{u_H} \int_{T_0}^{T_{\text{займ}}} \frac{1}{(T - T_0)} dT = \int_{-\infty}^0 dx,$$

$$\ln \frac{T - T_0}{T_{\text{займ}} - T_0} = \frac{u_H}{a_t} x,$$

$$\frac{T - T_0}{T_{\text{займ}} - T_0} = \exp\left(\frac{u_H}{a_t} x\right),$$

де $T_{\text{займ}}$ – температура на поверхні фронту полум'я;
 a_t – коефіцієнт теплопровідності.

Розподіл температур у зоні підігріву описується рівнянням:

$$T = T_0 + (T_{\text{займ}} - T_0) \exp\left(\frac{u_H}{a_t} x\right). \quad (1.47)$$

Це рівняння вперше отримав російський вчений В.А. Міхельсон, який вивчав процес поширення горіння, і тому такий розподіл температур носить назву розподіл Міхельсона.

Визначимо порядок величини зони прогріву. Як масштаб ширини підготовчої зони можна прийняти ту відстань $\delta_{\text{пз}}$, на якій відносна зміна температури

$\frac{T - T_0}{T_{\text{займ}} - T_0}$ (розігрів горючої суміші) зростає в e разів:

$$\delta_{\text{пз}} \equiv x = \frac{a_t}{u_H}. \quad (1.48)$$

Обчислимо цю величину для повільно палаючої суміші (6 % метану з повітрям), для якої $u_H = 5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, і для швидко палаючої гримучої суміші стехіометричного складу ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$) з $u_H = 10^3 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Підставляючи $a_t \approx 0,3 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, одержимо $\delta_{\text{пз}} \approx 6 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ (для суміші 6% $\text{CH}_4 + 94\%$ повітря), $\delta_{\text{пз}} \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ (для суміші $2\text{H}_2 + \text{O}_2$).

В обох випадках ширина зони підігріву на багато разів більше довжини вільного пробігу молекул газу.

Порядок величини часу перебування речовини в полум'ї можна одержати діленням ширини зони підігріву на швидкість поширення полум'я, тоді $\tau_{(\text{CH}_4 + \text{повітря})} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ с}$, $\tau_{(2\text{H}_2 + \text{O}_2)} = 10^{-7} \text{ с}$.

Час хімічної реакції того ж порядку, що й час перебування реагуючої суміші в зоні підігріву. Цей час у багато разів перевищує час вільного пробігу молекул у газі, тобто всяка реакція в полум'ї, внаслідок значної теплоти активації, вимагає великого середнього числа зіткнень молекул на одне ефективне зіткнення, що веде до хімічного перетворення.

У зоні реакції протікає інтенсивна хімічна реакція горіння в суміші, яка вже піддалася нагріву теплопровідністю та за рахунок дифузії змінила свій склад. Тепло, що виділяється в цій зоні, витрачається на нагрівання реагуючої суміші від $T_{\text{займ}}$ до $T_{\text{гор}}$ і передається в сусідню зону теплопровідністю на підігрів свіжої суміші від T_0 до $T_{\text{займ}}$. Однак, через незначну відмінність $T_{\text{гор}}$ від $T_{\text{займ}}$ на нагрівання реагуючої суміші витрачається значно менше тепла в порівнянні з тією кількістю, що передається до

підготовчої зони. Тому в зоні реакції внеском зміни конвекційного потоку тепла (доданком $c_p \rho u_n \frac{dT}{dx}$) можна нехтувати, у порівнянні з внеском теплопровідності, через малий перепад температур. Тоді рівняння *теплого балансу в зоні реакції* матиме вигляд:

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} + Q_n \omega_{xp} = 0. \quad (1.49)$$

Для того щоб вирішити це рівняння, представимо його в наступному вигляді:

$$\frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) = -Q_n \omega_{xp},$$

$$\lambda \frac{dT}{dx} = y, \quad dx = \frac{\lambda}{y} dT,$$

$$\frac{dy}{\lambda \frac{dT}{y}} = -Q_n \omega_{xp}, \quad y dy = -Q_n \omega_{xp} \lambda dT.$$

Інтегруючи останнє рівняння, одержимо:

$$\frac{y_2^2 - y_1^2}{2} = - \int_1^2 \lambda \omega_{xp} Q dT.$$

Виходячи з граничної умови, що при $x \geq 0$ $dT/dx = 0$, $y_2 = 0$, тоді:

$$y_1 = \sqrt{2 \frac{T_{\text{гор}}}{T_{\text{займ}}} \int \lambda \omega_{\text{xp}} Q dT}, \quad \lambda \frac{dT}{dx} = \sqrt{2 \lambda Q \frac{T_{\text{гор}}}{T_{\text{займ}}} \int \omega_{\text{xp}} dT}$$

$$\frac{dT}{dx} = \sqrt{\frac{2Q}{\lambda} \frac{T_{\text{гор}}}{T_{\text{займ}}} \int \omega_{\text{xp}} dT}. \quad (1.50)$$

Усе тепло, яке виділилося в зоні реакції, передається теплопровідністю на нагрівання газової суміші в підготовчій зоні, отже на межі підготовчої зони й зони реакції зміна температури газової суміші однакова, тобто вираз (1.46) можна прирівняти до (1.50), тоді одержуємо співвідношення:

$$\frac{\rho u_n c_p (T_{\text{займ}} - T_0)}{\lambda} = \sqrt{\frac{2Q}{\lambda} \frac{T_{\text{гор}}}{T_{\text{займ}}} \int \omega_{\text{xp}} dT}.$$

З огляду на залежність швидкості хімічної реакції від температури, для того щоб вирішити вираз

$$\int_{T_{\text{займ}}}^{T_{\text{гор}}} \omega_{\text{xp}} dT = \int_{T_{\text{займ}}}^{T_{\text{гор}}} k \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT^2}\right) dT \quad \square \square$$

необхідно розкласти експонентний член у ряд і використати перший член ряду. Виконавши перетворення під коренем, одержуємо рівняння для визначення *нормальної швидкості поширення полум'я*:

$$u_H = \frac{\sqrt{2Q\lambda\omega_{xp}RT_G^2/E_{акт}}}{c_p\rho(T_G - T_0)}. \quad (1.51)$$

Основними факторами, що визначають значення нормальної швидкості поширення, є: вид горючої речовини, склад суміші, тиск і температура.

Залежність швидкості поширення горіння від *складу суміші* представляється завжди у вигляді кривих дзвоноподібного вигляду (рис. 1.15).

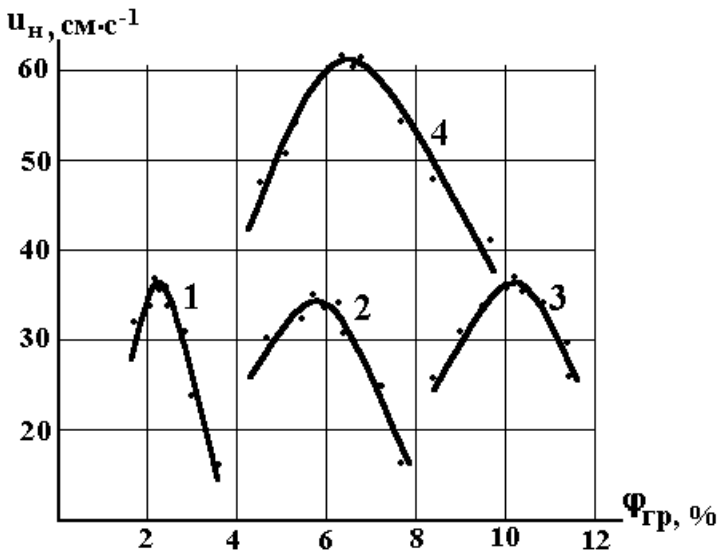


Рис. 1.15 – Залежність нормальної швидкості поширення полум'я від вмісту горючої речовини в газоповітряній суміші:

1 – гексан, 2 – ацетон, 3 – метан, 4 – етилен

Необхідно розрізняти вплив компонентів, що знаходяться в надлишку й у нестачі в порівнянні зі стехіометричною горючою сумішшю. Так, швидкість полум'я практично не

залежить від концентрації надлишкового компонента за умови сталості температури горіння. За мірою наближення складу суміші до того чи іншого граничного складу нормальна швидкість ніколи не досягає нульових значень. Інакше кажучи, швидкість полум'я на границі завжди кінцева, і можна говорити про граничні швидкості поширення горіння. Максимум швидкості для повітряних сумішей не відповідає стехіометричному співвідношенню, і завжди більш-менш зміщений у бік багатих сумішей (надлишку вмісту горючого газу). Наприклад, для повітряних сумішей окису вуглецю й водню стехіометричний склад дорівнює 29,6%, швидкість же полум'я для цих сумішей максимальна в області 45-50%. Тільки для випадку вуглеводневого полум'я цей зсув або відсутній, або малопомітний.

Швидкість полум'я залежить від *ступеня насичення вуглеводнів* (рис. 1.16).

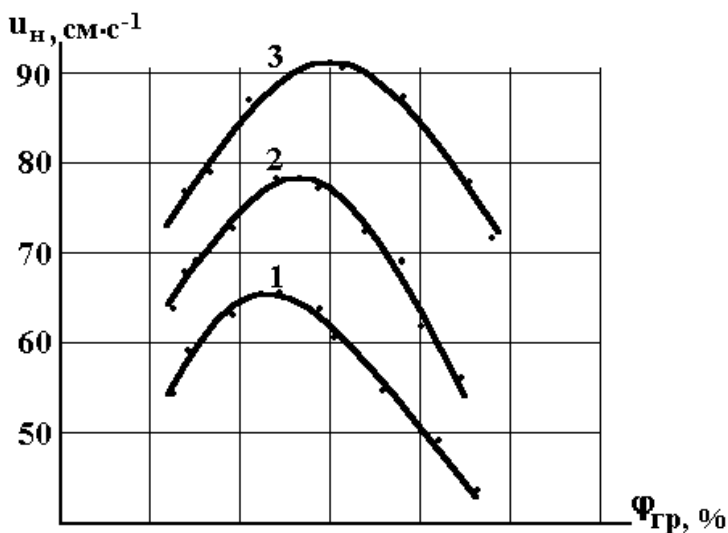


Рис. 1.16 – Залежність нормальної швидкості поширення полум'я від вмісту горючої речовини в газоповітряній суміші:

1 – гексан C_6H_{14} , 2 – гексен C_6H_{12} (один подвійний зв'язок), 3 – гексин C_6H_{10} (один потрійний зв'язок)

Так, нормальна швидкість поширення горіння в ненасичених вуглеводнях вище, ніж у насичених; особливо ця різниця істотна у випадку молекул меншого розміру. Зростання швидкості тим більше, чим більший ступінь ненасиченості: різниця при переході від вуглеводню з подвійним зв'язком до вуглеводню з потрійним зв'язком більше, ніж різниця при переході від насиченого вуглеводню до алкену.

При збільшенні *молекулярної маси вуглеводнів* концентраційні межі кривих швидкостей прогресивно звужуються, а максимальна швидкість поширення полум'я зменшується (рис. 1.17). Крім того, максимальна швидкість поширення полум'я для ненасичених вуглеводнів із збільшенням числа атомів вуглецю наближається до значення швидкості поширення горіння для насичених вуглеводнів, у той час як для алканів швидкість полум'я виявляється постійною.

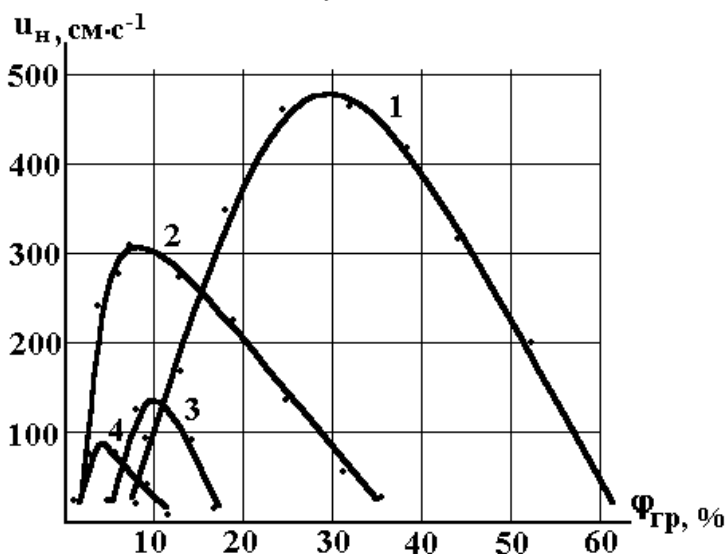


Рис. 1.17 – Залежність нормальної швидкості поширення полум'я від вмісту горючої речовини в газоповітряній суміші:

1 – водень, 2 – ацетилен, 3 – етилен, 4 – пентан

Необхідно враховувати вплив на швидкість поширення полум'я різних речовин, наявність яких зменшує чи збільшує швидкість горіння, – флегматизаторів, інгібіторів і каталізаторів горіння.

Додавання інертних домішок призводить до зниження швидкості полум'я. Така дія може бути пояснена впливом негорючих компонентів як на фізичні характеристики горючої суміші (коефіцієнти теплопровідності й дифузії, величина теплоємності), так і на концентрацію реагуючих газів у зоні полум'я шляхом їхнього розведення. Дія обох цих факторів призводить до зміни температури й швидкості реакції у зоні полум'я і, відповідно, до зміни швидкості полум'я.

Експериментальні дані свідчать про вплив зниження вмісту кисню в повітрі (за рахунок розведення азотом) на зміну нормальної швидкості й температури горіння гомогенної метано-повітряної суміші.

Таблиця 1.1 – Зміна нормальної швидкості й температури полум'я метано-повітряної суміші (10,5% CH₄) при зниженні вмісту кисню в повітрі шляхом розведення середовища азотом

Вміст кисню в повітрі, %	T _{гор.} , °C	u _{н.} , см·с ⁻¹
20,7	1927	33,5±1,2
19,7	1860	30,7±0,6
18,7	1756	24,1±0,7

Вплив вуглекислого газу на зміну нормальної швидкості й температури горіння є значнішим у порівнянні з впливом азоту.

Вплив інгібіторів і каталізаторів пов'язаний з впливом цих домішок на хід ланцюгових реакцій, що

протікають у полум'ї, – загибель чи утворення додаткової кількості активних центрів, що призводить до уповільнення чи прискорення процесу горіння, а, отже, і швидкості поширення полум'я. Так, додавання дуже активного й нестабільного озону в повітряні суміші вуглеводнів викликає значне збільшення нормальної швидкості поширення полум'я. Додавання 4% CCl_4 до суміші $2\text{CO} + \text{O}_2 + 2\% \text{H}_2\text{O}$, у якій полум'я поширюється зі швидкістю $100 \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$, зменшує швидкість полум'я до $6\div 7 \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$.

Розглянемо тепер, як змінюється швидкість поширення полум'я з тиском. Через те що густина газової суміші ρ прямо пропорційна тиску, а швидкість реакції залежить від тиску за ступеневим законом $\omega_{\text{xp}} \sim P^n$ (n – порядок реакції), то з формули для нормальної швидкості поширення полум'я одержуємо:

$$u_n \sim \frac{\sqrt{\omega_{\text{xp}}}}{\rho} \sim P^{\left(\frac{n}{2}-1\right)}.$$

Таким чином, для бімолекулярних реакцій ($n = 2$) швидкість полум'я не залежить від тиску, для тримолекулярних ($n = 3$) – зростає, а для мономолекулярних ($n = 1$) – падає із зростанням тиску.

Крім безпосереднього впливу на швидкість хімічної реакції у полум'ї, тиск може впливати на швидкість поширення полум'я через температуру горіння суміші. Це пов'язано з дисоціацією продуктів горіння, найбільш істотною в гарячому полум'ї. У разі підвищення тиску дисоціація в продуктах горіння придушується (збільшується швидкість тримолекулярних реакцій рекомбінаційних процесів) у порівнянні з бімолекулярною

дисоціацією, що призводить до збільшення температури горіння і відповідно швидкості поширення полум'я.

Швидкість поширення полум'я збільшується у разі підвищення початкової температури вихідної горючої суміші (рис. 1.18).

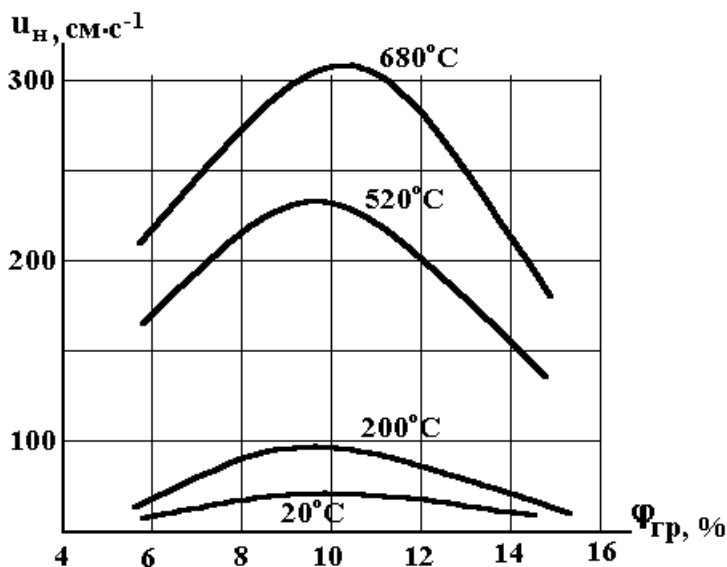


Рис. 1.18 – Вплив початкового розігріву метано-повітряної суміші на швидкість поширення полум'я

Так, попереднє нагрівання газу від 20°C до 400÷600°C призводить до того, що швидкість полум'я зростає в 7÷10 разів. Однак, протікання реакції у полум'ї не визначається значенням початкової температури суміші, а пов'язано з умовами, що встановлюються в зоні запалення в силу дії процесів теплопровідності й дифузії реагуючих речовин.

Практично розрахунок нормальної швидкості полум'я часто ускладнюється тим, що погано відома чи

зовсім не відома кінетика хімічного перетворення; тому при рішенні газодинамічних задач із горінням величину нормальної швидкості полум'я беруть не з теоретичного розрахунку, а за експериментальними даними. Вимір нормальної швидкості полум'я в досліді не являє собою особливої складності, створено кілька методик для таких вимірів у широкому діапазоні зміни тиску, складу, температури.

Теплова теорія поширення полум'я Я.Б. Зельдовича і Д.А. Франк-Каменецького була неодноразово перевірена й одержала всесвітнє визнання. Разом із тим слід мати на увазі, що ця теорія є наближеною, оскільки при виведенні кінцевих рівнянь приймався ряд спрощень, тому застосування її пов'язане з певними обмеженнями.

Якщо докладніше розглядати процеси, що відбуваються у фронті полум'я, то можна виділити не дві характерні зони, а три. Розглянемо *трьохзонну модель фронту полум'я*.

У *першій зоні* відбувається лише фізичний процес підігріву горючої суміші до деякої температури T_p . Тепло підводиться із сусідніх більш нагрітих шарів газу, і тому самостійне існування цієї зони не можливе. Тепловиділення за рахунок проходження хімічної реакції $Q\omega_{xp}$ відсутнє через недостатньо високу температуру. Тоді *енергетичний баланс у зоні фізичного прогріву* має вигляд:

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - c_p \rho u_n \frac{dT}{dx} = 0. \quad (1.52)$$

У *другій зоні* вже не можна нехтувати проходженням хімічної реакції, температура газу в цій зоні зростає не лише за рахунок передачі тепла теплопровідністю, але і за

рахунок тепловиділення, що супроводжує хімічне перетворення. Отже, цю межу можна вважати поверхнею фронту полум'я. У разі збільшення швидкості хімічної реакції внесок $Q\omega_{xp}$ зростає, а внесок теплопровідності (передача тепла із сусіднього більш гарячого шару) падає. Це є вузький прошарок, в якому відбувається перехід від виключно фізичних теплових процесів до хімічних. У першій стадії тепла хімічної реакції ще недостатньо для компенсації затрат на нагрів свіжої суміші, що поступає.

Лише в точці перегину величина $\lambda \frac{d^2T}{dx^2}$ стає рівною 0. Це

означає, що за рахунок теплопровідності поступає стільки ж тепла, скільки віддається свіжому газу, а підігрів (збільшення температури) здійснюється за рахунок проходження хімічної реакції. Тоді *тепловий баланс у зоні хімічної реакції* приблизно описується рівнянням:

$$-c_p \rho u_n \frac{dT}{dx} + Q\omega_{xp} = 0. \quad (1.53)$$

Ця умова виконується лише там, де швидкість реакції досягає максимального значення. В точці $T_{займ}$ урівнюються швидкості теплоприходу внаслідок реакції й тепловитрат на нагрів газу. В цій зоні тепловиділення найбільше, суміш здатна самостійно запалюватися без додаткового підведення тепла від гарячих продуктів реакції.

Третя зона називається *зоною догорання*; в цій зоні конвекційний перенос тепла $c_p \rho u_n \frac{dT}{dx}$ не має практичного значення через малу різницю температур. Усе тепло, що виділяється під час хімічного процесу, передається в другу зону теплопровідністю, тоді:

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} + Q\omega_{xp} = 0. \quad (1.54)$$

Зміну температури, потоку тепла теплопровідністю, конвекцією та швидкості тепловиділення в різних зонах ламінарного дефлаграційного фронту полум'я можна зобразити у вигляді графіків (рис. 1.19).

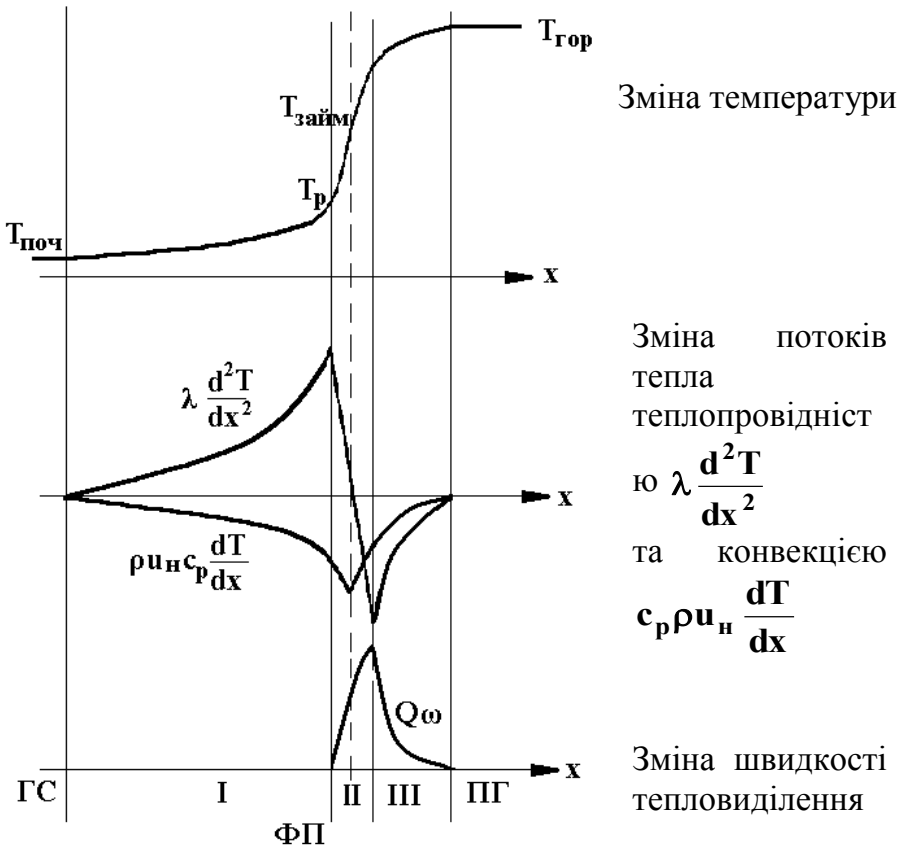


Рис. 1.19 – Зміна температури, потоків тепла теплопровідністю й конвекцією та швидкості тепловиділення в різних зонах ламінарного дефлаграційного фронту полум'я

Тепло, яке вноситься в елемент об'єму, вважається позитивним, а тепло, що уходить з об'єму або витрачається на нагрівання, вважається від'ємним.

Кінетика реакції у полум'ї відрізняється від явища самоспалахування. Принципова відмінність виявляється в ролі тепловіддачі із зони реакції у свіжий газ. При самоспалахуванні стадія накопичення в системі тепла й самоприскорення реакції залежать від теплових утрат у навколишню свіжу суміш. *Відведення тепла є чинником, що гальмує процес займання.* У полум'ї тепло, яке передається із зони реакції у холодні шари газу, не можна вважати втратою, тому що це тепло повертається в зону реакції у вигляді теплової енергії незгорілої суміші. Теплопередача у фронті полум'я, що здійснюється шляхом теплопровідності, не обумовлюється, як при самоспалахуванні, умовами зовнішнього теплообміну зі стінкою, а тісно пов'язана із самим процесом хімічного реагування в полум'ї. *Перенос тепла є умовою поширення фронту горіння.* Лише теплопередача із зони реакції у стінки призводить до теплових утрат, які гальмують або роблять неможливим поширення полум'я. Так само різна і роль дифузійного потоку активних часток із зони реакції у свіжий газ, що ускладнює розвиток самоспалахування і сприяє поширенню полум'я.

§ 1.2.2 Дифузійна теорія поширення ізотермічного полум'я

При розгляді теплової теорії поширення полум'я ми не враховували, що процеси, які протікають у полум'ї, можуть носити автокаталітичний (ланцюговий) характер. Розвиток теорії розгалужених ланцюгових реакцій і

успішне застосування її до кількісного опису вибухів у газових сумішах, природно, обумовило виникнення цілого ряду спроб розглядати поширення полум'я також як явище, пов'язане з розгалуженням ланцюгів.

Найбільшу популярність із дифузійних теорій одержала теорія Піза і Тенфорда. Основне положення цієї теорії полягає в тому, що в зоні реакції велика концентрація активних часток і відповідно велика швидкість розгалуження і кількість активних часток, що знову утворюються, і ці частки можуть дифундувати у "свіжу" суміш, яка ще не реагує, і створити там початкову концентрацію, необхідну для подальшого розгалуження ланцюгів.

Прикладом такого виключно ланцюгового поширення горіння є "холодне" полум'я. Зона холодного полум'я може поширюватися в просторі так само, як і фронт гарячого полум'я. Швидкість його переміщення, як правило, значно менше, а ширина цієї зони набагато більше, ніж для дефлаграції. Поширення такого полум'я не супроводжується скільки-небудь помітним розігрівом, хвильовий режим поширення хімічної реакції по горючій суміші здійснюється за практично постійної температури. У таких умовах, безсумнівно, має місце дифузійне поширення ланцюгової реакції. Поширення холодного полум'я можна трактувати як безупинне внесення запалу розгалужених ланцюгових реакцій через дифузію активних центрів у свіжу суміш.

Основне рівняння ланцюгової теорії:

$$\frac{dn}{d\tau} = \omega_0 + (f - g)n .$$

Виникнення горіння відбувається, якщо $dn/d\tau > 0$.

Але як сполучити цей факт із стабільністю вихідної системи в початковому стані, за якого суміш не спалахує, так, що $(f - g) < 0$? Відповідь на це питання дає концепція *взаємодії ланцюгів*.

У випадку процесів обриву і розгалуження ланцюгів, лінійних за концентрацією активних центрів, області самоспалахування відповідає нерівність $f > g$, тобто положення границі півострову займання не залежить від швидкості зародження ланцюгів ω_0 і вихідної концентрації активних центрів n . Однак, як вже відзначалося, можливі реакції, швидкість яких не лінійно залежить від концентрації активних центрів, а квадратично. Реакції взаємодії активних центрів, що призводять до утворення більшого числа нових активних центрів (їхнього розмноження), називаються *реакціями позитивного квадратичного розгалуження ланцюгів* (“квадратичний автокаталіз”). Взаємодія ланцюгів, що призводить до нелінійного збільшення числа активних центрів і загальної швидкості хімічного перетворення, може призводити до зміни області самоспалахування – границя півострову займання зміщується до області більш низьких температур.

Швидкість ланцюгової реакції з урахуванням квадратичного розгалуження дорівнює:

$$\frac{dn}{d\tau} = \omega_0 + (f - g)n + f_1 n^2. \quad (1.55)$$

Поширення горіння, яке відбувається за умови $dn/d\tau > 0$, можливе не тільки при $f > g$, як у випадку лінійних процесів розгалуження й загибелі, але й при $f < g$ за умови, що квадратний тричлен у правій частині є позитивним. При цьому, якщо швидкість зародження ω_0

мала, то в початковому стані вихідна суміш практично не реагує і є стійкою. Розгалуження ланцюгів стає можливим за умови, коли концентрація активних центрів перевищить певне критичне значення $n > n_{кр}$.

Таким чином, вихідний стан горючої суміші відповідає підкритичному стану речовини, у якому лінійні процеси розмноження і загибелі активних центрів не можуть викликати самоспалахування ($f < g$) – інакше горюча суміш відразу спалахнула б по всьому об'єму. Ініціювати розгалужену ланцюгову реакцію у вихідній суміші можна тільки, якщо в системі існує механізм нелінійної взаємодії ланцюгів, що призводить до прогресуючого зростання концентрації активних центрів. Однак для його запровадження в дію необхідна **гранична критична концентрація активних центрів** $n_{кр}$, введена в суміш у початковий момент. Критична концентрація активних центрів може бути отримана при вирішенні рівняння (1.55):

$$n_{кр} = \frac{g - f + \sqrt{(g - f)^2 - 4f_1\omega_0}}{2f_1}.$$

У холодному полум'ї ця критична концентрація забезпечується дифузією активних центрів уперед за ходом поширення полум'я із зони інтенсивної хімічної реакції, де активних центрів багато.

Іншими словами, за умови можливості протікання позитивної взаємодії ланцюгів займання можливе навіть за таких умов, при яких $f < g$, тобто якщо навіть лінійне розгалуження відбувається повільніше, ніж обрив ланцюгів. За досить великих значень концентрації активних центрів з обривом ефективно конкурує

позитивна взаємодія ланцюгів. Це обумовлює нетеплове поширення полум'я в газі, що знаходиться поза областю самоспалахування: дифундуючи із зони горіння у свіжу суміш і розмножуючись в реакціях позитивної взаємодії ланцюгів, активні центри викликають займання нових ділянок газу.

Основним рівнянням теорії ізотермічного поширення полум'я є рівняння дифузії проміжної активної речовини в середовищі, що рухається:

$$u_n \frac{dn}{dx} = D \frac{d^2n}{dx^2} + \omega_1(n) - \omega_2(n), \quad (1.56)$$

де n – концентрація активного центру;

D – коефіцієнт дифузії активного центру;

ω_1 – швидкість розмноження активних центрів;

ω_2 – швидкість загибелі активного центру внаслідок обриву ланцюгів.

Це рівняння написано в системі координат, пов'язаної з полум'ям, ліворуч ($x < 0$) – свіжа суміш, праворуч ($x > 0$) – продукти реакції. За відсутності активних центрів ($n = 0$) $\omega_1 = \omega_2 = 0$.

Швидкість розмноження ланцюгів ω_1 з урахуванням "квадратичного розгалуження" можна записати:

$$\omega_1(n) = f_1 n^2 (\varphi_i - n), \quad (1.57)$$

де φ_i – початкова концентрація речовини, що знаходиться в нестачі.

Швидкість обриву ланцюгів ω_2 лінійно залежить від концентрації активних центрів:

$$\omega_2(n) = gn. \quad (1.58)$$

Підставляючи (1.57) і (1.58) в рівняння (1.56), отримуємо:

$$u_n \frac{dn}{dx} = D \frac{d^2n}{dx^2} + f_1 n^2 (\varphi_i - n) - gn.$$

Вирішуючи отримане рівняння, одержуємо швидкість поширення холодного полум'я:

$$u_n \approx \left(1 - 3 \frac{g}{f_1 \varphi_i^2} \right) \varphi_i \sqrt{\frac{Df_1}{2}}. \quad (1.59)$$

Отже, поширення холодного полум'я можна трактувати як безперервне внесення внаслідок дифузії запалу із активних центрів у свіжу горючу суміш.

Швидкість поширення холодного полум'я суттєво залежить насамперед від співвідношення констант загибелі активних центрів та розгалуження ланцюгів g/f_1 . Якщо це відношення зростає, то швидкість полум'я зменшується, бо загибель активних центрів сприяє припиненню горіння, а розгалуження ланцюгів – інтенсивному поширенню горіння.

Відзначимо *особливості дифузійної теорії поширення полум'я, що відрізняють її від теорії теплового поширення:*

1. Різні джерела початкового імпульсу, який ініціює виникнення горіння (за тепловою теорією – тепло, що передається теплопровідністю, за дифузійною теорією – породження і загибель активних часток).

2. Температура зони горіння і вихідної суміші у

холодного полум'я однакові, а при поширенні “гарячого” полум'я температура зони горіння на 1000–1500°C перевищує температуру вихідної горючої суміші.

3. За умови теплового поширення полум'я хімічна реакція зосереджена у вузькій зоні поблизу температури горіння, і в полум'ї можна виділити зону прогріву і зону хімічної реакції. За дифузійного механізму поширення ізотермічного полум'я виділити різні за своїм фізичним значенням зони усередині фронту полум'я не можна: ланцюгова хімічна реакція йде по всій товщині фронту з однаковою швидкістю.

4. Швидкість ізотермічного полум'я є функцією швидкості утворення активних центрів поблизу границі холодного полум'я зі свіжою сумішшю і не залежить від виду цієї функції усередині фронту холодного полум'я. За умови теплового поширення полум'я швидкість, навпаки, визначається інтегралом від швидкості тепловиділення по всій зоні хімічної реакції.

На закінчення необхідно відмітити, що виключно тепловий або виключно дифузійний механізми поширення ламінарного полум'я є ідеалізованими граничними випадками реальних ситуацій. У дійсності в полум'ї відбуваються розгалужені ланцюгові реакції, які супроводжуються великим тепловим ефектом, а передача тепла завжди супроводжується дифузією активних часток. При цьому процес розгалуження ланцюгів, швидкість якого сильно залежить від температури, протікає активно лише в суміші, нагрітої до значно більш високої температури, ніж початкова температура суміші. Це нагрівання здійснюється за рахунок теплопровідності. Тому, незважаючи на ланцюговий характер реакції, поширення полум'я обумовлено і ланцюговим, і тепловим механізмом, тобто і дифузією активних центрів, і

теплопровідністю. Ізотермічність ланцюгових реакцій досягається лише у випадку сильного розведення горючої суміші інертними газами або за досить низьких тисків.

Слід зазначити, що жодна із сучасних теорій горіння не охоплює всього механізму хімічного перетворення горючої речовини в зоні полум'я, і дотепер відсутні загальноприйняті уявлення про цей процес.

§ 1.3 Поширення горіння в газі, що рухається

Ми розглядали так звану фундаментальну чи нормальну швидкість поширення полум'я, тобто швидкість поширення відносно нерухомого газу. Тим часом у дійсності процес горіння завжди пов'язаний з рухом газу. Якщо такий рух і не створюється штучно, то він неминуче виникає сам собою внаслідок термічного розширення продуктів горіння, зміни числа молів при реакції, а також під дією сили ваги і тертя. Наявність сили ваги призводить до появи конвекційних потоків, обумовлених різницею густини горючого середовища і продуктів згорання. Сила тертя виявляється при русі газу, що горить, у трубі і при його гальмуванні стінками. Все це обумовлює скривлення фронту полум'я. Неоднорідний рух газу завжди інтенсифікує горіння. Очевидно, що швидкість поширення горіння залежить від кількості тепла, що полум'я виділяє в одиницю часу, тому що від цієї кількості теплоти залежить величина того об'єму холодного газу, що може бути нагрітий до температури займання. Чим більша поверхня полум'я (а отже, кривизна поверхні, якщо горіння відбувається в трубках однакового діаметра), тим більше і кількість тепла, яка виділяється в одиницю часу. Природно тому очікувати, що вигнуте полум'я буде швидше рухатися, ніж зовсім плоске. Отже,

скривлення фронту полум'я, яке пов'язане з рухом газу, призводить до збільшення швидкості горіння.

Витягування фронту полум'я і його прискорення виникають під дією декількох факторів. Одним із них є *розширення продуктів горіння* і спливання їх угору під дією гравітаційних сил. При цьому виникає додатковий рух вихідної газової суміші.

Якщо виконуються умови вільного поширення фронту полум'я (наприклад, при запалюванні газової суміші в центрі сферичної посудини), то розширення однакове в усіх напрямках, і завдяки цьому полум'я залишається симетричним (рис. 1.20), але збільшується його швидкість.

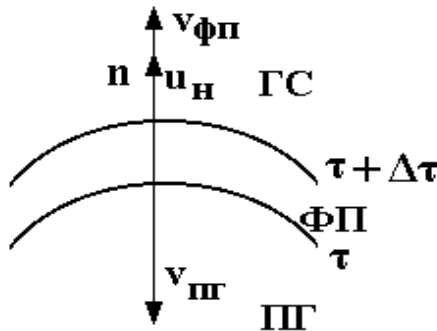


Рис. 1.20 – Поширення сферичного фронту полум'я

Швидкість поширення фронту полум'я $\vec{v}_{\text{фп}}$ буде визначатися сумою нормальної швидкості фронту полум'я $\vec{u}_{\text{н}}$ і швидкості руху газового середовища $\vec{w}_{\text{гс}}$. У векторній формі ця сума записується як:

$$\vec{v}_{\text{фп}} = \vec{u}_{\text{н}} + \vec{w}_{\text{гс}},$$

або в скалярній формі:

$$\mathbf{v}_{\text{фп}} = \mathbf{u}_{\text{н}} \pm \mathbf{w}_{\text{н}}, \quad (1.60)$$

де $\mathbf{w}_{\text{н}}$ – проекція вектора руху вихідної газової суміші на напрямок нормалі.

Якщо розглядати фронт полум'я як нерухому площину, то $\mathbf{v}_{\text{пг}}$ – це швидкість, з якою відтікають продукти горіння від зони реакції. У ситуації, коли продукти горіння ”спочивають”, швидкість переміщення зони горіння в просторі $\mathbf{v}_{\text{фп}}$ дорівнює величині $\mathbf{v}_{\text{пг}}$.

Співвідношення між величинами $\mathbf{u}_{\text{н}}$ і $\mathbf{v}_{\text{пг}}$ плоского фронту полум'я можна знайти з рівняння стану і закону збереження мас: повна маса речовини, що надходить у полум'я на одиницю поверхні фронту, дорівнює масі продуктів горіння, що відводяться з цієї поверхні, тобто

$$PV = nRT, \quad V = \frac{m}{\rho}, \quad m = \frac{n\rho RT}{P},$$

$$m_{\text{гс}} = m_{\text{пг}}, \quad \frac{n_{\text{гс}}\rho_{\text{гс}}RT_0}{P_{\text{гс}}} = \frac{n_{\text{пг}}\rho_{\text{пг}}RT_{\text{гор}}}{P_{\text{пг}}},$$

де $\rho_{\text{гс}}, \rho_{\text{пг}}$ – густина вихідної горючої суміші і продуктів згоряння.

Перепад тиску в полум'ї, яке поширюється в необмеженому просторі, зазвичай дуже малий. Так, при $\mathbf{u}_{\text{н}} \approx 50 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ і $P_{\text{гс}} \approx 100 \text{ кПа}$ перепад тиску ΔP становить $2 \cdot 10^{-5} \cdot P_{\text{гс}}$, отже, можна вважати, що тиск при поширенні полум'я практично постійний по об'єму газу, тобто $P_{\text{гс}} = P_{\text{пг}}$. Якщо до того ж нехтувати зміною числа молей при згорянні, тобто $n_{\text{гс}} \approx n_{\text{пг}}$, то тоді

$$\rho_{\text{гс}} T_0 = \rho_{\text{пг}} T_{\text{гор}} \quad \text{або} \quad \frac{\rho_{\text{гс}}}{\rho_{\text{пг}}} = \frac{T_{\text{гор}}}{T_0}.$$

Зі співвідношення $m = V\rho$ і визначення швидкості як об'єму газového середовища отримуємо:

$$u_{\text{н}} \rho_{\text{гс}} = v_{\text{пг}} \rho_{\text{пг}} \quad \text{або} \quad \frac{\rho_{\text{гс}}}{\rho_{\text{пг}}} = \frac{v_{\text{пг}}}{u_{\text{н}}}.$$

$$\text{Тоді} \quad \frac{v_{\text{пг}}}{u_{\text{н}}} = \frac{T_{\text{гор}}}{T_0}. \quad (1.61)$$

З формули (1.61) видно, що швидкість поширення полум'я відносно продуктів горіння більша, ніж відносно вихідної горючої суміші, що пояснюється розширенням газів під час горіння.

Відношення $\frac{T_{\text{гор}}}{T_0}$ називають *ступенем розширення*

при згорянні і позначають ε . Якщо продукти горіння не мають можливість вільно відтікати від фронту полум'я, то вони “виштовхують” фронт полум'я зі швидкістю $v_{\text{фп}} = v_{\text{пг}}$, тоді (1.61) можна записати у вигляді:

$$v_{\text{фп}} = \varepsilon u_{\text{н}}. \quad (1.62)$$

Для звичайних реакцій горіння температура при горінні змінюється в $5 \div 10$ разів, отже $v_{\text{фп}} \approx 5 \div 10 u_{\text{н}}$.

Швидкість руху газу перед фронтом полум'я у випадку сферичного полум'я і плоского фронту з урахуванням самовільного розширення продуктів горіння

можна виразити з (1.60) і (1.62) як:

$$w_{Гс} = v_{ФП} - u_{Н} = \varepsilon u_{Н} - u_{Н} = u_{Н} (\varepsilon - 1).$$

У випадку поширення полум'я в обмеженій стінками посудині несиметричної форми (у трубі) розширення продуктів горіння буде відбуватися усе більш несиметрично за мірою наближення полум'я до стінок труби. Зрештою, усі продукти горіння, що утворилися, розширюючись, будуть рухатися уздовж труби. Під час руху газу по трубах на пристінні шари впливає сила тертя, завдяки цьому фронт полум'я витягується. Крім того, розмір поверхні горіння визначається конвекційними потоками, які утворюються навколо фронту полум'я: холодна вихідна горюча суміш, яка має більшу густину, розтікається вздовж нижньої частини горизонтальної труби, а гарячі продукти горіння за рахунок підйому у верхню частину труби витягують фронт полум'я найбільше у верхній частині (рис. 1.21).

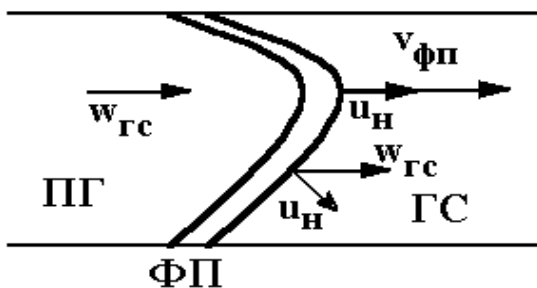


Рис. 1.21 – Поширення ламінарного фронту полум'я в горизонтальній трубі

Через те що зона горіння тонка, то при скривленні фронту полум'я структура зони горіння не порушується, а тільки збільшується поверхня ламінарного фронту

полум'я. При цьому нормальна швидкість поширення горіння, а, отже, кількість газу, що згоряє на одиниці поверхні за одиницю часу, не змінюються, загальна ж кількість газу, що згоряє за одиницю часу, збільшується пропорційно збільшенню поверхні фронту полум'я. Таким чином, нормальна швидкість поширення горіння не залежить від гідродинамічних умов, а залежить тільки від фізико-хімічних властивостей горючої суміші.

Якщо напрямок руху газу не збігається з нормаллю до поверхні полум'я, то поведінка стаціонарного полум'я в газовому потоці, що рухається довільно образом, підкоряється двом законам, які пов'язані з ім'ям В.А. Міхельсона. Це – *закон косинуса і закон площ.*

Закон косинуса говорить, що складова швидкості потоку $w_{гс}$ по нормалі до поверхні фронту полум'я w_n для стаціонарного (нерухомого) полум'я (рис. 1.22 а) дорівнює нормальній швидкості поширення u_n .

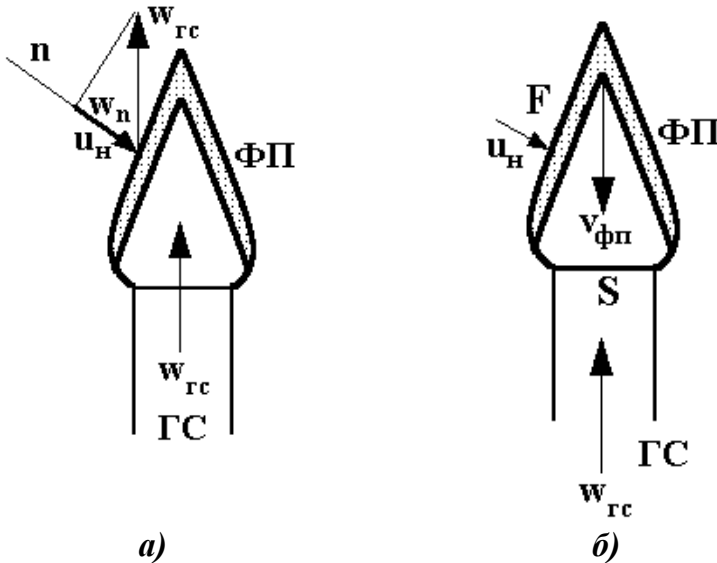


Рис. 1.22 – Стаціонарний скривлений фронт полум'я

Легко помітити, що косинус кута між нормаллю до поверхні полум'я і напрямком газового потоку дорівнює відношенню фундаментальної швидкості u_n до швидкості руху газового потоку $w_{гс}$:

$$\cos \Theta = \frac{u_n}{w_{гс}},$$

де Θ – кут між нормаллю до поверхні полум'я і напрямком руху газового потоку.

Якщо фронт полум'я стаціонарний, то величина $w_{гс}$ визначає об'єм газу, що згоряє за одиницю часу в косому полум'ї. Отже, для нерухомого фронту полум'я швидкість руху газового потоку $w_{гс}$ відповідає дійсній швидкості поширення горіння в потоці $v_{фп}$:

$$w_{гс} = v_{фп} \cdot$$

Таким чином, дійсна швидкість фронту полум'я завжди більша чи дорівнює нормальній, а скривлення фронту полум'я призводить до збільшення швидкості поширення горіння:

$$v_{фп} = \frac{u_n}{\cos \Theta}. \quad (1.63)$$

Закон косинуса пояснює, чому в потоці з нерівномірним полем швидкості в різних точках фронту горіння полум'я переміщується з однаковою швидкістю. У точці з найбільшою швидкістю руху потоку $w_{гс_{max}}$ (рис. 1.21) елемент фронту полум'я, найбільш висунутий вперед, згідно (1.60) переміщається зі швидкістю:

$$v_{\text{фп}_{\text{max}}} = u_{\text{н}} + w_{\text{гс}_{\text{max}}}.$$

У довільній точці елемент фронту полум'я, нормаль до якого складає кут Θ_i з напрямком потоку, переміщається зі швидкістю:

$$v_{\text{фп}_i} = \frac{u_{\text{н}}}{\cos \Theta_i} + w_{\text{гс}_i},$$

де $w_{\text{гс}_i}$ – швидкість газу в довільній точці фронту полум'я.

Через те що весь фронт полум'я рухається з однаковою швидкістю, можна записати:

$$u_{\text{н}} + w_{\text{гс}_{\text{max}}} = \frac{u_{\text{н}}}{\cos \Theta_i} + w_{\text{гс}_i}.$$

Останнє співвідношення може виконуватися для всього фронту полум'я за умови зменшення $\cos \Theta_i$ з переходом до точок із меншою швидкістю руху. Через якийсь час після підпалювання фронт полум'я набуває таку стаціонарну форму, при якій у точках із всезменшуваною швидкістю руху кут збільшується. Внаслідок нахилення елемента фронту полум'я та ж сама кількість горючої суміші, що витрачається в ньому, надходить через менший перетин, рівний проекції його на площину перпендикулярного перетину потоку, а отже, із більшою швидкістю. Це призводить до збільшення швидкості переміщення полум'я в точках із меншою величиною швидкості потоку.

Закон косинуса безпосередньо застосовується тільки до плоского полум'я. Природне узагальнення його на

випадок довільним чином скривленого фронту полум'я (рис. 1.22 б) дає **закон площ**: при скривленні фронту полум'я швидкість поширення зростає пропорційно збільшенню його поверхні

Нехай у потоці поперечного перетину S горюча суміш рухається зі швидкістю $w_{гс}$ і стаціонарно спочиває скривлений довільним чином фронт полум'я із загальною поверхнею F .

У кожній точці фронту полум'я горіння поширюється нормально до його поверхні зі швидкістю u_n . Отже, об'єм горючої суміші, що згоряє за одиницю часу на всій площі фронту полум'я, може бути виражений як

$$V_{гс} = u_n F.$$

Той же об'єм горючої суміші, що згоряє за одиницю часу, може бути виражений як

$$V_{гс} = w_{гс} S.$$

Порівнюючи ці вирази (баланс вихідного газу), одержуємо:

$$u_n F = w_{гс} S,$$

$$w_{гс} = v_{фп} = u_n \frac{F}{S}. \quad (1.64)$$

Таким чином, швидкість руху газу перед фронтом полум'я буде визначатися не тільки величиною u_n і ступенем розширення ϵ , але і тим, наскільки скривленим є фронт полум'я, і наскільки розмір поверхні горіння більший, ніж площа поперечного перетину труби. Отже,

загальну швидкість руху газового середовища перед фронтом полум'я можна виразити формулою:

$$w_{ГС} = \frac{F}{S} u_H (\epsilon - 1).$$

Середня швидкість руху газу перед фронтом полум'я в трубі в початковій стадії процесу може перевищувати нормальну швидкість поширення полум'я в десятки разів.

Дійсна швидкість руху центральної частини фронту полум'я в трубі фактично є швидкістю руху газу перед фронтом полум'я. Значне збільшення швидкості руху газового потоку призводить до деякого збільшення тиску (стиснення) вихідної газової суміші. Сказане стосується явища поширення фронту в трубі до моменту його зіткнення зі стінкою.

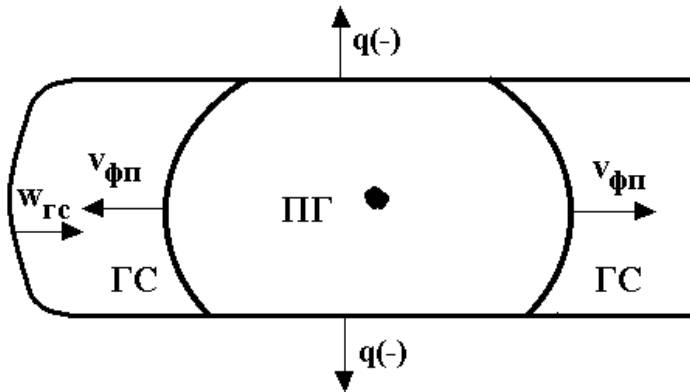


Рис. 1.23 – Зіткнення сферичного фронту полум'я зі стінкою труби

При зіткненні фронту полум'я зі стінкою (рис. 1.23) різко зменшується площа його поверхні F , починається

інтенсивний процес охолодження продуктів горіння, отже, швидко зменшується коефіцієнт розширення $\varepsilon = T_{\text{пр}}/T_0$. Усе це призводить до значного зменшення швидкості потоку $w_{\text{ге}}$, крім того, замість руху в напрямку поширення полум'я виникає досить інтенсивний зустрічний рух. Стиснута в першій стадії процесу свіжа суміш у наступній стадії, коли почалося інтенсивне відведення тепла й зменшення тиску позаду фронту полум'я, розширюється в цьому напрямку і створює зустрічний потік. Відбувається перебудова фронту полум'я – із випуклого в бік свіжої суміші полум'я стає схожим на полум'я пальника, яке звернуто вершиною у бік продуктів згорання.

Зворотньо-поступальний рух газу буде тим сильнішим, чим більша швидкість полум'я. У результаті цього *в трубі виникають коливання й вібрації газу, що при взаємодії з полум'ям підсилюються й призводять до поступової турбулізації газового потоку.*

Таким чином, вироблення профілю швидкостей при течії газу по трубах чи каналах (неоднорідність руху) завжди інтенсифікує горіння. У цьому полягає один з основних механізмів прискорення горіння під дією турбулентності. Прискорення і наступне перше гальмування полум'я є обов'язковою початковою стадією процесу горіння в трубах, незалежно від ступеня горючості газової суміші.

Рекомендована література: 1, 3, 4, 5, 6, 7, 12, 14, 17, 18, 20, 23, 24, 25.

§ 2 Перехід дефлаграційного горіння в детонацію

При горінні газів у трубах ламінарне стаціонарне полум'я можна спостерігати тільки за умови, коли

джерело запалювання знаходиться у відкритого кінця досить вузької труби, а інший кінець труби закритий і завихрений потік незгорілого газу перед фронтом полум'я стабілізується силами в'язкого тертя поблизу стінок труби. Поза межами ламінарного стаціонарного режиму полум'я завжди поширюється з прискоренням. Це прискорення обумовлено збільшенням поверхні полум'я в міру того, як воно розтягується по довжині труби і потік стає турбулентним.

У відповідній гідродинамічній обстановці прискорення полум'я може призвести до посилення турбулентності, а посилення турбулентності прискорює горіння. Такий механізм зворотного зв'язку, вперше відзначений К.І. Щолкіним, призводить до стиснення й розігріву вихідної суміші і, врешті-решт, хвилі стиснення можуть накладатися і утворювати ударну хвилю, яка у свою чергу, може обумовити перехід дефлаграційного горіння в детонацію.

Відкриття детонації газів – поширення горіння з рівномірною, цілком певною для кожного горючого складу, надзвуковою швидкістю – було результатом дослідження поширення полум'я в трубах чотирма французькими хіміками (Маляр і Ле-Шательє і, незалежно від них, Бертло й Вьейем) ще наприкінці 19 століття. Маляр і Ле-Шательє першими знайшли правильне пояснення надзвукових швидкостей детонації, відвівши стисненню газу головну роль у поширенні горіння. Теорія детонації, заснована на теорії ударних хвиль, належить російському фізику В.А. Міхельсону, що опублікував її у 1893 р. Через 6 років після Міхельсона теорію детонації незалежно створив Чепмен. Серйозні внески в неї зробили Жуге і Я.Б. Зельдович.

Перш ніж розглянути основні закономірності

детонації в горючих газових сумішах, необхідно визначити особливості горіння в турбулентному потоці через те, що турбулізація газового середовища завжди передре процесу виникнення детонації.

§ 2.1 Турбулентне горіння

На пожежі, звичайно, доводиться мати справу з турбулентним газовим факелом, де швидкість горіння визначається швидкістю турбулентного змішування. Турбулентність різко збільшує швидкість поширення полум'я й обумовлює сильну інтенсифікацію процесу горіння.

Турбулізація потоку відбувається за наступних причин:

- у разі швидкого руху газової суміші, що характеризується критерієм Рейнольдса більше 2300;
- у разі впливу тіл із формою, що погано обтікається;
- внаслідок зворотного впливу процесу горіння на характер руху суміші.

Турбулентний рух характеризується хаотичною нерегулярною зміною величини й напрямку вектора швидкості з часом у кожній точці потоку. Розробка теорії турбулентного горіння ускладнюється деякими обставинами, головними з яких є: по-перше, недостатня ясність механізму самої турбулентності, навіть не ускладненої процесом горіння, і, по-друге, складність побудови чіткої теорії, що враховує всі сторони процесу. Спроби чіткого математичного рішення задачі і пов'язані з ними допущення призводили поки до рішень, що виражають турбулентну швидкість через величини, які не піддаються вимірюванню. У таких умовах природним і найбільш плідним виявляється розгляд фізичної моделі,

створеної за допомогою скільки завгодно сильних спрощень, що задовольняють умові збереження мінімального числа найбільш характерних особливостей явища.

Принципово картина турбулентного руху аналогічна молекулярному руху, де замість хаотичного руху молекул відбувається такий само рух макрочасток – окремих турбулентних об'ємів газу; при цьому самі ці об'єми не є стійкими у просторі і в часі. Траєкторії об'ємів газу у разі розвиненої турбулентності дуже складні. В результаті такого руху відбувається обмін масою, внаслідок чого вирівнюється розподіл температури, швидкості, складу, отже відбувається сильне перемішування газового потоку.

Стационарна турбулентність потоку характеризується кількома параметрами, які залежать від часу й місця. За один із таких параметрів узято **коефіцієнт турбулентного обміну ϵ_T** , що є свого роду ефективним коефіцієнтом дифузії.

Іншою характерною величиною для турбулентного горіння є **масштаб турбулентності l_T** чи довжина шляху змішування, що являє собою шлях, протягом якого об'єм газу, що переміщається, не змінює своєї швидкості, температури і складу. Шлях змішування можна інтерпретувати як середній розмір об'єму газу чи середній діаметр вихру, в якому в даний відрізок часу всі частки мають однакові швидкості руху.

Турбулентність має статистичну природу. Стан турбулентного потоку в кожній окремій частині не залишається незмінним у часі (зникають дані об'єми газу, виникають нові, змінюється їх розмір, змінюється також швидкість і напрямок їхнього відносного руху), однак протягом тривалого проміжку часу в середньому властивості даного потоку залишаються незмінними і

характеризуються середніми за часом значеннями параметрів.

Різниця між миттєвою й середньою швидкостями руху потоку називається *пульсаційною швидкістю*:

$$\Delta v = v_i - v_{\text{сер}},$$

де Δv – пульсаційна швидкість, $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$;

v_i – миттєва швидкість, $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$;

$v_{\text{сер}}$ – середня швидкість, $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$.

Крім пульсаційної швидкості, розрізняють *середньоквадратичну пульсаційну швидкість* $v_{\text{СК}}$, що є однією з основних величин, що характеризують турбулентність:

$$v_{\text{СК}}^2 = \int_0^{\tau} \frac{(v_i - v_{\text{сер}})^2}{\tau} d\tau. \quad (1.65)$$

За аналогією до молекулярного переносу, при турбулентному русі за швидкість молекул може бути прийнята середньоквадратична пульсаційна швидкість $v_{\text{СК}}$, а за довжину їхнього вільного пробігу – масштаб турбулентності l_T , за коефіцієнт молекулярної дифузії – коефіцієнт турбулентного обміну $\epsilon_T = v_{\text{СК}} l_T$. У цьому випадку до турбулентного руху можна застосувати положення кінетичної теорії газів, відповідно до якого, коефіцієнти масо- і теплопереносу (коефіцієнт температуропровідності, коефіцієнт дифузії, коефіцієнт кінематичної в'язкості) пропорційні добутку середньоквадратичної пульсаційної швидкості на масштаб турбулентності:

$$a_T \sim D_T \sim v_T \sim \varepsilon_T \approx v_{ск} \cdot l_T,$$

де a_T , D_T , v_T – відповідно коефіцієнти температуропровідності, дифузії і кінематичної в'язкості турбулентного переносу.

Якщо має місце рівність інтенсивності процесу обміну у двох турбулентних потоках, тобто

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2,$$

то за умови, що $l_{T1} < l_{T2}$, обов'язково повинно виконуватися співвідношення $v_{ск1} > v_{ск2}$ і навпаки.

Час турбулентного змішання τ_T дорівнює відношенню масштабу турбулентності l_T до середньоквадратичної пульсаційної швидкості:

$$\tau_T = \frac{l_T}{v_{ск}}. \quad (1.66)$$

Турбулентні коефіцієнти переносу у сотні й тисячі разів більші за відповідні коефіцієнти молекулярного переносу. Тому і перенос маси і тепла в турбулентному потоці в тисячі разів вище, ніж молекулярна дифузія і теплопровідність у газі, що рухається ламінарно, чи у нерухомому газі. Це пов'язано головним чином із тим, що довжина шляху змішання (масштаб турбулентності) на кілька порядків вище довжини вільного пробігу молекул. Величина ж пульсаційної швидкості менше швидкості руху молекул.

Пульсації швидкості в турбулентному потоці викликають також і пульсації концентрації, тиску і температури. Під *температурою турбулентного газу*

розуміють її усереднене за часом значення. Дійсна температура газу піддається таким само нерегулярним хаотичним пульсаціям, як і швидкість.

Залежно від способу сумішоутворення, гази можуть горіти як кінетично, так і дифузійно. Турбулентне горіння в кожному випадку має свої особливості. Механізм прискорення горіння під дією турбулентності пов'язаний із збільшенням інтенсивності тепло- та масопереносу, а також із збільшенням швидкості хімічної реакції окислення. У теорії турбулентного горіння розглядаються два випадки: перший відноситься до масштабів турбулентності, більших у порівнянні із шириною зони нормального горіння; другий – до масштабів, менших у порівнянні із шириною зони нормального горіння.

У випадку кінетичного горіння попередньо перемішаної однорідної суміші слід розрізнати два випадки: дрібномасштабну й великомасштабну турбулентність залежно від того, малий чи великий масштаб турбулентності в порівнянні з товщиною фронту полум'я. Якщо масштаб турбулентності l_T менше товщини фронту полум'я δ , турбулентність є *дрібномасштабною*; у тому випадку, коли масштаб турбулентності більше товщини фронту полум'я, – *великомасштабною*.

У випадку *дрібномасштабної турбулентності* (l_T відносно малі, а отже, великі значення пульсацій $v_{ск}$) поверхня полум'я залишається гладкою (турбулентність діє всередині фронту полум'я), але іншою буде інтенсивність обмінних процесів. Механізм дії дрібномасштабної турбулентності зводиться до підвищення швидкості згоряння за рахунок збільшення швидкості масо- і теплопереносу у фронті полум'я. Цей вплив враховується тим, що у виразах для швидкості поширення полум'я коефіцієнти дифузії і

температуропровідності замінюються коефіцієнтом турбулентного обміну. Збільшення швидкості поширення полум'я в цьому випадку, в порівнянні з нормальною швидкістю в нерухомій горючій суміші, пропорційно значенню коефіцієнтів температуропровідності при турбулентному і молекулярному теплопереносі:

$$v_{\text{дм.т.}} \approx u_{\text{н}} \sqrt{1 + \frac{a_{\text{т}}}{a}}, \quad (1.67)$$

де $v_{\text{дм.т.}}$, $u_{\text{н}}$ – відповідно швидкість поширення полум'я за дрібномасштабної турбулентності і нормальної швидкості в нерухомій горючій суміші, або суміші, що рухається ламінарно;

$a_{\text{т}}$, a – відповідно коефіцієнти турбулентної і молекулярної температуропровідності.

Найбільше значення має випадок **великомасштабної турбулентності**. При цьому масштаб турбулентності $l_{\text{т}}$ більший, ніж товщина фронту полум'я δ , і відносно великі об'єми газу мають малу величину середньоквадратичної пульсаційної швидкості $v_{\text{ск}}$. При великомасштабній турбулентності фронт полум'я повинен ставати вкрай шорсткуватим, хвилястим і може навіть розбиватися на окремі зони. Тут, у свою чергу, можливі два механізми прискорення горіння: *поверхневий* і *об'ємний*.

Поверхневий механізм полягає у скривленні фронту полум'я турбулентними пульсаціями. Згідно зі схемою, яку розробив Дамкеллер, швидкість горіння зростає пропорційно збільшенню поверхні фронту полум'я. Такий опис процесу має сенс лише за умов, коли хімічна реакція в полум'ї закінчується швидше, ніж встигне відбутися турбулентне змішування, тобто характерний час

турбулентного змішування τ_t більше часу протікання хімічної реакції в полум'ї τ_{xp} . Час реакції зручно виразити через макроскопічні величини: нормальну швидкість полум'я u_n і товщину фронту полум'я δ :

$$\tau_{xp} = \frac{\delta}{u_n}.$$

Відповідно до моделі, розробленої К.І. Щолкіним, за умови поверхневої великомасштабної турбулентності відбувається різке збільшення поверхні горіння не тільки за рахунок скривлення фронту полум'я, але і внаслідок його роздрібнення (рис. 1.24).

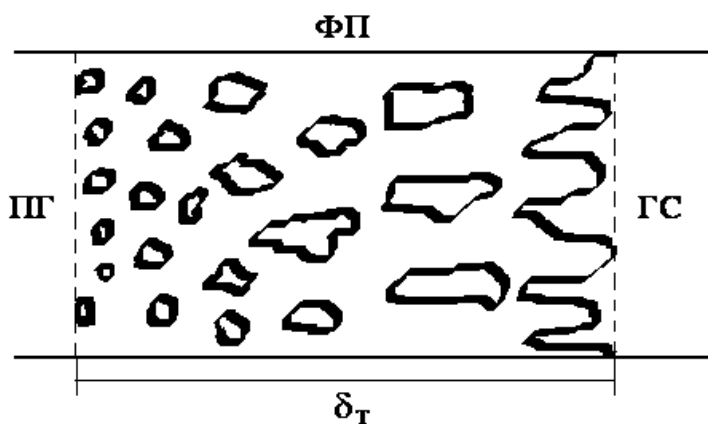


Рис. 1.24 – Схема зони турбулентного горіння в трубі за великого масштабу турбулентності:

δ_t – товщина турбулентного фронту полум'я

Турбулентне полум'я складається ніби з окремих об'ємів свіжої суміші, які горять із нормальною швидкістю й оточених з усіх боків продуктами горіння,

що мають високу температуру – температуру горіння. Поширення горіння відбувається за рахунок “закидання” полум’я у свіжу суміш у результаті турбулентних пульсацій. Фронт горіння набуває значної ширини δ_T , він заповнений великою кількістю об’ємів горючої суміші, які горять по поверхні і поступово зменшуються в розмірах внаслідок вигорання і дроблення турбулентними пульсаціями. Ця модель відома як естафетна передача горіння. Об’єми згорілого газу, що розносяться турбулентністю й перерозподіляються між різними пульсаціями, постійно служать джерелами запалення незгорілого газу, тобто вся поверхня згорілого газу підпалює незгорілий газ, що прийшов у зіткнення з нею. Виходячи з положень “естафетної” теорії, величина швидкості турбулентного згорання пропорційна нормальній швидкості поширення горіння і відносному збільшенню поверхні горіння:

$$v_T = u_n \frac{F_T}{F_0}, \quad (1.68)$$

де F_T – сумарна поверхня фронту горіння за великомасштабної турбулентності;

F_0 – поверхня фронту полум’я при горінні в нерухомій чи ламінарній суміші, що рухається.

При сильній турбулізації викид перед фронтом стає настільки значним, а загальна поверхня полум’я настільки великою, що згорання газу, який потрапив у зону закидання, відбувається дуже швидко, практично незалежно від нормальної швидкості поширення горіння. Це значить, що в цьому випадку швидкість поширення полум’я буде практично визначатися лише швидкістю

пульсацій. Надалі А.В. Талантов, аналізуючи збільшення поверхні фронту полум'я, запропонував швидкість турбулентного горіння приймати рівною сумі нормальної швидкості і середньоквадратичної швидкості пульсації, що більш повно відповідає моделі “закидання” полум'я турбулентними пульсаціями:

$$v_T = u_H + v_{ск}.$$

Уявлення зони турбулентного полум'я у вигляді області, що має значну глибину, дозволяє зрозуміти існування великих швидкостей поширення турбулентного горіння, оскільки тільки в такий спосіб можна отримати розвиток поверхні, достатньої за величиною для спалювання великих об'ємів газу. Розмір зони горіння при такій її моделі “прилаштовується” до швидкості поширення полум'я, обумовленою швидкістю пульсацій у фронті. Ширину фронту полум'я за умови турбулентного горіння можна визначити за формулою:

$$\delta_T = l_T \frac{v_{ск}}{u_H}. \quad (1.69)$$

Якщо ж турбулентне змішування обганяє хімічну реакцію ($\tau_T < \tau_{xp}$), то сама зона реакції розмивається турбулентними пульсаціями. У цьому випадку має місце **механізм об'ємного турбулентного горіння**.

У фронті полум'я об'єми газу не встигають згоріти з поверхні, як це передбачається за схемою Дамкеллера – Щолкіна; в них відбувається швидкий процес турбулентного й молекулярного змішування вихідної горючої суміші з продуктами горіння. В тих об'ємах, де після змішування температура перевищує температуру

самоспалахування, суміш може згоріти за законами об'ємної реакції значно швидше, ніж за законами ламінарного поширення горіння. Продукти горіння, що утворюються внаслідок хімічної реакції, знову змішуються зі свіжим газом, нагрівають його, швидкість реакції горіння зростає, таким чином відбувається більш швидке поширення фронту полум'я. За кордоном таку гіпотезу "гомогенної" структури турбулентного полум'я розробляв Саммерфільд, у Радянському Союзі – Є.С. Щетинков.

На противагу поверхневій моделі, у якій швидкість горіння не залежить від масштабу турбулентності, швидкість об'ємного турбулентного горіння пропорційна квадратному кореню з масштабу турбулентності.

Так, М.В. Кокушкін вивчав пульсації температури в бензиново-повітряному факелі. Ним були виявлені тільки дві температури: початкова й максимальна температура горіння; проміжні температури були відсутні. Таким чином, спостерігався чисто поверхневий механізм турбулентного прискорення полум'я. І навпаки, у роботах Саммерфільда при горінні метану в повітрі була виявлена широка зона хімічної реакції. Автори вимірювали просторовий розподіл проміжного продукту – радикала **СН** і кінцевого продукту – парів води. Виміри показали, що місце, де закінчується утворення парів води, у турбулентному полум'ї віддалене на відстань від 2 до 10 мм від місця максимальної концентрації радикала **СН**, у той час як ширина фронту нормального полум'я не перевищує 0,5 мм. Таким чином, у цьому випадку експеримент безпосередньо свідчив про об'ємний механізм турбулентного горіння.

Поверхнева й об'ємна моделі являють собою граничні випадки турбулентного горіння. У реальних

умовах можливі будь-які проміжні стадії. Поряд із турбулентністю, зумовленою характером руху горючої суміші, має місце й турбулентність, породжувана полум'ям. Вона існує лише в зоні турбулентного горіння.

Таким чином, турбулентність прискорює всі процеси горіння за рахунок роздрібнення фронту полум'я і збільшення його поверхні за великомасштабної турбулентності чи прискорення процесів переносу у фронті полум'я за дрібномасштабної. При цьому турбулентність збільшує інтенсивність передачі тепла у фронті полум'я, не впливаючи на протікання самих хімічних реакцій горіння.

На практиці ж частіше зустрічається дифузійне горіння, що відбувається за звичайними законами дифузії чи змішування струменів, коли процес горіння відбувається одночасно з процесами змішування горючої речовини й повітря. Вперше різновид процесу турбулентного горіння, коли пальне роздрібнене на окремі малі об'єми, розподілені в потоці повітря, було розглянуто в роботах Д.А. Франк-Каменецького і Є.М. Мінського. Вони назвали такий процес **мікродифузійним турбулентним горінням**.

Поява пульсаційної швидкості призводить до взаємного переносу цілих об'ємів повітря і горючої речовини. Це різко інтенсифікує процес масообміну і, отже, швидкість горіння. У разі мікродифузійного турбулентного горіння необхідно розрізняти *макрозмішування* та *мікрозмішування*.

Процес турбулентного **макрозмішування** полягає в послідовному роздрібненні газу на усе більш менші об'єми й змішуванні їх між собою. Після закінчення макрозмішування швидкість горіння визначається процесом **мікрозмішування**, тобто змішуванням усередині малих об'ємів горючої речовини і навколишнього повітря.

Остаточне молекулярне змішування відбувається завжди молекулярною дифузією, швидкість якої зростає в міру зменшення масштабу дрібнення.

Через те що попереднє змішування горючої речовини й повітря ніколи не може бути ідеальним, процес горіння практично може завжди відбуватися як мікродифузійний, якщо швидкість мікрозмішування мала, в порівнянні з власною швидкістю хімічних реакцій горіння.

У випадку мікродифузійного горіння його прискорення під дією турбулентності пов'язане насамперед із прискоренням процесу самих хімічних реакцій у фронті полум'я. Прискорення горіння під дією турбулентності не може бути безмежним; межа такого прискорення буде у місці переходу реакцій горіння до кінетичної області.

§ 2.2 Детонаційне горіння газових сумішей

Необхідною умовою поширення дефлаграційного полум'я є спроможність палаючого шару горючої суміші передавати прилеглому ще холодному шару достатньо енергії, щоб нагріти його до температури займання. Але поширення горіння може відбуватися не тільки за механізмом дефлаграції – передачі імпульсу горіння теплопровідністю, – але і передачею іншого імпульсу нагрівання – швидким адіабатичним стисненням. Механічна енергія стиску в новому шарі миттєво перетворюється на теплову. Такий механізм поширення горіння називається *детонацією*.

За умови різкого локального підвищення тиску в газі він вирівнюється не миттєво. Виникає хвиля стиснення – ударна хвиля, що поширюється з великою швидкістю (порядку швидкості звуку). Стиск відбувається досить швидко, так, що між шарами газу не встигає статися теплообмін, тому

вважають, що такий стиск є адіабатичним. Характерною рисою ударного стиснення є сильне нагрівання газу (до 1500÷1700 К). Якщо рух ударної хвилі відбувається в інертному середовищі, то з перебігом часу її амплітуда зменшується і, нарешті, ударна хвиля переходить у звичайну звукову хвилю. Проте, якщо ударна хвиля поширюється у вибуховому середовищі, крім нагріву газу за рахунок стиснення до високої температури, відбувається хімічна реакція самоспалахування – виникає детонація. Таким чином, можна сказати, що *фізичною причиною виникнення детонації є вибух адіабатично стисненої газової суміші*. При цьому тиск і температура виявляються значно більшими, ніж за звичайного адіабатичного стиснення, період індукції займання скорочується до $10^{-5} \div 10^{-7}$ с, а швидкість поширення горіння перевищує швидкість поширення звуку.

Основним методом вимірювання швидкості детонації у газах є фотографування полум'я, що поширюється в прозорій горизонтальній трубі, на плівку, яка переміщається у вертикальному напрямку. Швидкість детонації можна вимірювати й іншими способами, наприклад, за часом її проходження між двома електричними контактами, розташованими на заданій відстані. Такий метод дає високу точність визначення середньої швидкості поширення горіння. Однак лише фотографування дозволяє пересвідчитися в чіткій постійності швидкості і тому поки залишається головним засобом дослідження поширення полум'я, принаймні, в лабораторних умовах.

Не всі суміші можуть давати детонаційне поширення горіння, а тільки ті суміші, які мають велику швидкість нормального поширення горіння. Експериментальні дані, що отримані при дослідженні детонації в різних газах, наведені в табл. 1.2.

Отже, при детонації, на відміну від дефлаграції, механізм естафетної передачі горіння пов'язаний не з теплопровідністю, а тільки з надзвичайно швидким стисненням вибухового середовища внаслідок проходження потужної детонаційної хвилі.

Таблиця 1.2 – Температура, тиск та швидкість детонації у різних сумішах (початкова температура 273 К, тиск 10^5 Па)

Суміш	P, 10^5 Па	T, °K	Швидкість детонації D, м·с ⁻¹
2H ₂ + O ₂	17,5	3390	2314
2H ₂ + 3O ₂	15,3	2970	1922
2H ₂ + 5O ₂	14,1	2620	1700
CH ₄ + O ₂	29,8	3320	2528
CH ₄ + 2O ₂	27,4	4250	2287
CH ₄ + 4O ₂	23,4	3840	2166
C ₂ H ₂ + O ₂	54,5	5740	2961
C ₂ N ₂ + 2O ₂	58,2	5960	2728

Детонаційною хвилею називається стаціонарний комплекс з ударної хвилі, що біжить по вибуховому середовищу і нагріває його, і наступної за нею зони швидкої реакції горіння.

За умовою Міхельсона детонаційна хвиля поширюється в просторі необмежено з постійною швидкістю без зміни структури. Поширюватися ударній хвилі по реакційноздатному середовищу з незмінною швидкістю дозволяють умови, що створюються в газі самою хімічною реакцією. Стійке існування ударної хвилі підтримується тепловиділенням у зоні реакції.

Детонація може виникнути у вибуховому середовищі у двох випадках: 1) створення детонаційної хвилі за допомогою попереднього стиснення газової суміші досить сильною ударною хвилею (таку хвилю може створити зовнішній

імпульс, наприклад, початкове згоряння вибухової речовини); 2) самовільний перехід дефлаграційного горіння в детонацію за певних гідродинамічних умов.

Виникнення детонації внаслідок накладання хвиль стиснення.

Вирішальну роль в процесі виникнення детонації відіграють ударні хвилі, які утворюються внаслідок накладання хвиль стиснення. Механізм утворення ударних хвиль із безпервної послідовності нескінченно малих збурювань можна представити за допомогою механічної моделі прискореного руху поршня, який стискає газ у довгій трубі (рис. 1.25). Таке уявлення Гюгоньо і Жуге використовували для трактування явища виникнення детонації.

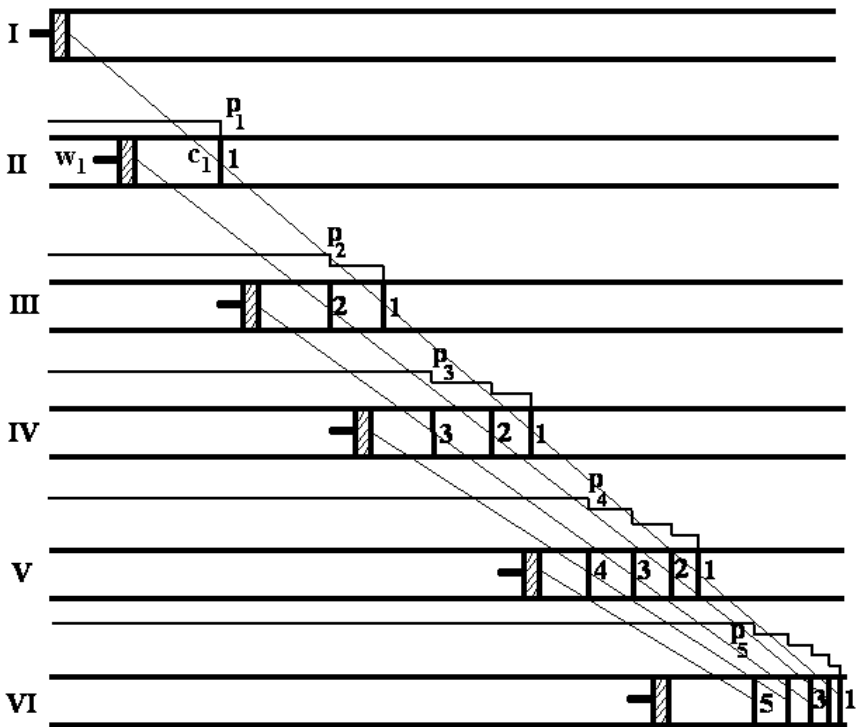


Рис. 1.25 – Механізм утворення ударної хвилі в трубі

На рис. 1.25 показано ряд станів газу (**I – VI**), що міститься в трубі, закритій з одного кінця рухливим поршнем. Хвилі стиснення, які посилаються в окремі моменти часу поршнем, показані вертикальними лініями (**1 – 5**). Одночасно показано зміну тиску уздовж труби (**p₁ – p₅**).

На початку, в стані **I**, поршень та газ не рухаються, тиск дорівнює **p₀**. Потім поршень стрибком переводиться в рух зі швидкістю **w₁** і до стану **II** рухається з цією швидкістю. Хвиля стиснення **1**, що утворилася внаслідок руху поршня, при проходженні газового середовища зі швидкістю **c₁** (відносно нерухомої системи координат) підвищила тиск до **p₁**. Якщо в цьому стані зробити додаткове прискорення поршня і заставити рухатися його з новою швидкістю **w₂**, то до моменту стану **III** картина процесу характеризуватиме двома хвилями стиснення (**1 і 2**), що рухаються одна за одною, перша зі швидкістю **c₁**, а друга – зі швидкістю **c₂ > c₁**, через те, що середовище, у якому поширюється хвиля стиснення **2**, уже рухається зі швидкістю **w₁**. У стані **III** поршень знову стрибкоподібно прискорюється і знову виникає в газі хвиля **3**, що поширює тиск **p₃** зі швидкістю **c₃**. Продовжуючи в такий спосіб процес, можна прийти до стану **VI**, в якому майже усі хвилі стиснення, послані фронтом у процесі попередніх поштовхів прискорень, наздоженуть одна одну і створять у цій частині простору ударну хвилю.

Накладення послідовних хвиль призводить до стрибкоподібної зміни властивостей речовини в ударній хвилі, що набуває характеру розриву. В ідеальному випадку в розриві градієнти температури й швидкості руху газу стали б нескінченно великими. Однак вплив теплопровідності і в'язкості у газовому середовищі призводить до заміни нескінченно великих градієнтів кінцевими, а ударного розриву – вузькою, але стійкою

перехідною зоною. Ширина стаціонарної ударної хвилі має величину порядку довжини вільного пробігу молекул.

Швидкість детонації визначається швидкістю поширення гідродинамічного розриву. Тому виявилось можливим, використовуючи тільки закони гідродинаміки, створити теорію детонації, яка дозволила обчислювати швидкість детонації на основі відомих фізичних властивостей вибухового середовища.

Розглянемо поведінку плоскої детонаційної хвилі в однорідному газі, що знаходиться в довгій трубі (рис. 1.26). Детонаційну хвилю як стаціонарний комплекс із плоскої ударної хвилі та плоского фронту займання схематично представлено поверхнею розриву Ω .

Виділимо в середовищі два нескінченно близьких перетини, між якими знаходиться поверхня розриву Ω . Величини тиску, температури, питомого об'єму й швидкості руху є безупинними функціями координат і часу як до, так і після поверхні Ω , але зазнають розриву на цій поверхні.

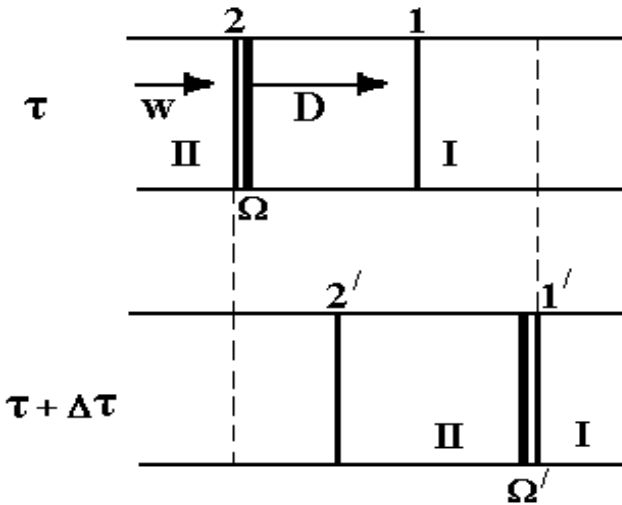


Рис. 1.26 – Схема плоскої детонаційної хвилі, що поширюється в трубі (пояснення в тексті)

Зафіксуємо два моменти часу τ і $\tau + \Delta\tau$ і розглянемо стан середовища в ці моменти. У момент τ перетин **1** знаходиться в стані **I** (нестиснений газ), а перетин **2** – у стані **II** (газ із підвищеним тиском). У момент часу $\tau + \Delta\tau$ перетин **1** перейшов у $1'$, а **2** – у $2'$, але весь об'єм $1'2'$ перейшов у стан **II**. Поверхня розриву Ω , що і є ударною хвилею, при цьому рухалася зі швидкістю D і перейшла в Ω' .

Нестиснений газ об'ємом $11'$ перемістився на відстань $w\tau$, хвиля стиснення Ω – на відстань $D\tau$ стосовно вихідного положення і на відстань $(D - w)\tau$ стосовно кінцевого положення. Вираз $(D - w)\tau$ являє собою висоту стовпа стисненого газу.

Відповідно до умови збереження речовини:

$$\rho_1 D\tau = \rho_2 (D - w)\tau. \quad (1.70)$$

Відповідно до умови збереження кількості руху:

$$\rho_1 D^2 + P_1 = \rho_2 (D - w)^2 + P_2. \quad (1.71)$$

Якщо вихідна горюча суміш “спочиває” (не рухається), то швидкість газу за фронтом хвилі відносно стінки труби w можна виразити з рівняння (1.70):

$$w = \frac{D(\rho_2 - \rho_1)}{\rho_2} = D \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2} \right). \quad (1.72)$$

При стиску маси $\rho_1 D\tau$ її швидкість зростає від 0 до w . Зміна кількості руху $\rho_1 D\tau w$ дорівнює імпульсу діючої сили, що визначається зміною тиску при стисненні:

$$\rho_1 \mathbf{D} \mathbf{w} = P_2 - P_1, \quad (1.73 \text{ а})$$

або з урахуванням рівняння (1.70):

$$\rho_2 (\mathbf{D} - \mathbf{w}) \mathbf{w} = P_2 - P_1. \quad (1.73 \text{ б})$$

Рівняння (1.72) та (1.73) зв'язують швидкість ударної хвилі (або швидкість газу, необхідну для створення детонаційної хвилі) з параметрами стану стисненої речовини (тиском P і питомим об'ємом $v = 1/\rho$):

$$\mathbf{D}^2 = \frac{(P_2 - P_1) \rho_2}{(\rho_2 - \rho_1) \rho_1} = \frac{(P_2 - P_1) v_1^2}{v_1 - v_2}, \quad (1.74)$$

$$\mathbf{w}^2 = \frac{(P_2 - P_1)(\rho_2 - \rho_1)}{\rho_1 \rho_2} = (P_2 - P_1)(v_1 - v_2), \quad (1.75)$$

$$(\mathbf{D} - \mathbf{w})^2 = \frac{(P_2 - P_1) \rho_1}{(\rho_2 - \rho_1) \rho_2} = \frac{(P_2 - P_1) v_2^2}{v_1 - v_2}. \quad (1.76).$$

Для визначення швидкості детонаційної хвилі \mathbf{D} та швидкості руху газу \mathbf{w} , за якої створюються умови появи детонаційної хвилі, необхідно мати ще два рівняння – рівняння стану ідеального газу та закон збереження енергії.

Енергія заданої кількості речовини, наприклад одного моля вихідного газу, повинна зберігатися при переході газу через фронт детонації. Оскільки стиск адіабатичний, то робота, виконана при стисненні речовини, витрачається на збільшення її внутрішньої енергії. Енергія газу складається із внутрішньої енергії U , кінетичної енергії $\mathbf{w}^2/2$ і об'ємної енергії Pv .

Записуючи рівняння збереження енергії, можна отримати:

$$U_1 + P_1 v_1 + \frac{D^2}{2} = U_2 + P_2 v_2 + \frac{(D-w)^2}{2}. \quad (1.77)$$

З урахуванням формул (1.74) – (1.76) вираз (1.77) можна представити у вигляді:

$$2(U_2 - U_1) + (P_2 + P_1)(v_2 - v_1) = 0. \quad (1.78)$$

У такому вигляді співвідношення (1.78) відомо **як закон динамічної адіабати** або **адіабати Гюгоньо**, що встановлює функціональний зв'язок між тиском і густиною стисненої речовини у випадку гідродинамічного розриву.

Проте, дане рівняння не враховує, що в системі після проходження детонаційної хвилі відбувається хімічне перетворення (займання суміші), яке супроводжується виділенням енергії. З урахуванням теплового ефекту хімічної реакції енергетичний баланс переписеться у вигляді:

$$U_1 + P_1 v_1 + \frac{D^2}{2} + Q = U_2 + P_2 v_2 + \frac{(D-w)^2}{2}, \quad (1.79)$$

де Q – теплота згоряння одиниці маси.

Для ідеального газу з постійною теплоємністю вираз (1.79) можна переписати у вигляді:

$$c_v T_1 + \frac{P_1}{\rho_1} + \frac{D^2}{2} + Q = c_v T_2 + \frac{P_2}{\rho_2} + \frac{(D-w)^2}{2},$$

де c_v – ізохорна теплоємність (за сталого об'єму).

З урахуванням рівняння стану ідеального газу $P = RT\rho$ адіабата Гюгоньо (1.78) для детонації запишеться як:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT = Q + \frac{R}{2} \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} - 1 \right) \left(T_2 + T_1 \frac{\rho_1}{\rho_2} \right). \quad (1.80)$$

Наведені формули дозволяють визначити всі величини, що характеризують детонацію: швидкості \mathbf{D} , \mathbf{w} , а також тиск і густину, припускаючи, що вихідні величини (P_1 , ρ_1 , c_v і Q) відомі. Для визначення температури T_2 використовують метод послідовних наближень. При цьому як перше наближення беруть рішення рівняння (1.80) без урахування другого доданку, після чого розраховують ρ_2 і P_2 і повторюють розрахунок T_2 за формулою (1.80). Значення швидкості детонаційної хвилі можна розрахувати за формулою:

$$\mathbf{D} = \frac{\rho_2}{\rho_1} \sqrt{\gamma R T_2}, \quad (1.81)$$

де $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ – показник адиабати.

Швидкість детонаційної хвилі однозначно визначається термодинамічними характеристиками речовини і залежить від її теплотворної здатності та складу суміші. Швидкість детонації не залежить від характеру апаратури, початкової температури, тиску і кінетики реакції в полум'ї.

Концентраційні межі для поширення детонаційної хвилі називаються детонаційними межами. Вони більш вузькі, ніж межі звичайного запалювання. Виявлено, що за звичайних умов детонація повітряних сумішей вуглеводнів не відбувається.

Самовільне виникнення детонації в газовій суміші, що горить, можливе за достатньої швидкості поширення

горіння – більше $500 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ (у той час як нормальна швидкість горіння не перевищує $10 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$). Розглянемо, за яких умов швидкість полум'я досягає таких значень.

Найбільш сприятливими умовами виникнення самовільної детонації є швидке поширення дефлаграційного горіння в довгих трубах. Як відомо, при горінні в трубах швидкий рух газу й тертя об стінки, що супроводжує цей рух, призводять до витягування полум'я й прискорення горіння відповідно до закону площ. Виникають вібрації газу і самого полум'я, пов'язані з появою й відбиттям хвиль стиску. На певних ділянках напрямку руху полум'я може змінювати знак на зворотний, виникає кидок полум'я у бік точки запалювання, відбувається турбулізація фронту полум'я. Зі збільшенням турбулізації збільшується площа реакції горіння, а отже, тепловиділення й швидкість поширення фронту полум'я. Газоподібні продукти горіння збільшуються в об'ємі і починають виконувати роль поршня: надлишковим тиском виштовхують холодну горючу суміш. Таким чином, перед фронтом полум'я відбувається стиснення вихідної газової суміші й підвищення тиску в ній, утворюється ударна хвиля.

Фронт ударної хвилі рухається перед фронтом полум'я з більшою швидкістю. Стиснення в ударній хвилі практично миттєво збільшує густину й температуру газу, що, у свою чергу, викликає збільшення швидкості хімічної реакції і, отже, швидкості поширення фронту дефлаграційного горіння. В міру прискорення поширення полум'я, внаслідок зростаючої турбулізації зони горіння, усе більше підсилюється потужність ударної хвилі перед фронтом полум'я, відбувається наростання тиску. Нова ударна хвиля поширюється по вже стисненому й нагрітому попередньою хвилею газу з більшою швидкістю. На певній відстані більш швидка хвиля наздоганяє першу, вони зливаються, їхні амплітуди

складаються, – в результаті виникає нова більш потужна ударна хвиля. Відбиті від огорожуючих поверхонь ударні хвилі повторно стискають речовину, вже стиснену вихідною, падаючою хвилею. При цьому також ще більше збільшується амплітуда ударної хвилі, а, отже, тиск, що призводить до запалення стисненого газу. Відбувається стрибкоподібний перехід від дефлаграції до детонації.

Виникнення детонації внаслідок накладання хвиль стиснення при поширенні дефлаграційного фронту полум'я в трубі по реакційноздатному середовищу схематично представлено на рис. 1.27 в координатах “час τ - відстань уздовж осі труби x ”.

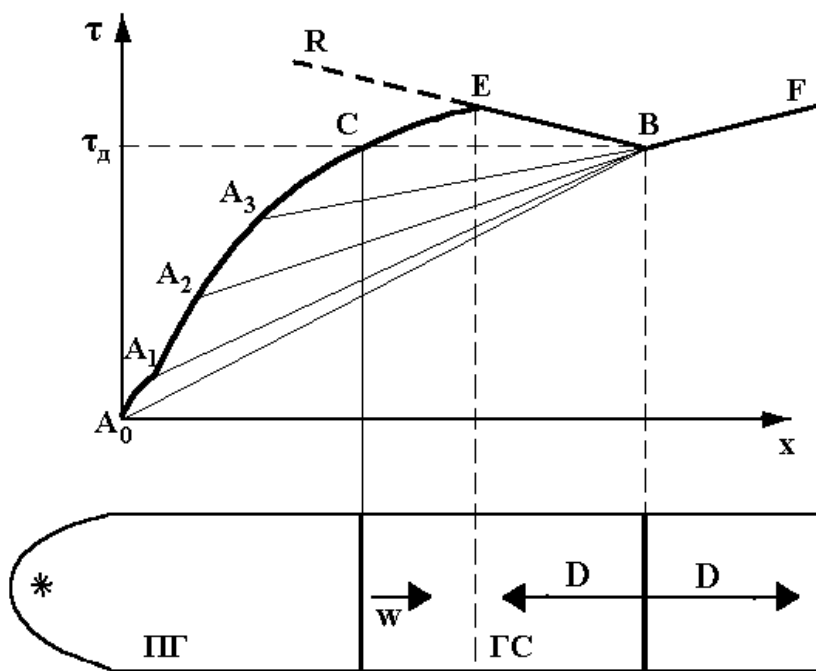


Рис. 1.27 – Виникнення детонації при поширенні дефлаграційного горіння в трубі за рахунок акумуляції хвиль стиснення в ударну хвилю

Крива **AE** відображає шлях поширення дефлаграційного фронту полум'я, що прискорюється. У кожний момент часу перед фронтом полум'я рухається хвиля стиснення, що відображається прямими **AB** (A_0B , A_1B , $A_2B\dots$). У точці **B** хвилі стиснення наздоганяють одна одну, і при цьому виникає потужна ударна хвиля, яка призводить до появи детонаційного горіння. З точки **B** детонаційна хвиля поширюється по газовому середовищу зі швидкістю **D** (**BE** – шлях поширення детонації у напрямку до дефлаграційного фронту полум'я та **BF** – шлях поширення детонації у напрямку до вихідної горючої суміші). У момент виникнення детонації τ_d дефлаграційний фронт полум'я знаходиться в точці **C**, отже, між точками **C** та **B** міститься частина вихідної суміші, яка горить із двох боків: по **CE** із швидкістю **w**, а по **BE** – із швидкістю **D**. У момент їх зіткнення в точці **E** виникає друга хвиля, яка починає рухатися в напрямку продуктів горіння. Ця хвиля називається *детонаційною хвилею* (**ER**).

Потрібне для виникнення детонації прискорення горіння відбувається після проходження полум'ям певного шляху, тобто необхідний відповідний *переддетонаційний розгін* **L** від точки запалювання. На цій ділянці газ в трубі приходить в рушення, яке внаслідок тертя об стінки стає турбулентним. Поблизу стінок утворюється турбулентний прикордонний шар, товщина якого росте, доки він не займе весь поперечний перетин труби.

Збільшення довжини й діаметра трубки, у якій відбувається поширення полум'я, призводить до збільшення переддетонаційного розгону. Так, експерименти, виконані з детонацією в ацетилені, що ініціюється в довгих закритих трубах діаметром від 1 до 17 см, показали, що довжина переддетонаційного розгону дійсно збільшувалася лінійно з діаметром труби, залишаючись у всіх випадках приблизно рівною 60

діаметрам. Це співпадає з даними, за якими повний розвиток турбулентності при течії в трубі відбувається на відстані, що приблизно дорівнює 60 діаметрам.

Через те, що розвиток турбулентності за рахунок тертя на стінках сильно впливає на переддетонаційний період в газі, що спочатку був у спокої, то за інших рівних умов довжина переддетонаційного розгону повинна зменшуватися, якщо підпалювання відбувається біля закритого кінця трубки, а її стінки шорсткуваті, що прискорює турбулізацію. Якщо в трубі поблизу джерела запалювання встановлювалися перешкоди, довжина переддетонаційного розгону різко скорочувалася.

Швидкість хімічних реакцій окислення відіграє важливу роль в переддетонаційному періоді. Чим сильніший початковий тиск, нормальна швидкість горіння, тим коротше переддетонаційна відстань. Так, для воднево-кисневої суміші за умови підвищення тиску від $1 \cdot 10^5$ Па до $6,5 \cdot 10^5$ Па довжина L скорочується від 70 до 27 см.

Таким чином, можна сформулювати **основні відмінності детонаційного горіння від дефлаграційного:**

- механізм поширення горіння пов'язаний тільки зі стисненням, але не з теплопровідністю;
- швидкість поширення дефлаграційного фронту полум'я є дозвуковою, а детонаційного – надзвуковою;
- детонаційна хвиля являє собою комплекс, що складається з ударної хвилі і наступної за нею зони тепловиділення за рахунок реакції;
- продукти реакції рухаються в одному напрямку із зоною реакції (при дефлаграції продукти горіння рухаються у напрямі, протилежному руху фронту полум'я); лише згодом, після підходу детонаційної хвилі розрідження, величина швидкості продуктів

реакції змінює знак на зворотний;

- при дефлаграції швидкість витікання продуктів горіння від фронту полум'я більша, ніж швидкість натікання горючого середовища; при детонації швидкість газу при переході через зону горіння зменшується;
- швидкість детонації залежить тільки від термодинамічних характеристик речовини і тому має єдине точно фіксоване значення (швидкість поширення фронту дефлаграційного горіння залежить від фізико-хімічних властивостей вихідної горючої суміші, турбулентності й розподілу швидкостей руху вихідного газу);
- тиск у детонаційній хвилі в кілька разів перевищує тиск адіабатичного згорання в замкнутій посудині (тиск у детонаційній хвилі ацетиленокисневої суміші досягає $55 \cdot 10^5$ Па); крім того, тиск в ударно стиснутому середовищі просторово спрямований, на відміну від нерухомого газу. Це обумовлює велику руйнівну силу детонаційної хвилі;
- механічна дія детонації не залежить від того, чи виникає вона у відкритому чи закритому просторі.

Завдяки попередньому стисненню в сумішах, які звичайно не детонують, може виникнути перехідний нестационарний режим детонації, тому в практичних умовах не можна покладатися на межі детонації, визначені в лабораторних умовах. Можливість прискорення горіння в трубах і виникнення детонації робить газопроводи і довгі апарати з нерівною шорсткуватою внутрішньою поверхнею дуже небезпечними об'єктами в тому випадку, якщо в них може утворюватися вибухове середовище. Ця небезпека зростає в тих випадках, коли така труба поєднана з великою ємністю, що містить той же вибуховий газ.

Безумовно, існують інші сторони детонаційних явищ, які лише частково пов'язані з гідродинамічними процесами і тому не розглядаються класичною теорією.

Рекомендована література: 1, 3, 4, 5, 6, 7, 12, 14, 17, 18, 20, 23, 24, 25.

Питання для самоперевірки:

1. Режими поширення полум'я по парогазових сумішах. Відміна процесів самоспалахування та поширення горіння.

2. Структура ламінарного полум'я. Хімічні перетворення у фронті полум'я. Зони фронту полум'я.

3. Дефлаграційне горіння. Подібність розподілу температури та концентрації у фронті полум'я.

4. Теплова теорія поширення полум'я. Фактори, що впливають на нормальну швидкість поширення горіння.

5. Трьохзонна модель фронту полум'я.

6. Дифузійна теорія поширення полум'я. Відмінності дифузійної теорії від теорії теплового поширення полум'я.

7. Загальні закономірності поширення кінетичного горіння в газовій суміші, яка рухається по трубах.

8. Самовільне виникнення турбулізації газового потоку. Види турбулентного горіння газових сумішей.

9. Фактори, що обумовлюють прискорення горіння за турбулізації потоку.

10. Детонаційне горіння газових сумішей. Гідродинамічна теорія детонації.

11. Механізм переходу дефлаграційного горіння в детонацію.

12. Відмінні особливості детонаційного горіння.

РОЗДІЛ 2. МОДЕЛЮВАННЯ РОЗВИТКУ ПОЖЕЖІ В ПРИМІЩЕННІ

ГЛАВА 1 МЕТОДИ ПРОГНОЗУВАННЯ НЕБЕЗПЕЧНИХ ФАКТОРІВ ПОЖЕЖІ

Розробка сучасних ефективних протипожежних заходів неможлива без науково обґрунтованого прогнозу динаміки небезпечних факторів пожежі (НФП). Небезпечними факторами, які діють на людей і матеріальні цінності, є: полум'я та іскри, підвищена температура навколишнього середовища, токсичність продуктів горіння, дим, понижена концентрація кисню.

Прогнозування НФП є необхідним при розробці рекомендацій щодо безпечної евакуації людей під час пожежі, при створенні систем сигналізації та автоматичного пожежогасіння, при розробці оперативних планів гасіння, оцінці меж вогнестійкості будівельних конструкцій, при відтворенні обставин розвитку пожежі під час пожежно-технічної експертизи.

Сучасні наукові методи прогнозування НФП базуються на математичному моделюванні, тобто на математичних моделях пожежі. Математична модель пожежі описує в узагальненому вигляді зміни параметрів стану середовища в приміщенні протягом часу, а також зміну параметрів стану огорожуючих конструкцій цього приміщення і різних елементів технологічного обладнання.

Основні рівняння, з яких складається математична модель пожежі, впливають із фундаментальних законів природи – першого закону термодинаміки, закону збереження маси й закону збереження імпульсу. Ці рівняння відображають і пов'язують всю сукупність

взаємопов'язаних і взаємообумовлених процесів, властивих пожежі, таких як тепловиділення внаслідок горіння, виділення диму в зоні полум'я, зміна оптичних властивостей газового середовища, виділення й поширення токсичних газів, газообмін приміщення з навколишнім середовищем і з суміжними приміщеннями, теплообмін і нагрівання огорожуючих конструкцій, зниження концентрації кисню в приміщенні.

Методи прогнозування НФП розрізняються залежно від виду математичної моделі пожежі. Математичні моделі пожежі в приміщенні умовно поділяють на три класи: інтегральні, зонні, польові (диференціальні).

Інтегральна модель пожежі дозволяє отримати інформацію, тобто зробити прогноз, про середні значення параметрів стану середовища в приміщенні для будь-якого моменту розвитку пожежі. При цьому для того, щоб зіставляти середньооб'ємні параметри середовища з їх граничними значеннями в робочій зоні, використовуються формули, отримані на основі експериментальних досліджень просторового розподілу температур, концентрацій продуктів горіння, оптичної густини диму і т.п.

Зонна модель дозволяє отримати інформацію про розміри характерних просторових зон, які виникають під час пожежі в приміщенні, і середні параметри стану середовища в цих зонах. Як характерні просторові зони можна виділити, наприклад, в початковій стадії пожежі підстельову область простору, область висхідного над осередком горіння потоку нагрітих газів і область незадимленої холодної частини простору.

Польова диференціальна модель дозволяє розрахувати для будь-якого моменту розвитку пожежі значення всіх локальних параметрів стану у всіх точках простору всередині приміщення.

Перелічені моделі відрізняються одна від одної обсягом тієї інформації, яку вони можуть дати про стан газового середовища й конструкцій у приміщенні на різних етапах (стадіях) пожежі. У цьому відношенні найбільш детальні відомості можна отримати за допомогою польової моделі.

У математичному відношенні три вищезазначені види моделей пожежі характеризуються різним рівнем складності.

Інтегральна модель пожежі у своїй основі представлена системою звичайних диференціальних рівнянь. Шуканими функціями виступають середньооб'ємні параметри стану середовища, незалежним аргументом є час τ .

Основу зонної моделі пожежі в загальному випадку складає сукупність декількох систем звичайних диференціальних рівнянь. Параметри стану середовища в кожній зоні є шуканими функціями, а незалежним аргументом є час τ . Шуканими функціями є також координати, що визначають положення меж характерних зон.

Найбільш складною в математичному відношенні є польова модель. Її основу складає система рівнянь у частинних похідних, що описують просторово-часовий розподіл температур і швидкостей газового середовища в приміщенні, концентрацій компонентів цього середовища (кисень, оксид і діоксид вуглецю і т.п.), тиску й густини. Ці рівняння включають реологічний закон Стокса, закон теплопровідності Фур'є, закон дифузії, закон радіаційного переносу і т.п. В більш загальному випадку до цієї системи рівнянь додається диференціальне рівняння теплопровідності, що описує процес нагрівання огороджуючих конструкцій. Шуканими функціями в цій моделі є густина й температура середовища, швидкість рушення газу, концентрації компонентів газового

середовища, оптична густина диму (ослаблення світла в дисперсному середовищі) і т.п. Незалежними аргументами є координати x , y , z і час τ .

Потрібно підкреслити, що основні диференціальні рівняння всіх названих математичних моделей пожежі витікають із фундаментальних законів природи. У зв'язку з цим доречно вказати, що основні диференціальні рівняння інтегральної моделі пожежі можна отримати, наприклад, із рівнянь польової (диференціальної) моделі шляхом інтегрування останніх за об'ємом приміщення. Отже, у принципі, результати обчислень шуканих функцій, із якими оперує та або інша модель пожежі, повинні були б мати однаковий ступінь достовірності. Однак адекватність результатів розрахунків реальній пожежі визначається не тільки системою основних (базових) рівнянь кожної моделі пожежі. Справа в тому, що в кожній моделі притягується додаткова функціональна залежність для обчислення тих або інших фізичних величин, що містяться в математичному описі пожежі. Наприклад, в польовій моделі можуть притягуватися різні додаткові рівняння для обчислення коефіцієнтів турбулентного переносу енергії, імпульсу й компонентів газового середовища. В інтегральній і зонній моделях можуть використовуватися різні формули для обчислення теплових потоків в огорожуючі конструкції. Тому при оцінці достовірності результатів прогнозування необхідно передусім враховувати рівень наукових розробок питань, що визначають зміст додаткової функціональної залежності. Щоб зробити науково-обґрунтований прогноз, звертаються до тієї або іншої моделі пожежі. Вибір моделі визначається метою (задачами) прогнозу. Шляхом рішення системи диференціальних рівнянь, які складають основу вибраної математичної моделі,

встановлюють конкретний характер динаміки НФП.

Потрібно зазначити, що навіть при використанні інтегральної моделі пожежі отримати аналітичне рішення, властиве цій моделі системи звичайних диференціальних рівнянь у загальному випадку, неможливо.

Зважаючи на викладене вище, реалізація таких методів прогнозування можлива лише шляхом числового вирішення системи диференціальних рівнянь, властивих вибраній моделі пожежі. Це чисельне рішення можна виконати тільки за допомогою сучасних комп'ютерів. Саме тому розробка й реалізація математичних моделей пожежі почалася порівняно недавно.

ГЛАВА 2 ІНТЕГРАЛЬНА МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ РОЗВИТКУ ПОЖЕЖІ В ПРИМІЩЕННІ

Термін “інтегральна модель пожежі” служить для позначення цілого класу моделей, що відрізняються одна від одної математичною постановкою задачі і, внаслідок цього, методами її рішення. Загальним для усіх видів інтегральних моделей є те, що основу кожної з них складають диференціальні рівняння пожежі. Ці рівняння містять групу величин, які залежать від стану середовища, що заповнює приміщення при пожежі. До таких величин відносяться: масові витрати повітря, що надходить у приміщення, і газів, що витікають через отвори, тепловий потік в обгороджуючі конструкції, швидкість вигорання горючого матеріалу й швидкість тепловиділення (теплова потужність осередку горіння). Для обчислення цих величин можуть використовуватися різні формули, отримані емпіричним чи напівемпіричним методом. Вибір того чи іншого різновиду формул для обчислення цих величин визначається, насамперед, метою дослідження динаміки НФП.

Відмінність одного виду інтегральної моделі пожежі від інших визначається використовуваними в цих моделях формулами для визначення вищеназваних величин.

Як окремий вид можна розглядати інтегральну модель для початкової стадії пожежі. Дослідження початкової стадії пожежі є актуальною задачею у зв'язку з проблемою забезпечення безпечної евакуації людей із приміщення. У початковій стадії пожежі практично відсутній вплив процесу зниження концентрації кисню на процес вигорання пального матеріалу. Крім того, якщо приміщення має дуже невеликий отвір (тобто відношення площі отворів до площі підлоги складає менше одного відсотка), то в початковій стадії у приміщення не надходить свіже повітря і спостерігається тільки виштовхування газів із приміщення через малі отвори й щілини. Ці й інші особливості процесу розвитку пожежі в початковій його стадії дозволяють спростити диференціальні рівняння пожежі.

§ 1 Основні поняття інтегрального методу аналізу пожежі

Інтегральна математична модель пожежі описує в загальному вигляді процес зміни в часі стану газового середовища в приміщенні.

З позицій термодинаміки газове середовище, що заповнює приміщення з отворами (вікна, двері і т.п.), як об'єкт дослідження є відкрита термодинамічна система (рис. 2.1).

Конструкції, що огороджують (підлога, стеля, стіни), і зовнішнє повітря (атмосфера) є зовнішнім середовищем стосовно цієї термодинамічної системи. Межа між термодинамічною системою і зовнішнім середовищем (контрольна поверхня) показана умовно на рис. 2.1 пунктиром. Ця система взаємодіє із зовнішнім середовищем шляхом тепло-

і масообміну. У процесі розвитку пожежі через одні отвори виштовхуються з приміщення нагріті гази, а через інші – надходить холодне повітря. Кількість речовини, тобто маса газу в розглянутій відкритій термодинамічній системі, протягом часу змінюється. Надходження холодного повітря обумовлене роботою проштовхування, що чинить зовнішнє середовище. Термодинамічна система у свою чергу робить роботу, виштовхуючи нагріті гази в зовнішню атмосферу. Ця термодинамічна система взаємодіє також із конструкціями, що огороджують, шляхом теплообміну. Крім того, у цю систему з поверхні палаючого матеріалу (тобто з полум'яної зони) надходить речовина у вигляді газоподібних продуктів горіння.

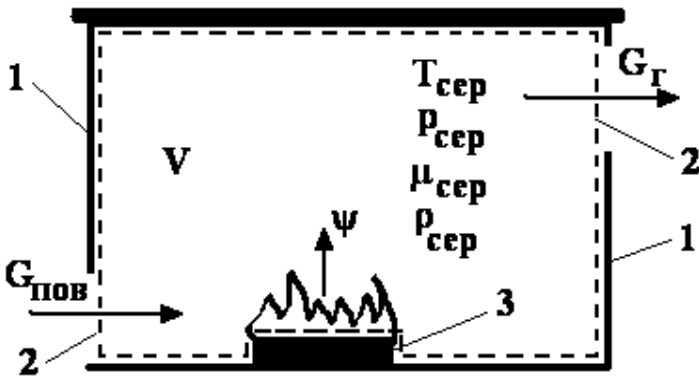


Рис. 2.1 – Схема пожежі в приміщенні:

1 – огороження; 2 – отвори (вікна, двері); 3 – горючий матеріал; $G_{Г}$ – витрата газів, що виходять із приміщення через отвори, $\text{кг}\cdot\text{с}^{-1}$; $G_{пов}$ – витрата холодного повітря, що надходить у приміщення з навколишнього середовища, $\text{кг}\cdot\text{с}^{-1}$; Ψ - швидкість вигорання (швидкість газифікації) горючого матеріалу, $\text{кг}\cdot\text{с}^{-1}$

Стан розглянутої термодинамічної системи змінюється в результаті взаємодії з навколишнім середовищем. Приступаючи до викладу суті інтегрального методу опису процесу зміни стану розглянутої термодинамічної системи, відзначимо насамперед наступні два факти. По-перше, завжди з великою точністю можна вважати, що газове середовище усередині приміщення при пожежі є сумішшю ідеальних газів. По-друге, у кожній крапці простору усередині приміщення в будь-який момент часу реалізується локальна рівновага. Це означає, що локальні значення основних термодинамічних параметрів стану (густина, тиск, температура) зв'язані між собою рівнянням Клапейрона:

$$p = \rho RT, \quad (2.1)$$

де p – локальний тиск, Н·м⁻²;

ρ – локальна густина, кг·м⁻³;

R – газова стала, Дж кг⁻¹ К⁻¹;

T – локальна температура, К.

Під час пожежі поля локальних термодинамічних параметрів стану є нестационарними і неоднорідними. Розрахунок цих полів являє собою надзвичайно складну математичну задачу. Інтегральний метод опису стану середовища в приміщенні дозволяє не розглядати цю задачу. В інтегральному методі опису стану термодинамічної системи, якою є газове середовище в приміщенні, використовуються “інтегральні” параметри стану, такі як маса всього газового середовища і його внутрішня теплова енергія. Відношення цих двох інтегральних параметрів дозволяє оцінювати в середньому ступінь нагрівання газового середовища. У процесі розвитку пожежі значення зазначених інтегральних параметрів стану змінюються.

Особливістю розглянутої термодинамічної системи (тобто газового середовища в приміщенні) є те, що її об'єм (тобто просторова конфігурація) у процесі розвитку пожежі практично не змінюється. У зв'язку з цим, замість вищевказаних інтегральних параметрів стану, доцільно використовувати при дослідженні процесу зміни стану термодинамічної системи середньооб'ємні параметри – середньооб'ємну густину газового середовища і середньооб'ємну (питому) внутрішню енергію.

Середньооб'ємна густина газового середовища в приміщенні являє собою відношення маси газу, що заповнює приміщення, до об'єму приміщення:

$$\rho_{\text{сер}} = \frac{M}{V}, \quad (2.2)$$

де M – маса газу, що заповнює приміщення, кг;

V – вільний об'єм приміщення, м³.

Слід зазначити, що

$$M = \int_V \rho dV. \quad (2.3)$$

З формальних позицій середньооб'ємна густина газового середовища є результатом усереднення за об'ємом приміщення всіх значень локальної густини:

$$\rho_{\text{сер}} = \frac{1}{V} \int_V \rho dV. \quad (2.4)$$

Газове середовище в приміщенні являє собою суміш кисню, азоту й продуктів горіння. У процесі розвитку пожежі кількісне співвідношення між компонентами суміші

змінюється. В інтегральному методі опису процесу зміни маси i -го компонента суміші протягом часу використовується параметр, названий середньооб'ємною парціальною густиною i -го компонента суміші.

Середньооб'ємна парціальна густина i -го компонента являє собою відношення маси i -го компонента суміші (наприклад, O_2), що міститься в об'ємі приміщення, до об'єму приміщення:

$$\rho_{\text{сер}i} = \frac{M_i}{V}, \quad (2.5)$$

де M_i – маса i -го компонента, що знаходиться в приміщенні, кг.

Середньооб'ємна парціальна густина i -го компонента є результатом усереднення за об'ємом приміщення всіх значень локальної парціальної густини цього компонента:

$$\rho_{\text{сер}i} = \frac{1}{V} \int_V \rho_i dV, \quad (2.6)$$

де ρ_i – локальне значення парціальної густини i -го компонента, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Середньооб'ємна (питома) внутрішня енергія являє собою відношення внутрішньої теплової енергії всього газу, що заповнює приміщення, до об'єму приміщення:

$$u_{\text{сер}} = \frac{U}{V}, \quad (2.7)$$

де U – внутрішня енергія всього газового середовища, що заповнює приміщення, Дж.

Середньооб'ємна внутрішня енергія газового середовища є результатом усереднення за об'ємом всіх значень локальної питомої (об'ємної) внутрішньої енергії, тобто

$$u_{\text{сер}} = \frac{1}{V} \int_V u_v dV, \quad (2.8)$$

де u_v – локальне значення питомої об'ємної внутрішньої енергії, Дж·м⁻³.

Локальні значення питомої об'ємної внутрішньої енергії і питомої масової внутрішньої енергії зв'язані між собою співвідношенням:

$$u_v = \rho u, \quad (2.9)$$

де u – локальне значення питомої масової внутрішньої енергії газу, Дж·кг⁻¹.

Між локальним значенням питомої масової внутрішньої енергії і локальною температурою ідеального газу існує взаємозв'язок:

$$u = c_v T, \quad (2.10)$$

де c_v – ізохорна теплоємність газу, Дж·кг⁻¹·К⁻¹.

В інтегральному методі опису процесу зміни стану термодинамічної системи (тобто газового середовища в приміщенні) замість середньооб'ємної внутрішньої енергії використовується параметр стану, названий середньооб'ємним тиском. Ці два параметри у формальному відношенні є взаємозамінними. Формулу (2.8) можна перетворити за допомогою виразів (2.9) і (2.10):

$$u_{\text{сер}} = \frac{1}{V} \int_V c_v \rho T dV. \quad (2.11)$$

Якщо тепер скористатися рівнянням Клапейрона (2.1), то формулу (2.11) можна перетворити й отримати наступний вираз:

$$u_{\text{сер}} = \frac{1}{V} \int_V \frac{1}{\gamma - 1} p dV, \quad (2.12)$$

де p – локальний тиск, Н·м⁻²;

$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ – показник адиабати (відношення ізобарної й

ізохорної теплоємностей ідеального газу).

З достатньою точністю можна вважати, що показник адиабати у всіх точках усередині приміщення є постійною величиною. З урахуванням цього формулу (2.12) можна перетворити:

$$u_{\text{сер}} = \frac{1}{\gamma - 1} \left[\frac{1}{V} \int_V p dV \right]. \quad (2.13)$$

Вираз в прямокутних дужках являє собою операцію усереднення всіх локальних значень тиску за об'ємом приміщення. Результат цього усереднення називають середньооб'ємним тиском:

$$p_{\text{сер}} = \frac{1}{V} \int_V p dV, \quad (2.14)$$

де $p_{\text{сер}}$ – середньооб’ємний тиск, $\text{Н}\cdot\text{м}^{-2}$.

Порівнюючи вирази (2.13) і (2.14), одержимо наступне співвідношення між середньооб’ємною внутрішньою енергією і середньооб’ємним тиском:

$$u_{\text{сер}} = \frac{1}{\gamma - 1} p_{\text{сер}}. \quad (2.15)$$

З останньої формули випливає, що середньооб’ємний тиск прямо пропорційний середньооб’ємній внутрішній енергії. Середньооб’ємний тиск необхідно знати при розрахунках газообміну приміщення із зовнішньою атмосферою.

Ступінь нагрівання газового середовища характеризується в середньому відношенням внутрішньої енергії цього середовища до її маси. Відношення цих фізичних величин можна представити за допомогою формул (2.2), (2.7) і (2.15) у наступному вигляді:

$$\frac{U}{M} = \frac{p_{\text{сер}}}{(\gamma - 1)\rho_{\text{сер}}}. \quad (2.16)$$

Якщо праву і ліву частини рівняння (2.16) поділити на ізохорну теплоємність, то отримаємо наступний вираз:

$$\frac{U}{c_v M} = \frac{p_{\text{сер}}}{R\rho_{\text{сер}}}. \quad (2.17)$$

Комплекс у лівій частині виразу (2.17) являє собою параметр стану розглянутої термодинамічної системи й називається середньомасовою температурою газового середовища, тоді:

$$T_{\text{сер}} = \frac{U}{c_v M}. \quad (2.18)$$

За допомогою виразу (2.18) можна перетворити формулу (2.17) і отримати наступне рівняння:

$$P_{\text{сер}} = \rho_{\text{сер}} R T_{\text{сер}}. \quad (2.19)$$

Це рівняння зв'язує між собою три параметри стану системи і називається усередненим рівнянням стану газового середовища, що заповнює приміщення.

Середньомасову температуру при відомому розподілі локальних температур в об'ємі приміщення можна обчислити за допомогою рівнянь (2.19), (2.4) і (2.1):

$$T_{\text{сер}} = \frac{P_{\text{сер}}}{\left[\frac{1}{V} \int_V \rho R dV \right]} = \frac{1}{\left[\frac{1}{V} \int_V \left(\frac{p}{P_{\text{сер}}} \right) \frac{dV}{T} \right]}, \quad (2.20)$$

де T – локальна температура, К.

З урахуванням того, що $\frac{p}{P_{\text{сер}}} \approx 1$, рівняння (2.20)

перетвориться в наступне:

$$T_{\text{сер}} \approx \left[\frac{1}{V} \int_V \frac{dV}{T} \right]^{-1}. \quad (2.21)$$

Формула (2.21) дозволяє обчислити середньомасову температуру, якщо відомий розподіл локальних температур за об'ємом приміщення (наприклад, якщо в натурному

експерименті обмірювані локальні температури в досить великій кількості точок усередині приміщення).

Формулу (2.21) можна розглядати як один із методів усереднення всіх значень локальних температур. Поряд із цим у практиці експериментальних досліджень пожеж використовується метод усереднення всіх значень локальних температур за допомогою наступної формули:

$$T_{\text{сер}_V} = \frac{1}{V} \int_V T dV, \quad (2.22)$$

де $T_{\text{сер}_V}$ - середньооб'ємна температура середовища, К.

Середньооб'ємна температура, що обчислюється за формулою (2.22), і середньомасова температура, що обчислюється за формулою (2.21), при однорідному температурному полі рівні одна одній. При неоднорідному температурному полі ці температури неоднакові. Розходження цих температур тим більше, чим більше неоднорідність температурного поля. У разі реальних пожеж середньомасова температура завжди трохи нижча за середньооб'ємну. Відносна різниця цих температур звичайно не перевищує 5-6%.

Газове середовище, що заповнює приміщення під час пожежі, містить у собі дрібні тверді частки. Частина теплової енергії, що припадає на ці частки, мала в порівнянні з внутрішньою енергією газового середовища, що знаходиться в приміщенні. Неістотним є також внесок цих часток у сумарну масу середовища, що заповнює приміщення під час пожежі, тому можна не враховувати наявність цих часток при обчисленні таких параметрів стану середовища, як середньооб'ємна густина, середньооб'ємний тиск і середньомасова температура. Однак наявність цих часток сильно змінює оптичні властивості середовища в приміщенні. У результаті розсіювання енергії світлових

хвиль через багаторазове дифузійне відбиття від цих дрібних часток (їх діаметр приблизно дорівнює $0,2 \div 1$ мкм) погіршується видимість. Оптичні властивості середовища, що знаходиться в приміщенні, характеризуються середньооб'ємною оптичною густиною диму.

Середньооб'ємна густина (концентрація) диму являє собою відношення оптичної кількості диму, що знаходиться в приміщенні, до об'єму приміщення:

$$\mu_{\text{сер}} = \frac{S}{V}, \quad (2.23)$$

де $\mu_{\text{сер}}$ – середньооб'ємна оптична густина диму, Непер·м⁻¹;

S – оптична кількість диму, Непер·м².

Оптична кількість диму в приміщенні є добутком середньої концентрації твердих часток на об'єм приміщення й ефективний перетин екстинкції:

$$S = NV\chi, \quad (2.24)$$

де N – середня концентрація часток, тобто число часток, що припадає на одиницю об'єму, м⁻³;

χ – ефективний перетин екстинкції, м².

Чим вища оптична густина (концентрація) диму, тим гірша видимість у приміщенні. Оптична густина диму й дальність видимості зв'язані між собою наступним наближеним співвідношенням:

$$\mu_{\text{сер}} \approx \frac{2,38}{I_{\text{вид}}}, \quad (2.25)$$

де $I_{\text{вид}}$ - дальність видимості, м.

Оптична кількість диму, що утворюється при згорянні одиниці маси горючого матеріалу, являє собою димоутворюючу здатність горючого матеріалу:

$$\mathbf{D} = \mathbf{J}\chi, \quad (2.26)$$

де \mathbf{D} – димоутворююча здатність горючого матеріалу, Непер·м²·кг⁻¹;

\mathbf{J} – число часток, що утворюються при згорянні одиниці маси горючого матеріалу, кг⁻¹;

χ – ефективний перетин екстинкції часток, м².

§ 2 Диференціальні рівняння пожежі

Рівняння пожежі описують у загальному вигляді зміну середньооб'ємних параметрів стану газового середовища в приміщенні протягом часу (у процесі розвитку пожежі). Ці рівняння були сформульовані Ю.А. Кошмаровим.

Рівняння пожежі описується звичайними диференціальними рівняннями. Вони впливають, як і більшість рівнянь математичної фізики, із фундаментальних законів природи – першого закону термодинаміки для відкритої термодинамічної системи й закону збереження маси.

Рівняння матеріального балансу пожежі в приміщенні впливає із закону збереження маси. Стосовно до газового середовища, що заповнює приміщення, цей закон можна сформулювати так: зміна маси газового середовища в приміщенні за одиницю часу дорівнює алгебраїчній сумі потоків маси через межі розглянутої термодинамічної системи. Межею системи є уявна контрольна поверхня, що обмежує простір, усередині якого знаходиться розглянуте газове середовище. На рис. 2.1 ця поверхня умовно показана пунктиром. Частина цієї поверхні збігається з поверхнею огорожень (стіни,

підлога, стеля). Там, де знаходяться отвори, ця поверхня є уявною. Об'єм простору всередині цієї поверхні називається вільним об'ємом приміщення і позначається буквою V ; величина $\rho_{\text{сер}}V$ є масою газового середовища, що заповнює приміщення в розглянутий момент часу.

За малий проміжок часу, рівний $d\tau$, відбувається мала зміна маси газового середовища. У той же час можна вважати, що значення G_{Γ} , $G_{\text{пов}}$ і Ψ протягом цього малого проміжку часу залишаються практично незмінними. Рівняння матеріального балансу для газового середовища в приміщенні записується виразом:

$$\frac{d(\rho_{\text{сер}}V)}{d\tau} = G_{\text{пов}} + \Psi - G_{\Gamma}. \quad (2.27)$$

Ліва частина рівняння є зміною маси газового середовища за одиницю часу в інтервалі $d\tau$. Права частина є алгебраїчною сумою потоків маси.

Аналогічні міркування дозволяють отримати диференціальні рівняння балансу маси кисню, балансу продуктів горіння й балансу оптичної кількості диму.

Рівняння балансу маси кисню:

$$\frac{d}{d\tau}(\rho_{\text{к}} V) = \frac{\rho_{\text{к}}}{\rho_{\text{пов}}} G_{\text{пов}} - \frac{\rho_{\text{к}}}{\rho_{\text{сер}}} n_{\text{к}} G_{\Gamma} - L_{\text{к}} \eta \Psi, \quad (2.28)$$

де $\rho_{\text{к}}$ – середньооб'ємна парціальна густина кисню, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$;

$\frac{\rho_{\text{к}}}{\rho_{\text{пов}}}$ – масова частка кисню в повітрі, що надходить;

$\frac{\rho_k}{\rho_{\text{сер}}}$ – середня масова частка кисню в приміщенні;

L_k – стехіометричний коефіцієнт для кисню (кількість кисню, необхідна для згоряння одиниці маси горючого матеріалу), $\text{кг}\cdot\text{кг}^{-1}$;

η - коефіцієнт повноти згоряння;

n_k - коефіцієнт, що враховує відмінність концентрації кисню в газах, що витікають, від середньооб'ємної концентрації кисню.

Рівняння балансу токсичного продукту горіння:

$$\frac{d}{dt}(\rho_{\text{пт}} V) = L_{\text{пт}} \eta \psi - \frac{\rho_{\text{пт}}}{\rho_{\text{сер}}} n_{\text{пт}} G_{\Gamma}, \quad (2.29)$$

де $\rho_{\text{пт}}$ – середньооб'ємна парціальна густина токсичного продукту горіння, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$;

$L_{\text{пт}}$ – стехіометричний коефіцієнт для продукту горіння (кількість продукту горіння, що утворюється при згорянні одиниці маси горючого матеріалу), $\text{кг}\cdot\text{кг}^{-1}$;

$\frac{\rho_{\text{пт}}}{\rho_{\text{сер}}}$ – середня масова частка токсичного газу в

приміщенні;

$n_{\text{пт}}$ – коефіцієнт, що враховує відмінність концентрації токсичного газу в газах, що виходять, від середньооб'ємної концентрації цього газу.

Рівняння балансу оптичної кількості диму:

$$\frac{d}{dt}(\mu_{\text{сер}} V) = D\psi - \frac{\mu_{\text{сер}} n_d}{\rho_{\text{сер}}} G_{\Gamma} - k_c S_{\text{огор}}, \quad (2.30)$$

де $\mu_{\text{сер}}$ – середньооб’ємна оптична концентрація диму, Непер·м⁻¹;

n_d – коефіцієнт, що враховує відмінність оптичної концентрації диму в газах, що виходять, від середньооб’ємного значення оптичної концентрації диму;

$S_{\text{огор}}$ – площа поверхні огорожень (стелі, підлоги, стін), м²;

k_c – коефіцієнт седиментації часток диму на поверхнях осаджуючих конструкцій, Непер·с⁻¹.

Коефіцієнт седиментації за фізичним змістом є швидкістю осадження часток диму.

На основі першого закону термодинаміки виводиться рівняння енергії пожежі. Розглянута термодинамічна система, тобто газове середовище усередині контрольної поверхні, характеризується тим, що вона не виконує роботи розширення. Кінетична енергія видимого руху газового середовища в приміщенні мала в порівнянні з її внутрішньою енергією. Потоки маси через отвори (ділянки контрольної поверхні) характеризуються тим, що в них питома кінетична енергія газу мала в порівнянні з питомою ентальпією.

З урахуванням вищесказаного отримуємо *рівняння енергії пожежі*:

$$\frac{1}{(k-1)} \frac{d}{dt} (p_{\text{сер}} V) = \eta Q_H^p \psi - H_G \psi + c_{p_{\text{пов}}} T_{\text{пов}} G_{\text{пов}} + c_{p_{\text{сер}}} T_{\text{сер}} G_G - Q_{\text{втр}}, \quad (2.31)$$

де H_G – ентальпія продуктів газифікації;

$Q_{\text{втр}}$ – тепловий потік, що поглинається обмежуючими конструкціями і випромінюється через отвори.

Ліва частина цього рівняння виражає швидкість зміни внутрішньої теплової енергії газового середовища в приміщенні за одиницю часу в розглянутий малий проміжок часу $d\tau$, тобто

$$\frac{1}{(k-1)} \frac{d}{d\tau} (p_{\text{сер}} V) = \frac{dU}{d\tau}. \quad (2.32)$$

У правій частині рівняння (2.31) перший член являє собою кількість тепла, що надходить за одиницю часу в газове середовище в результаті горіння (швидкість тепловиділення). Другий член є потік енергії, що надходить у приміщення разом із продуктами газифікації (піролізу, випаровування) горючого матеріалу. Третій член являє собою суму внутрішньої теплової енергії повітря, що надходить за одиницю часу, і роботи проштовхування, яку чинить зовнішня атмосфера. Четвертий член – сума внутрішньої теплової енергії, яку виносять за одиницю часу гази, що витікають із приміщення, та робота виштовхування, яку виконує розглянута термодинамічна система. П'ятий член описує собою тепловий потік, що поглинається обмежуючими конструкціями і випромінюється через отвори.

Представлені п'ять диференціальних рівнянь містять шість невідомих функцій – $p_{\text{сер}}(\tau)$, $\rho_{\text{сер}}(\tau)$, $T_{\text{сер}}(\tau)$, $\rho_k(\tau)$, $\rho_{\text{пг}}(\tau)$ і $\mu_{\text{сер}}(\tau)$. Цю систему рівнянь доповнює алгебраїчне рівняння – усереднене рівняння стану (2.19).

Початкові значення для цих функцій задаються умовами, що мають місце в приміщенні перед початком пожежі, тобто

$$\left. \begin{aligned} \rho_{\text{сер}}(\tau = 0) &= \rho_0; \\ p_{\text{сер}}(\tau = 0) &= p_0; \\ \rho_{\text{к}}(\tau = 0) &= \rho_{0\text{к}}; \\ \rho_{\text{шт}}(\tau = 0) &= 0; \\ \mu_{\text{сер}}(\tau = 0) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (2.33)$$

Наведена тут система рівнянь описує вільний розвиток пожежі. Розвиток пожежі називають вільним, якщо не здійснюється гасіння, тобто в приміщення не подають вогнегасні речовини. Ефекти, обумовлені подачею вогнегасних речовин в об'єм приміщення, можна врахувати шляхом введення в диференціальні рівняння додаткових членів. Наприклад, при гасінні інертними газами (аргон, азот, діоксид вуглецю) рівняння матеріального балансу пожежі записується у вигляді:

$$\frac{d(\rho_{\text{сер}} V)}{d\tau} = G_{\text{пов}} + \Psi - G_{\text{г}} + G_{\text{вз}}, \quad (2.34)$$

де $G_{\text{вз}}$ – масова витрата подачі вогнегасного засобу, $\text{кг} \cdot \text{с}^{-1}$.

Відповідним чином змінюються в цьому випадку й інші диференціальні рівняння пожежі.

В інтегральній математичній моделі оперують інтегральними характеристиками термодинамічної системи. Цей підхід не вимагає будь-яких допущень про те, як розподілені локальні значення термодинамічних параметрів стану за об'ємом приміщення.

У рівняннях пожежі невідомими функціями є середньооб'ємні параметри газового середовища, а

незалежною змінною є час. Крім цих змінних величин, рівняння містять цілий ряд інших фізичних величин, які можна розділити на дві групи. До першої групи відносяться величини, що являють собою відомості про розміри приміщення (об'єм V і поверхня огорожень $S_{\text{огор}}$) і властивості горючого матеріалу (робоча теплота згоряння Q_n^P , стехіометричні коефіцієнти L_k , $L_{\text{пг}}$, димоутворювальна здатність D , ентальпія продуктів газифікації H_r). До другої групи відносяться ті величини, що залежать, крім усього іншого, від параметрів стану середовища в приміщенні. До цих величин відносяться масові витрати повітря, що надходить через отвори, $G_{\text{пов}}$, і газів, що виходять через отвори, G_r , тепловий потік, що поглинається конструкціями, які огорожують, і випромінюється через отвори $Q_{\text{твт}}$, коефіцієнт повноти згоряння η , швидкість тепловиділення $\eta Q_n^P \Psi$. Для обчислення значень фізичних величин, що відносяться до другої групи, необхідно мати додаткові рівняння. Конкретний вид додаткових рівнянь встановлений шляхом залучення відомостей з теорії конвекційного й променистого теплообміну, теорії газообміну приміщення з навколишньою атмосферою через різницю густин зовнішнього повітря і газового середовища усередині приміщення, теорії горіння.

Слід зазначити, що неможливо одержати аналітичне рішення повної неспрощеної системи диференціальних рівнянь пожежі, доповненої формулами для розрахунку газообміну приміщення з навколишньою атмосферою й теплообміну з конструкціями, що огорожують, а також швидкості вигорання горючого матеріалу й тепловиділення. У загальному випадку можна отримати лише чисельне рішення цієї системи диференціальних рівнянь за

допомогою сучасних комп'ютерів. Однак за певних допущень, прийнятних, наприклад, для початкової стадії пожежі, зазначена система рівнянь значно спрощується, так, що стає можливим аналітичне рішення задачі. Отримане в такий спосіб аналітичне рішення, по-перше, є наближеним і, по-друге, має обмежену область застосування.

ГЛАВА 3 ЗОННА МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ РОЗВИТКУ ПОЖЕЖІ В ПРИМІЩЕННІ

Зонні математичні моделі в основному використовуються для дослідження динаміки небезпечних чинників пожежі на початковій стадії пожежі. На початковій стадії розподіл параметрів стану газового середовища за об'ємом приміщення характеризується великою неоднорідністю (нерівномірністю). У цей період часу простір усередині приміщення можна умовно поділити на ряд характерних зон із температурами й складами газових середовищ, що істотно розрізняються. Межі цих зон в міру розвитку пожежі не залишаються незмінними й нерухомими. Протягом часу геометрична конфігурація зон змінюється й згладжується контрастна відмінність параметрів стану газу в цих зонах.

Розглянемо найпростішу зонну модель пожежі, яка застосовна за умов, що розміри осередку горіння є значно меншими, ніж розміри приміщення.

Процес розвитку пожежі можна представити таким чином. Після запалення горючих речовин газоподібні продукти, що утворюються, прямують вгору, утворюючи над осередком горіння конвекційний струмінь. Після досягнення стелі приміщення цей струмінь розтікається,

утворюючи пристельовий шар задимленого газу. Протягом часу товщина цього шару збільшується.

Відповідно до вищевказаного в об'ємі приміщення можна виділити три характерні зони: конвекційну колонку над осередком пожежі, пристельовий шар нагрітого газу і повітряну зону з практично незмінними параметрами стану, рівними своїм початковим значенням. Математична модель пожежі, що базується на розбивці простору на характерні області, отримала назву *трьохзонної моделі*. Схема цієї моделі показана на рис. 2.2.

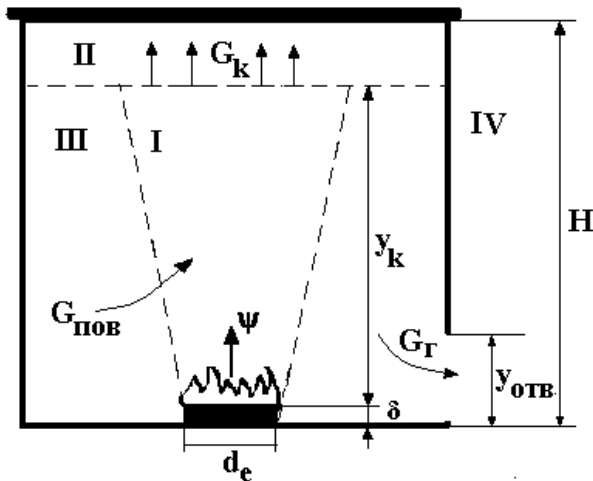


Рис. 2.2 – Схема трьохзонної моделі пожежі

I – зона конвекційного струменя (конвекційна колонка); **II** – зона пристельового нагрітого газу; **III** – зона холодного повітря; **IV** – зона навколишнього повітря (зовнішня атмосфера); y_k – координата нижньої межі пристельового шару, що відлічується від поверхні горіння; $y_{дв}$ – висота дверного отвору; d_e – еквівалентний діаметр осередку горіння; H – висота приміщення; G_k – потік газу, що надходить у пристельовий шар із конвекційної колонки, $кг \cdot с^{-1}$; $G_{пов}$ – потік повітря, що надходить у колонку із зони **III**, $кг \cdot с^{-1}$; $G_г$ – потік газу, що витісняється з приміщення, $кг \cdot с^{-1}$; Ψ – швидкість вигорання, $кг \cdot с^{-1}$; δ – відстань від підлоги до поверхні горіння, м.

Обмежимося розглядом першої фази початкової стадії пожежі. Під поняттям “перша фаза початкової стадії пожежі” мається на увазі відрізок часу, протягом якого нижня межа пристельового шару, безперервно опускаючись, досягає верхнього краю дверного отвору. Під час першої фази початкової стадії пожежі нагріті гази лише накопичуються в пристельовій зоні.

Під час другої фази нижня межа зони **II** розташована нижче верхнього краю дверного отвору. З настанням другої фази починається процес витікання нагрітих газів із приміщення через дверний отвір. До настання цієї фази має місце лише витіснення через дверний отвір холодного повітря з зони **III**.

Розглянемо зону **I**. Теорія вільного конвекційного струменя на теперішній час достатньо детально розроблена. Ця теорія є одним із розділів в’язкої аеродинаміки газів. Вона дозволяє розраховувати поля температур, густин і швидкостей у конвекційній колонці. Для визначення температур T_1 і масових витрат G_1 у перетинах конвекційної колонки можна використати формули:

$$T_1 = T_0 + \frac{Q_{\text{пож}} - Q_{\text{огор}_1}}{c_p G_1}, \quad (2.35)$$

$$Q_{\text{пож}} = \eta \Psi Q_N^p = \eta \Psi_{\text{пит}} Q_N^p F_{\text{пож}},$$

$$G_1 = 0,21 \left[\frac{g \rho_0^2 (Q_{\text{пож}} - Q_{\text{огор}_1})}{c_p T_0} \right]^{1/3} (y + y_0)^{5/3}, \quad (2.36)$$

де $Q_{\text{пож}}$ – швидкість тепловиділення, Вт;

Q_n^p – теплота згоряння, Дж·кг⁻¹;

$\Psi_{\text{пит}}$ – питома швидкість вигорання, кг·м⁻²·с⁻¹;

g – прискорення вільного падіння, м·с⁻²;

T_o – температура холодного (навколишнього) повітря;

ρ_o – густина холодного (навколишнього) повітря, кг·м⁻³;

G_1 – витрата газів через перетин струменя, віддалений від поверхні горіння на відстань y , кг·с⁻¹;

c_p – ізобарна теплоємність газу, Дж·кг⁻¹·К⁻¹;

$Q_{\text{огор}_1}$ – теплота, що поступає в огороджуючі конструкції від конвекційної колонки;

y – координата перетину колонки, що відлічується від поверхні горіння, м;

y_o – відстань від фіктивного джерела тепла до поверхні горіння, м.

Відстань від фіктивного джерела тепла до поверхні горіння обчислюється за формулою:

$$y_o = 1,5\sqrt{F_{\text{гор}}}, \quad (2.37)$$

де $F_{\text{гор}}$ – площа пожежі, м².

За допомогою формул (2.35) і (2.36) можна розрахувати витрату газу з зони **I**, що надходить у зону **II**, і його температуру. Для цього треба покласти координату y в формулах (2.35) і (2.36) рівній координаті нижньої межі пристельового шару y_k .

Площу перетину конвекційної колонки на висоті y можна розрахувати за формулою:

$$F_1(y) = \left(\frac{y + y_o}{y_o}\right)^2 F_{\text{пож}} = \left(\frac{y + y_o}{1,5}\right)^2. \quad (2.38)$$

Знаючи перетин зони **I** на будь-якій відстані від поверхні горіння (2.38), можна розрахувати об'єм зони **I**:

$$V_1(\tau) = \int_0^{y_K} F_1(y) dy = \frac{(y_K + y_0)^3 - y_0^3}{6,75}. \quad (2.39)$$

Для визначення параметрів стану газового середовища скористаємося тим, що тиск газу у всьому приміщенні практично не змінюється, тобто виконуються співвідношення:

$$p_1 = p_2 = p_3 = p_0 = \text{const}, \quad (2.40)$$

де p_1, p_2, p_3 – тиск газів у відповідних зонах, який співпадає з початковим тиском p_0 .

Ця умова є наближеною, але застосовною для реальних пожеж.

Якщо нехтувати різницею питомої газової сталої середовища різних зон, то остання формула надає низку співвідношень:

$$\rho_0 T_0 = \rho_1 T_1 = \rho_2 T_2 = \rho_3 T_3, \quad (2.41)$$

де $\rho_0, \rho_1, \rho_2, \rho_3, T_0, T_1, T_2, T_3$ – відповідно середньооб'ємні густина та температура газу у відповідних зонах.

Формула (2.41) дозволяє визначити розподіл густини газу за висотою конвекційної колонки:

$$\rho_1(y) = \frac{\rho_0 T_0}{T_1(y)}. \quad (2.42)$$

Знаючи густину, розрахуємо масу газу у конвекційній колонці:

$$M_1(\tau) = \int_0^{y_k} \rho_1(y) F_1(y) dy . \quad (2.43)$$

З урахуванням (2.38) і (2.42) рівняння (2.43) запишеться у вигляді:

$$M_1(\tau) = \frac{\rho_0 T_0}{2,25} \int_0^{y_k} \frac{(y + y_0)^2}{T_1(y)} dy . \quad (2.44)$$

Швидкість руху газу в конвекційній колонці і його витрата пов'язані співвідношенням:

$$G_1(y) = \rho_1(y) w_1(y) F_1(y) .$$

Тоді з урахуванням формули (2.42) можна оцінити середні значення швидкості руху газу $w_1(y)$ за відповідними перетинами конвекційної колонки:

$$w_1(y) = \frac{G_1(y) T_1(y)}{\rho_0 T_0 F_1(y)} . \quad (2.45)$$

Використовуючи формули (2.45) і (2.38), можна визначити час $t_1(\tau)$, за який продукти горіння проходять конвекційну колонку:

$$t_1(\tau) = \int_0^{y_k} \frac{dy}{w_1(y)} = \frac{\rho_0 T_0}{2,25} \int_0^{y_k} \frac{(y + y_0)^2}{G_1(y) T_1(y)} dy . \quad (2.46)$$

Розглянемо зону **II** (пристельовий шар нагрітих

газів). Об'єм цієї зони в момент часу τ рівний:

$$V_2(\tau) = F_{\text{ст}}(H - y_k(\tau) - \delta), \quad (2.47)$$

де $F_{\text{ст}}$ – площа стелі, м^2 ;

$y_k(\tau)$ – координата нижнього краю пристельового шару газів на момент часу τ , м ;

δ – відстань від підлоги до поверхні горіння, м .

Масу газу, укладену в зоні **II**, можна визначити за формулою:

$$M_2(\tau) = V_2(\tau)\rho_2(\tau).$$

Запишемо рівняння матеріального балансу для зони **II** стосовно першої фази початкової стадії пожежі. Зміна маси газу, що за час горіння з конвекційної колонки проник до зони **II**, за одиницю часу являє собою витрату G_k :

$$G_k(\tau) = \frac{dM_2(\tau)}{d\tau} = \frac{d(\rho_2(\tau)V_2(\tau))}{d\tau}. \quad (2.48)$$

Інтегруємо рівняння (2.48) з урахуванням співвідношення (2.47) і отримуємо середню густину газового середовища у зоні **II**:

$$\rho_2 = \frac{1}{F_{\text{ст}}(H - y_k(\tau) - \delta)} \int_0^{\tau} G_k(\tau) d\tau. \quad (2.49)$$

Виходячи зі співвідношення (2.41) і з урахуванням (2.49), можна визначити середню температуру газів у пристельовій зоні:

$$T_2(\tau) = \frac{\rho_0 T_0}{\rho_2(\tau)} = \frac{\rho_0 T_0 F_{\text{ст}} (H - y_k(\tau) - \delta)}{\int_0^{\tau} G_k(\tau) d\tau}. \quad (2.50)$$

Запишемо рівняння балансу енергії для зони **II** стосовно першої фази початкової стадії пожежі. Внутрішня (теплова) енергія зони **II** з урахуванням (2.1) дорівнює:

$$U_2 = c_v \rho_2 T_2 V_2 = \frac{c_v}{R} p_2 V_2. \quad (2.51 \text{ а})$$

Тиск у **II** зоні практично не змінюється і згідно (2.41) залишається рівним початковому значенню p_0 , тоді:

$$U_2 = \frac{c_v}{R} p_0 V_2 = \frac{1}{k-1} p_0 V_2. \quad (2.51 \text{ б})$$

Зміна внутрішньої енергії газового середовища в пристельовій зоні визначається потоком ентальпії з конвекційної колонки (**I** зони) до **II** зони; тепловим потоком від пристельового шару до огороження й роботою проштовхування, яку виконує газ пристельового шару внаслідок розширення **II** зони:

$$\frac{dU_2}{d\tau} = c_p T_k G_k - Q_{\text{огор}_2} - p_0 \frac{dV_2}{d\tau}, \quad (2.52)$$

де $Q_{\text{огор}_2}$ - тепловий потік від пристельового шару газу в огороження, кВт.

Перетворюємо рівняння енергії (2.52) із використанням рівнянь (2.51 б) і (2.35):

$$\begin{aligned}
\frac{d}{d\tau} \left(\frac{c_V}{R} p_0 V_2 \right) + p_0 \frac{dV_2}{d\tau} &= c_p T_k G_k - Q_{огор_2}, \\
p_0 \left(\frac{c_V}{R} + 1 \right) \frac{dV_2}{d\tau} &= c_p T_k G_k - Q_{огор_2}, \\
c_p \rho_0 T_0 \frac{dV_2}{d\tau} &= c_p T_k G_k - Q_{огор_2}, \\
-c_p \rho_0 T_0 F_{ст} \frac{dy_k}{d\tau} &= c_p T_k G_k - Q_{огор_2}. \quad (2.53)
\end{aligned}$$

За допомогою рівняння (2.53) можна розрахувати зміну координати межі пристельового шару з часом y_k :

$$\begin{aligned}
-\frac{dy_k}{d\tau} &= \frac{1}{\rho_0 F_{ст}} \cdot \frac{Q_{пож} - Q_{огор_1} - Q_{огор_2}}{c_p T_0} + \\
&+ \frac{0,21}{\rho_0 F_{ст}} \left(\frac{g \rho_0^2 Q_{пож} - Q_{огор_1}}{c_p T_0} \right)^{1/3} (y_k + y_0)^{5/3}. \quad (2.54)
\end{aligned}$$

Дана модель дозволяє розрахувати потоки повітря із **III** зони до конвекційної колонки та у зовнішнє середовище ($G_{п}$ та $G_{г}$). Для з'ясування $G_{п}$ та $G_{г}$ необхідно розглянути рівняння балансу газу у конвекційній колонці та у зоні холодного повітря.

Рівняння матеріального балансу газу у конвекційній колонці (зоні **I**) записується на підставі того, що загальна зміна маси газу у **I** зоні обумовлена припливом газоподібної горючої речовини від осередку пожежі (витрата Ψ), припливом повітря з вільної зони **III** (витрата $G_{п}$) і відтоком газів із колонки у пристельовий шар

(витрата G_K):

$$\frac{dM_I}{d\tau} = \Psi + G_{II} - G_K. \quad (2.55)$$

Рівняння (2.55) можна записати у вигляді:

$$G_{II} = G_K - \Psi + \frac{dM_I}{d\tau}. \quad (2.56)$$

Величину M_I підставляють із співвідношення (2.44).

Рівняння балансу газу у зоні холодного повітря (зона III) можна представити у вигляді:

$$\frac{d(\rho_3 V_3)}{d\tau} = -G_{II} - G_{II}. \quad (2.57)$$

Дане рівняння відображає ту обставину, що маса повітря у III зоні зменшується за рахунок відтоку у конвекційну колонку (витрата G_{II}) та за межі приміщення (витрата G_{II}). Skorиставшись незмінністю густини повітря у III зоні ($\rho_3 = \rho_0$) та тим, що $V_3 = y_K \cdot F_{CT} - V_1$, з (2.57), отримаємо формулу, яка дозволяє знайти витрату G_{II} :

$$G_{II} = -G_{II} - \rho_0 \frac{d(y_K F_{CT} - V_1)}{d\tau}.$$

ГЛАВА 4 ДИФЕРЕНЦІАЛЬНІ МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ ПОЖЕЖІ В ПРИМІЩЕННІ

Найбільш детальний рівень моделювання можуть забезпечити польові моделі пожежі. Ці моделі називають

диференціальними. Польові моделі базуються на використанні диференціальних рівнянь у частинних похідних, які описують просторово-часовий розподіл температур і швидкостей газового середовища в приміщенні, концентрацій компонентів газового середовища (кисню, продуктів горіння і т.п.), тиску й густини. Ці рівняння включають реологічний закон Стокса, закон теплопровідності Фур'є, закони дифузії, закони радіаційної передачі тепла і т.п. Система рівнянь, що описують зміни в часі вказаних параметрів газового середовища в кожній точці простору всередині приміщення, надзвичайно громіздка. Рішення такої системи рівнянь здійснюється за допомогою потужних ЕОМ. Результати вирішення виходять у формі полів швидкостей, температур, концентрацій продуктів горіння й кисню в будь-який момент часу протікання пожежі.

Реалізація польових моделей обмежена можливостями сучасної обчислювальної техніки, а головне – рівнем сучасних знань про такі явища, як турбулентність і радіаційно-конвекційний тепло- і масоперенос у поглинаючому і розсіюючому середовищі, яким є задимлений газ у приміщенні під час пожежі. З цієї причини розроблені до теперішнього часу польові моделі носять обмежений характер.

Розглянемо найпростішу польову модель, розроблену в 1987 р. І.Ф. Астаховою. У цій моделі приймається найпростіша гіпотеза відносно турбулентних процесів перенесення в газовому середовищі, що заповнює приміщення, і вважається за необхідним обмежитися розглядом перенесення енергії у газовому середовищі тільки шляхом конвекції й теплопровідності. Крім того, газове середовище в приміщенні розглядається як в'язка теплопровідна нестискувана рідина (стисливість

враховується в члені з архімедовою силою). Рівняння енергії, зважаючи на викладене вище, не містить члена, що описує радіаційне перенесення енергії. Передбачається, що поля всіх параметрів є двомірними (а не трьохмірними, як це маємо в більшості реальних випадків), тобто просторова постановка задачі замінюється плоскою; коефіцієнти турбулентного перенесення (турбулентна в'язкість і теплопровідність) приймаються постійними величинами для всіх точок простору всередині приміщення; розрахунок температурних полів в огороджуючих конструкціях базується на використанні диференціального рівняння Фур'є-Кирхгофа, записаного в лінійному наближенні. Як зв'язок задач про поле температур у газовому середовищі і в огороженнях використовувалися емпіричні формули, що описують залежність коефіцієнтів тепловіддачі на поверхнях огороження від температур газового середовища й поверхні огороження.

Ця модель представлена наступними рівняннями для газового середовища в приміщенні:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \frac{1}{\text{RePr}} \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial y^2} \right) - u \frac{\partial \Theta}{\partial x} - v \frac{\partial \Theta}{\partial y} + Q_1,$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) - u \frac{\partial u}{\partial x} - v \frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial p}{\partial x},$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{1}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) - u \frac{\partial v}{\partial x} - v \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial p'}{\partial y} - \frac{\text{Gr}}{\text{Re}^2} \Theta,$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0,$$

де **Gr** – число Грасгофа;
Pr – число Прандтля;
Re – число Рейнольдса;

$$u = \frac{w_x}{v_1}, \quad v = \frac{w_y}{v_1} - \text{безрозмірні складові швидкості};$$

$$x = \frac{\bar{x}}{L}, \quad y = \frac{\bar{y}}{L} - \text{безрозмірні координати};$$

$$t = \frac{L t}{v_1} - \text{безрозмірний час};$$

$$v_1 = \sqrt{gH} - \text{характерна швидкість};$$

g – прискорення вільного падіння;

H – висота приміщення;

L – розмір приміщення вздовж осі **x**;

v – коефіцієнт ефективної (турбулентної) в'язкості;

$$p' = \frac{P}{\Delta p} - \text{безрозмірний тиск};$$

Δp – перепад тиску;

Q₁ – потужність джерела горіння в безрозмірному вигляді;

Θ – безрозмірний перепад температур.

У цій моделі не розглядається задимлення і склад середовища в приміщенні. Тому математична модель не містить рівнянь дифузії. Для чисельного рішення за допомогою ЕОМ математичної моделі пропонується використати один з методів дробових кроків – метод Писмена-Рекфорда.

У моделі І.Ф. Астахової приймається, що значення коефіцієнтів турбулентної в'язкості і теплопровідності є постійні величини, що не залежать ні від координат, ні від часу. При цьому доречно вказати, що заздалегідь не відомо,

які конкретні числові значення цих коефіцієнтів треба брати. З загальних міркувань і якісних оцінок відомо, що турбулентні коефіцієнти перенесення в тисячі і десятки тисяч разів більше своїх “ламінарих” (молекулярних) аналогів. Підібрати “прийнятні” значення цих коефіцієнтів можна лише шляхом порівняння даних розрахунку з даними фізичного експерименту. Є підстави передбачати, що числові значення цих коефіцієнтів, крім всього іншого, можуть залежати від геометричних розмірів пожежі (масштабний чинник). Ця обставина і двовірність розглянутої польової моделі обмежують сферу її практичного використання.

Рекомендована література: 6, 8, 9, 10, 19, 20, 28, 29.

Питання для самоперевірки:

1. Поняття про моделювання процесів теплообміну на пожежі. Моделювання як основний метод дослідження динаміки розвитку пожеж.

2. Математичні моделі пожежі (інтегральна, зонна, диференціальна): основні положення й відмінності.

3. Інтегральна модель пожежі у приміщенні. Система рівнянь пожежі у приміщенні. Визначення середніх параметрів газового середовища у приміщенні.

4. Поняття зонної моделі пожежі (трьохзонна модель).

5. Поширення пожежі в умовах гасіння. Практичне використання геометричного моделювання при дослідженні поширення пожежі в умовах гасіння.

РОЗДІЛ 3. ГАСІННЯ ТА ЗАПОБІГАННЯ ВИНИКНЕННЮ ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНИХ СУМІШЕЙ

ГЛАВА 1. ТЕПЛОВА ТЕОРІЯ ПРИПИНЕННЯ ГОРІННЯ

Вивчення основних закономірностей виникнення і розвитку процесів горіння необхідне для надійного запобігання горінню, обмеження інтенсивності його розвитку, а якщо воно виникло – для припинення найбільш простим і ефективним способом. Тому особливої уваги з цих позицій заслуговують граничні явища при горінні, тобто ті умови і параметри, за межами яких процеси горіння виникнути або існувати не можуть.

Загасити пожежу, з фізичної точки зору, означає припинити процес горіння у всіх його видах, тобто створити в зоні горіння умови, що виключають можливість продовження процесу горіння в будь-якій формі. Таких умов багато: передусім це концентраційні межі поширення полум'я, температурні межі поширення полум'я, межі за тиском і критичні значення енергії підпалення, граничні швидкості поширення процесів горіння, граничні значення температури зони горіння. Нижче граничних значень цих параметрів процеси горіння існувати не можуть. В одному випадку, якщо горіння існувало, – воно припиниться, в іншому – воно просто не виникне.

Великий інтерес з погляду динаміки розвитку пожежі представляють межі за швидкістю поширення процесів горіння і температурою горіння. Верхніх граничних значень швидкості поширення полум'я по газоповітряних сумішах майже не існує. У залежності від газодинамічного

режиму горіння, швидкість може змінюватися від $2 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ для ламінарного полум'я до $100 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ для турбулентного і досягати $2\text{--}3 \text{ км}\cdot\text{с}^{-1}$ за детонаційного режиму горіння. Нижнє значення швидкості поширення полум'я по газоповітряних сумішах обмежено величиною порядку $0,02\div 0,04 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$, а найменша температура горіння – температура погасання – близько 1000°C .

Найбільш широко визнаною теорією припинення горіння є теплова теорія погасання, розроблена Д.А. Франк-Каменецьким і Я.Б. Зельдовичем.

§ 1 Фізико-хімічні основи припинення горіння

Згідно з тепловою теорією погасання, задача припинення горіння зводиться до зниження температури в зоні хімічної реакції до температури погасання шляхом порушення теплової рівноваги в зоні горіння.

Порушення теплової рівноваги в зоні горіння можна здійснити або зниженням інтенсивності тепловиділення в зоні реакції нижче граничного значення, за якого неможливе самовільне поширення горіння, або підвищенням інтенсивності тепловідведення, або одночасним зниженням інтенсивності тепловиділення і підвищенням інтенсивності тепловідведення, доки температура в зоні реакції не знизиться до температури погасання. За більш низьких температур самовільне поширення горіння стає неможливим, і горіння припиняється.

Аналітично інтенсивність процесу тепловиділення у фронті полум'я, в залежності від виду горючої речовини, її концентрації і температури полум'я, виражається рівнянням:

$$q(+)=QV_{\text{гс}}\Phi_{\text{гр}}^n\Phi_{\text{ок}}^m k_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT_{\text{гор}}}\right). \quad (3.1)$$

За температур вищих, ніж температура самоспалахування, поступово відбувається зниження концентрації реагентів, внаслідок їх вигорання. За рахунок цього швидкість хімічної реакції, а отже, й інтенсивність тепловиділення за температур, близьких до температури зони реакції, прагнуть не до нескінченності, як впливає з рівняння, а асимптотично наближаються до деякого максимального значення. Тому функція $q(+)=f(T)$ має точку перегину, рис. 3.1.

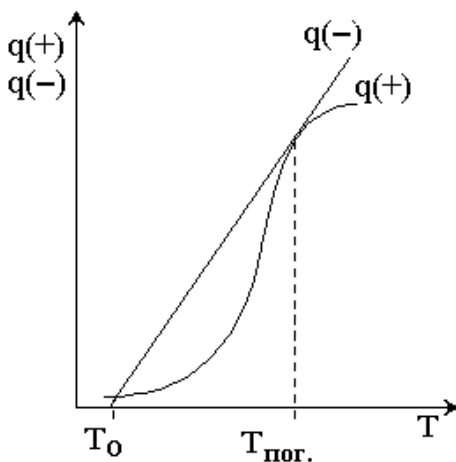


Рис. 3.1 – Графічне відображення критичних умов припинення горіння

Інтенсивність сумарного процесу тепловідведення від фронту полум'я буде визначатися променистою теплопередачею та передачею тепла конвекцією й описується рівнянням:

$$q(-) = \alpha S_{\text{ТВ}} (T_{\text{гор}} - T_0) + \sigma \varepsilon S_{\text{ТВ}} (T_{\text{гор}}^4 - T_0^4). \quad (3.2)$$

За зовнішнього впливу на зону горіння можливо змінити співвідношення між інтенсивністю тепловиділення і тепловідведення так, що система перейде в положення, коли криві будуть мати дві загальні точки: точку дотику в області відносно високих температур і точку перетину в області низьких температур.

Точка дотику відповідає критичним умовам погасання за температури $T_{\text{пог}}$. Аналізуючи стан системи в точці дотику методом малих збурювань, переконуємося, що система знаходиться в нестійкій рівновазі, і незначне зниження температури на величину ΔT приводить до порушення теплового балансу й переходу системи в точку стійкої рівноваги в області низьких температур, тобто в області нескінченно повільного безполум'яного окислення.

Математичне відображення критичних умов припинення горіння:

$$q(+) = q(-);$$

$$\left. \frac{dq(+)}{dT} \right|_{T_{\text{пог}}} = \left. \frac{dq(-)}{dT} \right|_{T_{\text{пог}}}; \quad \left. \frac{d^2q(+)}{dT^2} \right|_{T_{\text{пог}}} < 0. \quad (3.3)$$

Температура погасання вище, ніж температура самоспалахування. Це явище називається в теорії горіння *гістерезисом температурної кривої погасання полум'я*. Відмінність між $T_{\text{сс}}$ і $T_{\text{пог}}$ пояснюється тим, що інтенсивність тепловідведення пропорційна градієнту температур, а отже, у разі зниження температури від $T_{\text{гор}}$ рівність інтенсивностей тепловиділення й тепловіддачі буде досягатися за більш високого значення $q(+)$, а отже, за

більш високої температури, оскільки $q(+)\sim \exp(-E_{\text{акт}}/RT_{\text{гор}})$, в порівнянні з $q(+)$, за якого досягається рівність тепловідведення і тепловиділення при виникненні горіння.

Механізм припинення горіння шляхом зміни теплового балансу в зоні горіння, що приводить до зниження температури в цій зоні до температури погасання, можна представити у вигляді схеми:

Припинення горіння

зниження $q(+)$		підвищення $q(-)$		
зміна концентрації реагентів у зоні реакції	хімічне гальмування реакції	зниження температури і навколо зони горіння	збільшення площі тепловіддачі	підвищення коефіцієнта в теплопередачі
<ul style="list-style-type: none"> розведення системи одним із компонентів чи припинення доступу іншого компонента введення інертних речовин зниження тиску 	<ul style="list-style-type: none"> введення в зону реакції хімічно активних інгібіторів 	<ul style="list-style-type: none"> введення в зону реакції речовин із високою теплоємністю та теплою фазових переходів 	<ul style="list-style-type: none"> введення в зону горіння поверхонь, які забирають на себе тепло 	<ul style="list-style-type: none"> збільшення випромінювальної здатності збільшення потужності конвекційних потоків

Оскільки зниження температури в зоні горіння можна досягти різними шляхами (зменшенням тепловиділення, збільшенням тепловіддачі або одночасним зменшенням тепловиділення й збільшенням тепловіддачі), то температура погасання не є чітко постійною величиною, а залежить від законів зміни інтенсивності тепловиділення й тепловіддачі, тобто від співвідношення, вигляду і

взаємного розташування кривих $q(+)$ і $q(-)$.

Аналітичний розрахунок чисельного значення температури погасання для різних режимів горіння пов'язаний з певними труднощами обчислення параметрів процесів горіння в горючих системах на межі, і тому носить орієнтовний характер. Для розрахунку чисельних значень температур погасання досліджують залежність швидкості поширення полум'я від кількості тепла, що відводиться від фронту полум'я.

Рекомендована література: 1, 2, 3, 4, 6, 12, 14, 23, 25.

§ 2 Межа кінетичного горіння

§ 2.1 Загальні положення

У виразах для швидкості поширення полум'я не містяться граничні умови, що є наслідком самої постановки задачі про розрахунок швидкості поширення. Визначаючи закономірності стаціонарного горіння, процес поширення розглядався як адіабатичний (тепловіддача від стаціонарного полум'я у вихідну горючу суміш не пов'язана з тепловими втратами); при цьому теплові втрати від зони полум'я вважалися нехтовно малими. Теорія дефлаграційного горіння не накладає яких-небудь обмежень на можливість зменшення швидкості u_n . Здавалося б, вона може зменшуватися до нуля, а величина температури в зоні горіння – до температури навколишнього середовища. Однак досвід показує, що величина u_n не може ставати меншою за деяке визначене критичне значення.

Згоряння стає неадіабатичним під впливом відведення тепла у стінки посудини, в якій поширюється полум'я, за рахунок теплопровідності і в нескінченній

простір випромінюванням. Інших можливих теплових утрат із зони горіння не існує. Обидва процеси завжди мають місце, однак тільки за певних умов їхня роль стає істотною для ходу поширення полум'я.

Тепловіддача у стінки в першу чергу залежить від характерного розміру апаратури, в якій відбувається горіння газу. При цьому необхідно відзначити, що тепловіддача із зони полум'я на стінки труби, діаметр якої помітно перевищує певний критичний діаметр, мала і має істотне значення лише поблизу стінки, а ніяк не в центральних частинах полум'я, через край невелику товщину фронту полум'я.

Очевидно, що інтенсивність тепловідведення випромінюванням не залежить від апаратурних умов (від розмірів і форми реактора), тому інша причина наявності граничних умов існування горіння визначається специфікою самого процесу горіння. Саме тепловіддача випромінюванням обумовлює концентраційні межі поширення полум'я. Поширення гарячого полум'я в сумішах горючої речовини й окислювача можливе тільки в обмеженому діапазоні їхніх концентрацій. При спробі підпалити суміші, склад яких виходить за ці межі, стаціонарне полум'я не утворюється, і реакція, викликана нагріванням у локальній зоні, загасає на деякій відстані. В міру зниження вмісту одного з компонентів горючої суміші зменшується швидкість хімічної реакції і тепловий ефект взаємодії, отже, зменшується температура горіння, а з нею і нормальна швидкість поширення полум'я. Для виключно ланцюгового самоспалахування наявність таких меж обумовлюється тиском.

Однак, насамперед питання про граничні умови поширення повинно бути розглянуте з погляду чисто теплових підстав, тобто з погляду умов теплового запалювання

газових сумішей. Справді, поки не буде створено джерело запалювання потрібного розміру і відповідної температури, тобто поки не буде створено певне початкове температурне поле, процесу поширення полум'я (запалювання) бути не може. Це значить, що не будь-яке температурне поле і не будь-яке значення температури може розглядатися як такі, що відповідають дійсності, а тільки така температура полум'я, яка більша за певне критичне значення.

Відносна інтенсивність тепловідведення за обома механізмами зростає зі зменшенням швидкості поширення горіння, тому що при цьому зростає тривалість процесу тепловіддачі від кожного елемента нагрітого газу. У такий спосіб виникає механізм зворотного зв'язку. За певної критичної інтенсивності теплових утрат тепловий режим горіння перестає бути стаціонарним. Зона реакції прогресивно прохолоджується, реакція сповільнюється, відповідно зменшується швидкість тепловиділення, зона підготовчих процесів не одержує достатньо енергії для нагрівання вихідного горючого середовища, полум'я загасає. При цьому на межі швидкість поширення не обертається на нуль, а зберігає цілком вимірне значення.

Враховуючи вплив теплових утрат на температуру в зоні реакції і звідси – на швидкість поширення полум'я і зворотний вплив зміни швидкості поширення полум'я на величину теплових утрат, можна знайти межу поширення полум'я.

§ 2.2 Гасіння у вузьких каналах

Тепловтрати із зони полум'я приводять до зниження максимальної температури полум'я, в порівнянні з адіабатичною температурою горіння. Тепло, що втрачається неадіабатичним полум'ям, відводиться головним чином не

безпосередньо із зони реакції, а від прилеглих до неї шарів – зони підігріву й області продуктів горіння (див. рис. 3.2). При цьому температура продуктів згоряння виявляється меншою за температуру зони реакції. У результаті виникає температурний градієнт, спрямований у бік продуктів згоряння, після чого зона реакції починає охолоджуватися шляхом теплопровідності. Охолодження приводить до зниження температури за віддалення від зони реакції й появи поздовжнього потоку тепла. Віддача тепла із зони реакції до продуктів горіння залежить від швидкості їхнього охолодження. Аналогічна додаткова тепловіддача із зони реакції відбувається й у результаті охолодження підготовчої зони, тобто нагрітої, але ще не прореагувалої вихідної горючої суміші.

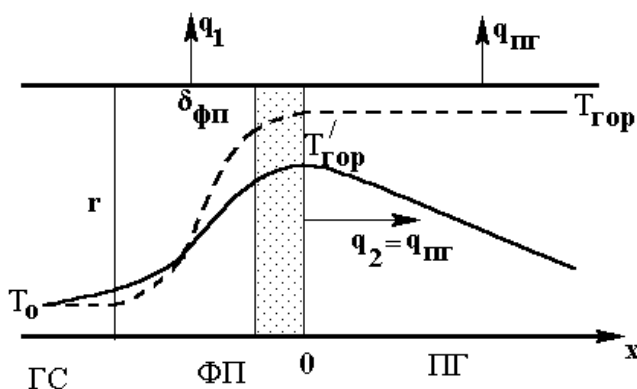


Рис. 3.2 – Розподіл температури у фронті полум'я з урахуванням тепловтрат

Отже, теплові втрати, що впливають на величину температури в зоні горіння, зводяться:

- до втрат тепла в зоні підігрівання від T_0 до $T_{гор}$.
- до втрат тепла в зоні горіння тепловіддачею продуктам

горіння, що остигають.

Дамо оцінку тепловим потокам від зони підігріву у стінки посудини, із якими вона стикається, – q_1 і в об'єм, заповнений продуктами згоряння, – q_2 .

Тепловий потік від фронту полум'я у стінки посудини радіусом r , віднесений до одиниці поверхні фронту полум'я:

$$\begin{aligned}
 q_1 &= \frac{\alpha S_{\text{ТВ}}(T'_{\text{гор}} - T_0)}{\pi r^2} = \\
 &= \frac{\alpha 2\pi r \delta_{\text{фп}}(T'_{\text{гор}} - T_0)}{\pi r^2} = \frac{2\alpha a_t}{r u'_H}(T'_{\text{гор}} - T_0).
 \end{aligned}
 \tag{3.4}$$

Тепловий потік із зони горіння у продукти горіння обумовлений теплопровідністю за рахунок виникнення перепаду температур:

$$q_2 = -\lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_{T=T'_{\text{гор}}}.$$

В свою чергу продукти горіння остигають також за рахунок передачі тепла у стінки посудини:

$$\begin{aligned}
 q_{\text{пр}} &= \int_0^{\infty} \frac{\alpha(T - T_0)}{\pi r^2} dS_{\text{ТВ}} = \\
 &= \int_0^{\infty} \frac{\alpha 2\pi r(T - T_0)}{\pi r^2} dx = \int_0^{\infty} \frac{2\alpha}{r}(T - T_0) dx.
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

З огляду на те, що розподіл температур підкоряється

закону Міхельсона:

$$T - T_0 = (T'_{гор} - T_0) \exp\left(-\frac{u'_H}{a_t} x\right),$$

рівняння (3.5) можна записати у вигляді:

$$q_{нг} = \int_0^{\infty} \frac{2\alpha}{r} (T'_{гор} - T_0) \exp\left(-\frac{u'_H}{a_t} x\right) dx.$$

Отже тепловий потік q_2 визначається швидкістю охолодження продуктів горіння:

$$q_2 = q_{нг}.$$

За умови $x \rightarrow \infty$ $e^{-x} \rightarrow 0$, $x = 0$ $e^0 = 1$, тоді *потік тепла у продукти горіння* дорівнює:

$$q_2 = \frac{2\alpha a_t}{r u'_H} (T'_{гор} - T_0). \quad (3.6)$$

Цікаво, що два фізично різних процеси чинять практично однаковий вплив на температуру в зоні горіння.

Енергетичний баланс, що під час відсутності тепловтрат записувався як

$$\rho u_H \Phi_i Q = \rho u_H c_p (T_{гор} - T_0), \quad (3.7)$$

з урахуванням тепловтрат виражається співвідношенням:

$$\begin{aligned} \rho u'_H Q \phi_i &= \rho u'_H c_p (T'_{гор} - T_o) + q_1 + q_2 = \\ &= \rho u'_H c_p (T'_{гор} - T_o) + \frac{4\alpha a_t}{r u'_H} (T'_{гор} - T_o) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Підставимо у формулу (3.8) замість $\phi_i Q$ значення $c_p (T_{гор} - T_o)$ на підставі рівняння (3.7):

$$\rho u'_H c_p (T_{гор} - T_o) = (T'_{гор} - T_o) \left(\rho u'_H c_p + \frac{4\alpha a_t}{r u'_H} \right). \quad (3.9)$$

З цього рівняння виразимо температуру горіння:

$$(T_{гор} - T'_{гор}) = \frac{4\alpha a_t}{r (u'_H)^2 \rho c_p} (T_{гор} - T_o).$$

Позначимо вираз $\frac{4\alpha a_t}{r \rho c_p} (T_{гор} - T_o)$ через b , величину,

що визначає умови тепловтрат. Тоді

$$T_{гор} - T'_{гор} = \frac{b}{(u'_H)^2}, \quad (3.10)$$

$$T'_{гор} = T_{гор} - \frac{b}{(u'_H)^2}.$$

Таким чином, врахування тепловтрат приводить до того, що температура горіння залежить від швидкості полум'я:

чим менше швидкість поширення зони горіння, тим більше тривалість процесу тепловіддачі від кожного елементу нагрітого газу в стінки труби і, отже, нижче $T'_{гор}$.

І навпаки, чим нижча температура в зоні горіння, тим повільніше буде рухатися фронт полум'я:

$$u'_н = \sqrt{\frac{b}{T_{гор} - T'_{гор}}}. \quad (3.11)$$

Як відомо, специфічною особливістю реакцій горіння є наявність критичних значень температур, за яких швидкість хімічної реакції досить висока (саме велика швидкість перетворення відрізняє звичайне окислювання від горіння). Тому нормальна швидкість горіння не може бути меншою за визначене критичне значення $u_{н,кр}$.

З іншого боку, із рівняння для нормальної швидкості поширення полум'я:

$$u'_н = \frac{\sqrt{2Q\lambda\omega_{xp}RT_{гор}^2/E_{акт}}}{c_p\rho(T_{гор} - T_o)}$$

з урахуванням залежності швидкості реакції від температури ($\omega_{xp} \sim \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT_{гор}}\right)$) впливає, що між швидкістю поширення горіння й температурою горіння існує зв'язок:

$$u'_н \sim (\omega'_{xp})^{1/2} \sim \exp\left(-\frac{E_{акт}}{2RT'_{гор}}\right). \quad (3.12)$$

Використовуючи перетворення Франк-Каменецького на підставі розкладання $\frac{1}{T'} = \frac{1}{T} + \frac{(T - T')}{T^2}$, за близьких значень $T_{гор}$ і $T'_{гор}$ функцію $\exp\left(-\frac{E_{акт}}{2R} \cdot \frac{1}{T'_{гор}}\right)$ можна замінити:

$$\exp\left(-\frac{E_{акт}}{2R} \cdot \frac{1}{T'_{гор}}\right) = \exp\left(-\frac{E_{акт}}{2RT_{гор}}\right) \exp\left(-\frac{E_{акт}}{2R} \cdot \frac{(T_{гор} - T'_{гор})}{T_{гор}^2}\right).$$

Тоді співвідношення (3.12) можна представити у вигляді:

$$\begin{aligned} u'_н &= \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{E_{акт}}{2RT_{гор}}\right) \exp\left(-\frac{E_{акт}}{2R} \cdot \frac{(T_{гор} - T'_{гор})}{T_{гор}^2}\right) = \\ &= u_н \exp\left(-\frac{E_{акт}}{2RT_{гор}^2} (T_{гор} - T'_{гор})\right). \end{aligned} \quad (3.13 \text{ а})$$

Таким чином, ми одержали два співвідношення між швидкістю горіння й температурою горіння, але їхній фізичний зміст різний. Рівняння (3.10) описує *зростання теплових втрат за умови уповільнення горіння*, а рівняння (3.13 а) – *вплив цих втрат на швидкість поширення полум'я*. За визначеної критичної інтенсивності теплових втрат режим горіння перестає бути стійким. Для того щоб визначити критичні параметри горіння (найменші значення $u'_н$ і $T'_{гор}$), необхідно визначити критичні умови тепловтрат.

Залежність (3.13 а) має постійний вигляд для даної суміші:

$$\frac{u'_H}{u_H} = \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{2RT_{\text{гор}}^2}(T_{\text{гор}} - T'_{\text{гор}})\right), \quad (3.13 \text{ б})$$

а (3.11) – залежить від параметра **b**.

Зобразимо графічно залежності (3.11) і (3.13 б) у координатах $\frac{u'_H}{u_H} - (T_{\text{гор}} - T'_{\text{гор}})$ (див. рис. 3.3).

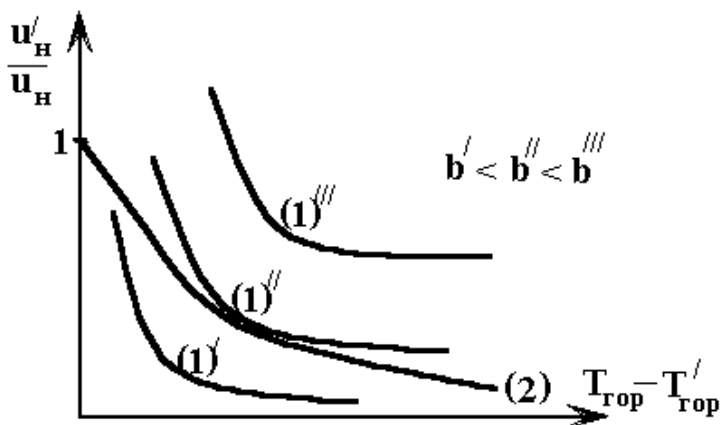


Рис. 3.3 – Графічне рішення системи рівнянь (3.11) і (3.13 б):
 (1) – графік функції (3.11) за різних умов тепловтрат;
 (2) – графік функції (3.13)

У разі великих значень **b** (великої тепловіддачі) залежність (3.11) лежить вище; при цьому функції (3.11) і (3.13 б) не мають точки дотику, що відповідає умові неможливості поширення полум'я. Критичній умові поширення полум'я (межі існування горіння) відповідає деяке критичне значення параметра **b**, за якого криві стикаються. Для того щоб знайти це значення, необхідно

порівняти перші похідні рівнянь (3.11) і (3.13 б) і виразити **b**.

Диференціюємо рівняння (3.11) і (3.13 б) по температурі:

$$\frac{du'_H}{dT} = \frac{d}{dT} \sqrt{\frac{b}{T_{\text{гор}} - T'_{\text{гор}}}} = \frac{\sqrt{b}}{2} \frac{1}{(T_{\text{гор}} - T'_{\text{гор}})^{3/2}},$$

$$\begin{aligned} \frac{du'_H}{dT} &= \frac{d}{dT} u_H \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{2RT_{\text{гор}}^2} (T_{\text{гор}} - T'_{\text{гор}})\right) = \\ &= u_H \frac{E_{\text{акт}}}{2RT_{\text{гор}}^2} \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{2RT_{\text{гор}}^2} (T_{\text{гор}} - T'_{\text{гор}})\right). \end{aligned}$$

Порівняємо рівняння (3.11) і (3.13 б) та їх перші похідні в критичній точці $T'_{\text{гор,кр}}$:

$$\sqrt{\frac{b_{\text{кр}}}{T_{\text{гор}} - T'_{\text{гор,кр}}}} = u_H \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{2RT_{\text{гор}}^2} (T_{\text{гор}} - T'_{\text{гор,кр}})\right),$$

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{b_{\text{кр}}}}{2} \frac{1}{(T_{\text{гор}} - T'_{\text{гор,кр}})^{3/2}} &= \\ &= u_H \frac{E_{\text{акт}}}{2RT_{\text{гор}}^2} \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{2RT_{\text{гор}}^2} (T_{\text{гор}} - T'_{\text{гор,кр}})\right). \end{aligned}$$

Вирішимо цю систему рівнянь:

$$\frac{1}{2\left(T_{\text{гор}} - T'_{\text{горкр}}\right)} = \frac{E_{\text{акт}}}{2RT_{\text{гор}}^2},$$

$$T_{\text{гор}} - T'_{\text{горкр}} = \frac{RT_{\text{гор}}^2}{E_{\text{акт}}}. \quad (3.14 \text{ а})$$

Отже, *температура погасання* для кінетичного горіння:

$$T_{\text{пог}} \equiv T'_{\text{горкр}} = T_{\text{гор}} - \frac{RT_{\text{гор}}^2}{E_{\text{акт}}}. \quad (3.14 \text{ б})$$

Виразимо критичне значення **b** із рівняння (3.10) з урахуванням (3.14 а):

$$b_{\text{кр}} = \left(u'_{\text{нкр}}\right)^2 \left(T_{\text{гор}} - T'_{\text{горкр}}\right) = \left(u'_{\text{нкр}}\right)^2 \frac{RT_{\text{гор}}^2}{E_{\text{акт}}}.$$

Критичному значенню **b** відповідає критичне значення швидкості поширення полум'я. Виходячи з рівнянь (3.13 а) і (3.14 а), *найменша швидкість поширення кінетичного горіння*:

$$u'_{\text{нкр}} = \frac{u_{\text{н}}}{\sqrt{e}}. \quad (3.15)$$

За умови більш інтенсивної тепловіддачі стаціонарне

горіння припиняється. Це критичні умови погасання для суміші заданого складу тільки за рахунок тепловтрат теплопровідністю.

Через те, що параметр $\mathbf{b} = \frac{4\alpha a t}{r c_p} (T_{гор} - T_o)$ зворотно

пропорційний квадрату радіуса трубки (коефіцієнт тепловіддачі $\alpha \sim 1/r$), зменшення діаметра трубки призводить до збільшення відносної частки тепловтрат, а отже, існує *критичний діаметр*, за якого поширення полум'я в каналі виявляється неможливим.

Явище критичного діаметра було відкрито Деві ще в 1816 році і лягло в основу конструкції безпечного шахтарського ліхтаря. У ньому мідна сітка з дрібними отворами попереджає можливість поширення полум'я з внутрішнього простору лампи до атмосфери шахти, у якій може міститися вибухонебезпечна кількість метану.

Інтенсивність тепловідведення із зони реакції у стінки каналу теплопровідністю можна визначити за допомогою виразу:

$$q_{гп} = \frac{\alpha S (T'_{гор} - T_o)}{V}.$$

Для циліндричного каналу довжиною \mathbf{h} і діаметром \mathbf{d} :

$$\frac{S}{V} = \frac{h\pi d}{h \frac{\pi d^2}{4}} = \frac{4}{d}.$$

За умови ламінарності потоку горючого газу у вузьких каналах $\alpha = 8\lambda/d$. Тоді

$$q_{\text{гп}} = \frac{32\lambda(T'_{\text{гор}} - T_0)}{d^2}.$$

Підставляючи даний вираз у рівняння енергетичного балансу процесу горіння

$$\rho u'_{\text{н}} c_p (T_{\text{гор}} - T_0) = \rho u'_{\text{н}} c_p (T'_{\text{гор}} - T_0) + \frac{32\lambda(T'_{\text{гор}} - T_0)}{d^2},$$

знаходимо, що на межі гасіння критична швидкість поширення горіння дорівнює:

$$u'_{\text{нкр}} = \frac{1}{d_{\text{кр}}} 6,2 a_t (T_{\text{гор}} - T_0)^{3,4} \sqrt{\frac{E_{\text{акт}}}{RT_{\text{гор}}}}.$$

Критичний діаметр залежить від властивостей вибухової суміші:

$$d_{\text{кр}} = \frac{Pe_{\text{кр}} R T \lambda_{\text{сум}}}{c_p u_{\text{н}} P_{\text{сум}}} = \frac{\text{const}}{u_{\text{н}} P_{\text{сум}}}, \quad (3.16)$$

де $Pe_{\text{кр}}$ – критичне значення критерію Пекле ($Pe = \frac{u_{\text{н}}}{a_t}$).

Таким чином, межа гасіння визначається трьома факторами: нормальною швидкістю полум'я, що залежить від властивостей горючої системи, діаметром каналів вогнеперешкоджувачів і тиском, що впливає на температуропровідність. Підвищення тиску приводить до зменшення критичного діаметра або критичної швидкості полум'я. Для кисневих сумішей вуглеводнів чисельне

значення $d_{кр}$ зменшується в десятки разів.

Хоча гасіння має теплову природу й обумовлено тепловіддачею від газу до твердої стінки, межі гасіння не залежать від теплопровідності й теплоємності матеріалу стінок каналів. Газ, що згоряє у вогнеперешкоджувачі, охолоджується, практично не нагріваючи при цьому стінки каналу. Хоча тепло відводиться до стінки, істотна частина тепловіддачі відбувається не в ній, а в газі. Значне нагрівання стінок можливе тільки за умови тривалого витікання розжарених продуктів згорання або за виникнення стаціонарного полум'я біля крайки вогнеперешкоджувача.

§ 2.3 Межа існування сферичного полум'я

Розгляд тепловіддачі полум'я теплопровідністю стінкам посудини призвів до висновку, що найменша припустима швидкість полум'я (швидкість на межі поширення) зворотно пропорційна діаметру (розміру) посудини (див. (3.16)). Можна було б сподіватися, що необмежене збільшення діаметра посудини призведе до отримання швидкості полум'я, рівної нулю. Проте відомо, що в дійсності на межі існування горіння швидкість полум'я є відмінною від нуля: експеримент показує, що збільшення діаметра більше 5 см практично не розширює концентраційні межі, не знижує швидкості полум'я. Однак, при цьому не враховувалося теплове випромінювання газоподібних продуктів горіння, яке є значним за високих температур. Якщо труба, в якій поширюється фронт полум'я, є не дуже вузькою, то теплові втрати, обумовлені теплопровідністю у стінки труби, порівняні з утратами тепла на випромінювання.

Збільшення розмірів посудини практично не зменшує

кількості тепла, що віддається з одиниці площі фронту полум'я теплопровідністю, і в цьому випадку ми маємо справу з тонким випромінюючим шаром, товщина якого залежить насамперед від швидкості поширення полум'я, а не від розмірів посудини. Отже, для сферичного полум'я (горіння в нескінченному просторі без теплових утрат теплопровідністю) критичний режим горіння обумовлений тепловими втратами за рахунок теплопередачі випромінюванням. Спектроскопічні дослідження полум'я показали, що випромінювання хемілюмінесценцією (специфічне випромінювання, викликане протіканням хімічної реакції, коли хімічна енергія реакційноздатного середовища безпосередньо перетворюється на енергію випромінювання) є настільки малим, що в розрахунках теплових утрат ним можна зневажати.

Теплові втрати на випромінювання визначаються концентрацією речовин, здатних до випромінювання. Врахування випромінювання приводить до поняття про концентраційні межі поширення полум'я. Можна припустити, що положення концентраційних меж у досить широких трубах (там, де досягнута незалежність від діаметра) визначається саме тепловим випромінюванням газоподібних продуктів горіння.

На відміну від твердих і рідких тіл, випромінювання газів має об'ємний характер, тому його випромінювальна й поглинальна здатності залежать від густини й товщини газового шару, а також від умісту різних компонентів газу (їх парціального тиску p_i). Найбільшу випромінювальну здатність мають трьохатомні гази CO_2 і H_2O ; одно- і двоатомні гази (N_2 , H_2 , O_2 , CO) практично є прозорими і їх випромінювання є незначним. Відомо, що із збільшенням температури газів їх поглинальна здатність зменшується через зменшення густини, а енергія

випромінювання підвищується, отже за температур, близьких до температури горіння, зменшення тепловипромінювання внаслідок самопоглинання газів є незначним.

Теплове випромінювання газів CO_2 і H_2O докладно досліджено в роботах Хоттеля і Мангельсдорфа, в яких показано, що інтенсивність випромінювання цих газів суттєво відхиляється від закону Стефана-Больцмана (пропорційність четвертому ступеню температури). Крім того, за малої товщини випромінюючого шару випромінювання CO_2 переважає над випромінюванням H_2O , отже, можна вважати, що найбільший “внесок” в тепловтрати від фронту полум’я робить процес випромінювання саме CO_2 .

Згідно діаграм Хоттеля, за найменшої товщини випромінюючого шару ($l \cdot p_{\text{CO}_2} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{кПа}$) інтенсивність випромінювання CO_2 можна описати формулою:

$$I = 2,02 \cdot 10^{-4} l p_{\text{CO}_2} T^{2,5}, \quad (3.17)$$

де I – інтенсивність випромінювання, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2}$;

l – ефективна довжина променя, м (товщина шару поглинаючого середовища, на якому відбувається падіння інтенсивності випромінювання в e разів);

p_{CO_2} – парціальний тиск CO_2 у випромінюючому шарі, кПа;

T – абсолютна температура випромінюючого шару, К.

Для плоскопаралельного шару продуктів горіння ефективна довжина променя l визначається із співвідношення:

$$l = 3,6 \frac{V}{S} = 1,8\delta, \quad (3.18)$$

де V – об'єм газового тіла;
 S – поверхня випромінювання;

δ – товщина випромінюючого шару.

При розгляді горіння окису вуглецю CO в суміші з повітрям із термохімічних даних можна знайти теоретичну температуру горіння і склад продуктів реакції, а також швидкість полум'я за відсутності теплових утрат, залежно від вмісту окису вуглецю. Згідно (3.14) і (3.15) на межі існування кінетичного горіння температура горіння знижується в порівнянні з теоретичною на величину $RT_{гор}^2/E_{акт}$, а швидкість полум'я падає в \sqrt{e} разів.

Знаючи температуру погасання $T_{пог}$ і склад продуктів горіння, можна знайти їх тепловипромінювання і ту критичну швидкість полум'я, за якої тепловипромінювання викличе спад температури горіння на характеристичну величину $RT_{гор}^2/E_{акт}$. На концентраційній межі $u_H = u_{Hкр} \sqrt{e}$.

Розглянемо плоский шар продуктів горіння товщиною δ , рівнобіжний фронту полум'я. Врахуємо, що розглянутий шар випромінює в напрямку обох своїх поверхонь, тоді з урахуванням (3.17) і (3.18) кількість тепла, що віддається шаром в одиницю часу (інтенсивність тепловтрат), складе:

$$q_{ТВТ} = 2I = 7,3 \cdot 10^{-4} \varphi_{CO_2} \delta T^{2,5}, \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}, \quad (3.19)$$

де φ_{CO_2} – об'ємна концентрація CO_2 у відсотках, яка

пов'язана з парціальним тиском співвідношенням:

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{101,3 \varphi_{\text{CO}_2}}{100}, \text{ кПа.}$$

Изобарна молярна теплоємність продуктів горіння встановлюється при розрахунку температури горіння і становить $c_{\mu p} = 37,68 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Об'єм, займаний кіломолем продуктів горіння за температури T за сталого тиску, дорівнює:

$$V_{\mu} = \frac{22,4}{273} T, \text{ м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1}.$$

Изобарна теплоємність одиниці об'єму дорівнює:

$$c_p = \frac{c_{\mu p}}{V_{\mu}} = \frac{459}{T}, \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}. \quad (3.20)$$

У прийнятому для екстраполяції припущенні щодо малості самопоглинання й лінійності залежності I від параметра $l \cdot p_{\text{CO}_2}$ з урахуванням (3.19) і (3.20) одержимо швидкість охолодження продуктів горіння в одиниці об'єму фронту полум'я:

$$-\frac{dT}{d\tau} = \frac{q_{\text{ТВГ}}}{c_p \delta} = 1,6 \cdot 10^{-9} \varphi_{\text{CO}_2} T^{3,5}, \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Знайдемо градієнт температури, що утворюється за фронтом полум'я внаслідок охолодження продуктів горіння в міру того, як фронт полум'я поширюється

вперед (див. рис. 3.2). Лінійна швидкість, з якою полум'я рухається відносно нагрітих продуктів горіння, визначається рівнянням (1.61):

$$v_{\text{пг}} = u_{\text{н}} \frac{T_{\text{гор}}}{T_0}.$$

Якщо прийняти $T_0 = 290 \text{ K}$, тоді:

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{1}{v_{\text{пг}}} \frac{dT}{dt} = 4,6 \cdot 10^{-7} \varphi_{\text{CO}_2} \frac{T^{2,5}}{u_{\text{н}}}, \text{ K} \cdot \text{м}^{-1}, \quad (3.21)$$

де $u_{\text{н}}$ – нормальна швидкість поширення полум'я, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$. Загальну кількість тепла, що відводиться з фронту полум'я у продукти горіння, які охолоджуються, можна виразити формулою:

$$q_{\text{пг}} = \lambda \frac{dT}{dx}. \quad (3.22)$$

Теплопровідність продуктів горіння прийемо рівною теплопровідності повітря і знайдемо її значення за рівнянням Сазерленда, яку за високих температур можна спростити:

$$\begin{aligned} \lambda &= \lambda_0 \frac{1 + \frac{C}{273}}{1 + \frac{C}{T}} \sqrt{\frac{T}{273}} \cong \lambda_0 \left(1 + \frac{C}{273} \right) \sqrt{\frac{T}{273}} = \\ &= 1,97 \cdot 10^{-3} \sqrt{T}, \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned} \quad (3.23)$$

де $\lambda_0 = 0,0223 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$;
 $C = 125^\circ\text{С}$.

З урахуванням (3.21) – (3.23) кількість тепла, що відводиться з фронту полум'я у продукти горіння, має вигляд:

$$q_{\text{пг}} = 9,1 \cdot 10^{-10} \varphi_{\text{CO}_2} \frac{T_{\text{гор}}^3}{u_{\text{н}}}, \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-2}.$$

Відповідно до § 2.2 втрати тепла вихідною сумішшю в зоні підігріву суміші перед фронтом полум'я (де досягається також значна концентрація CO_2 за рахунок дифузії із зони горіння) чисельно близькі до втрат теплопровідністю в продукти горіння і також залежать від швидкості полум'я, теплопровідності й інших параметрів. Отже, повна кількість тепла, що втрачається за одиницю часу одиницею поверхні полум'я, дорівнює:

$$q(-) = 1,8 \cdot 10^{-9} \varphi_{\text{CO}_2} \frac{T_{\text{гор}}^3}{u_{\text{н}}}, \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-2}. \quad (3.24)$$

Об'єм суміші, що згоряє за одиницю часу на 1 м^2 полум'я, дорівнює нормальній швидкості поширення полум'я $u_{\text{н}}$ (за визначенням нормальної швидкості). Знайдені теплові втрати (3.24) призведуть до зниження температури горіння на величину:

$$\Delta T = \frac{q(-)}{c_{\mu} \frac{u_{\text{н}}}{V_{\mu}}} = 1,15 \cdot 10^{-12} \varphi_{\text{CO}_2} \frac{T_{\text{гор}}^3}{u_{\text{н}}^2}. \quad (3.25)$$

Для вуглеводнів кінетика реакції у зоні полум'я визначається реакцією догорання окису вуглецю і, отже, випромінювальна здатність і теплоємність продуктів згорання для всіх приблизно однакові. Тому можна вважати, що для усіх вуглеводнів температура горіння на нижній концентраційній межі приблизно однакова (її значення складає близько 1000°C).

На межі існування горіння дорівнюємо величину (3.25) характеристичній величині $RT_{гор}^2/E_{акт}$ і знаходимо шуканий вираз критичної швидкості полум'я:

$$1,15 \cdot 10^{-12} \varphi_{CO_2} \frac{T_{гор}^3}{u_{нкр}^2} = \frac{RT_{гор}^2}{E_{акт}};$$

$$u_{нкр} = 3,7 \cdot 10^{-7} \sqrt{T_{гор} E_{акт} \varphi_{CO_2}}, \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (3.26)$$

У табл. 3.1 для різних сумішей СО з повітрям наведено розрахункові значення нормальної швидкості поширення горіння u_n та швидкості полум'я $u'_n = u_{нкр} \sqrt{e}$ ($u_{нкр}$ розраховано за формулою (3.26)). Концентраційні межі знаходять із табл. 3.1 як ті концентрації СО, для яких $u_n = u'_n$. За даними табл. 3.1 нижня концентраційна межа СО становить 10÷13%, а верхня концентраційна межа – 81÷87%; при цьому швидкість поширення полум'я дорівнює $(1,5 \div 3) \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

Таблиця 3.1 – Розрахункові значення нормальної швидкості поширення горіння u_n та швидкості полум'я u'_n для різних сумішей СО з повітрям за величини $E_{акт} = 105 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$

$\Phi_{CO}, \%$	$T_{гор}, K$	$\Phi_{CO_2}, \%$	$u_n, \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$	$u'_n = u_{n,кр} \sqrt{e}, \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$
8	1010	8	0,8	1,6
12	1330	12	3,6	2,4
16	1640	16	8,9	3,0
20	1930	20	16,2	3,6
24	2200	23,9	26,5	4,2
29,5	2355	25,9	39,1	4,4
37	2350	25,8	51,7	4,4
52	1935	20,1	50,1	3,6
64	1565	15,0	33,4	2,9
73	1275	11,3	18,1	2,3
82	970	7,5	5,4	1,64
88	760	5,0	1,2	1,3

Отже, при знаходженні критичних умов існування кінетичного горіння необхідно розглядати два випадки: гасіння полум'я за рахунок тепловтрат теплопровідністю в стінки посудини і за рахунок випромінювання в навколишній простір. Показано, що температура горіння залежить від швидкості поширення полум'я. Розгляд цієї залежності сумісно з арреніусівською залежністю швидкості полум'я від температури горіння веде до критичних умов поширення горіння; при цьому критичне зниження температури горіння становить $RT_{гор}^2/E_{акт}$, а нормальна швидкість полум'я зменшується в \sqrt{e} разів, в порівнянні з u_n за відсутності тепловтрат. Найменша припустима швидкість полум'я зворотно пропорційна діаметру посудини. Теплові втрати можуть регулюватися апаратурними умовами – вогнеперешкоджувачами.

В широких трубах тепловтрати теплопровідністю

нехтовно малі, домінуючу роль відіграють тепловтрати випромінюванням, що залежать тільки від речовини і стану горючої системи і характерні для повільного полум'я (склад горючої суміші близький до концентраційних меж поширення полум'я).

Рекомендована література: 1, 2, 3, 4, 6, 12, 14, 23, 25, 36.

§ 3 Межа дифузійного горіння

Розглянуті теорії меж відносилися до кінетичного горіння заздалегідь перемішаних газів. Однак, у разі пожежі найбільш часто зустрічається дифузійне горіння, що має свої відмінні риси.

За умови дифузійного горіння збільшується питома величина теплових утрат від полум'я за рахунок конвекційного теплообміну зони горіння з навколишнім простором. У дифузійного полум'я вище свічення через наявність у ньому твердих часток вуглецю, що приводить до збільшення тепловтрат випромінюванням і до зниження інтенсивності тепловиділення через неповноту згоряння.

У дифузійному полум'ї зменшення температури дифузійного полум'я не приводить до зміни кількості газу, що згоряє на одиниці його поверхні, оскільки швидкість горіння визначається швидкістю дифузії. Тому зрив горіння через тепловтрати здійснюється в дифузійному полум'ї за умови меншої інтенсивності горіння в порівнянні з кінетичним полум'ям. У дифузійному полум'ї межа горіння має іншу фізичну природу, пов'язану з обмеженістю швидкості хімічної реакції. У разі збільшення швидкості подачі окислювача чи горючої речовини в зону реакції настає момент, коли швидкість

хімічної реакції виявляється недостатньою для того, щоб “переробити” речовину, яка надходить у полум’я; зона горіння охолоджується, що приводить до подальшого зменшення швидкості реакції, і відбувається погасання полум’я.

Коли витрата реагуючих речовин у зоні реакції далека від своєї критичної величини, то можна вважати, що зона горіння являє собою поверхню, на якій концентрації реагентів обертаються на нуль, а похідна температури зазнає стрибка. Розподіл температури й концентрацій горючої речовини й окислювача в дифузійному полум’ї має вигляд, зображений на рис. 3.4.

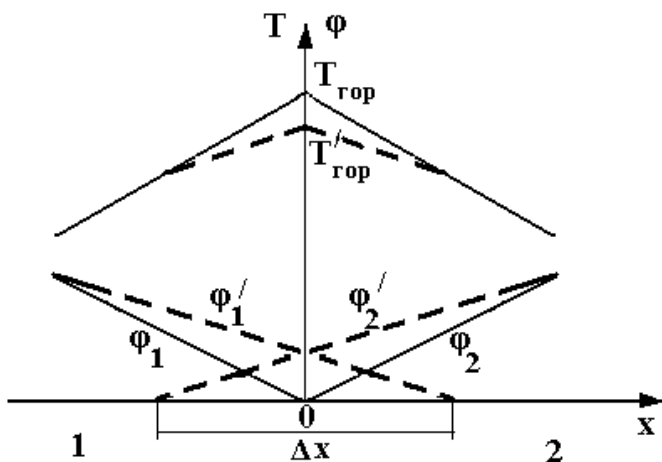


Рис. 3.4 – Розподіл температури та концентрацій компонентів горючої суміші у разі дифузійного горіння при розширенні зони реакції внаслідок збільшення швидкості надходження компонентів суміші

При інтенсифікації подачі реагентів у полум’я зона реакції розширюється, злам температурного розподілу

згладжується, а розподіли концентрацій горючої речовини й окислювача починають перекиватися. Введемо ефективні величини, що характеризують зону реакції, – температуру $T'_{гор}$, концентрації компонентів суміші ϕ'_1 і ϕ'_2 , ширину Δx .

Для бімолекулярної реакції повну кількість речовини, що реагує по всій зоні хімічного перетворення, можна записати у вигляді:

$$m = \int \omega_{xp} dx = k_0 \rho^2 \phi'_1 \phi'_2 \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT'_{гор}}\right) \Delta x. \quad (3.27)$$

Концентрація кожної речовини в зоні реакції пропорційна Δx ($\phi' = \frac{m}{2\rho D} \Delta x$), а отже m пропорційна $(\Delta x)^3$. За малих значень Δx (поки хімічну реакцію можна вважати миттєвою) із збільшенням Δx відбувається збільшення потоків реагентів у полум'я, а, отже, інтенсифікація горіння. При цьому тепловіддача із зони реакції збільшується в тій же мірі, у якій збільшується тепловідлення за рахунок більшої кількості газу, що згоряє. За подальшого збільшення витрати реагентів у полум'ї для забезпечення заданої швидкості горіння збільшується “перекивання” концентрацій окислювача і пального в зоні реакції (пунктир ϕ'_1 та ϕ'_2 на рис. 3.4). При цьому на поверхні $x = 0$ $\phi'_1 \neq 0$, $\phi'_2 \neq 0$. Відповідно до цього недопалу знижується максимальна температура зони горіння, а швидкість реакції, яка експоненційно залежить від температури, різко падає. За досить великих витрат реагентів це призводить до погасання дифузійного полум'я.

Таким чином, функція $m(\Delta x)$ за збільшення Δx спочатку зростає, проходить через максимум і потім зменшується. Досліджуючи її на екстремум, знаходимо, що максимум швидкості перетворення m досягається при значенні Δx :

$$\Delta x_{\text{кр}} = \frac{3RT_{\text{гор}}^2}{m_{\text{кр}} E_{\text{акт}} (T_{\text{гор}} - T_0)}.$$

Критична температура $T'_{\text{гор}}$ визначається внаслідок підстановки цих співвідношень як:

$$T'_{\text{горкр}} = T_{\text{гор}} - \frac{3RT_{\text{гор}}^2}{E_{\text{акт}}}. \quad (3.28)$$

Отже, у теорії меж поширення полум'я важливим є зворотний зв'язок: залежність від швидкості полум'я теплових утрат на одиницю маси речовини, що згоряє, оскільки саме вони визначають зниження температури горіння і, у свою чергу, викликають зменшення швидкості поширення полум'я. Основним фактором забезпечення вибухобезпеки газових сумішей є неможливість стаціонарного поширення горіння, обумовлена тепловими втратами із зони реакції. Для різних складів газових сумішей механізм тепловтрат різний.

Знання чисельного значення температури погасання дозволяє обчислити необхідну питому витрату вогнегасних засобів, що діють за механізмом охолодження зони горіння.

Рекомендована література: 2, 12, 13, 14, 25.

Питання для самоперевірки:

1. Межі поширення горіння. Практичне використання ролі тепловтрат від зони горіння.

2. Припинення горіння, критичні умови, температура погасання при кінетичному та дифузійному горінні.

3. Фізико-хімічні основи припинення горіння. Графічне та математичне відображення критичних умов припинення горіння.

4. Загальні положення припинення кінетичного горіння. Основні методи зміни теплового балансу процесу горіння.

5. Межа кінетичного горіння газів при тепловтратах теплопровідністю. Гасіння кінетичного полум'я в вузьких каналах.

6. Межа кінетичного горіння газів при тепловтратах випромінюванням.

7. Межа дифузійного горіння.

8. Практичне використання ролі тепловтрат від зони горіння для припинення горіння.

ГЛАВА 2. ЗАПОБІГАННЯ УТВОРЕННЯ ГОРЮЧИХ СУМІШЕЙ ТА ОБ'ЄМНЕ ГАСІННЯ НЕГОРЮЧИМИ ГАЗАМИ

Для того, щоб горіння не виникло, необхідно створити такі умови, в яких реалізуються граничні явища. Найбільший практичний інтерес для фахівців пожежної охорони представляють ті параметри і характеристики процесів горіння, що доступні нашому впливу і керуючи якими можна впливати на ймовірність виникнення процесу горіння чи на його параметри аж до його припинення.

Запобігання вибухів парогазових систем ґрунтується на трьох основних принципах:

- виключення можливості утворення горючих систем;
- виключення виникнення джерел запалювання;
- використання вогнеперешкоджувачів.

Для обмеження потенційних джерел ініціювання процесів горіння використовуються дані щодо критичних енергій запалювання, температур самоспалахування, температур самонагрівання пального. Ці величини залежать не тільки від виду і стану горючої речовини, складу суміші, але й від температури, тиску й інших теплофізичних властивостей горючої системи (особливо при самозайманні).

У випадках, коли неможливо запобігти утворенню вибухонебезпечних систем і виникненню джерел запалювання, використовують вогнеперешкоджувачі – газопроникний пристрій, через який полум'я не може поширитися в простір, що захищається. Вогнеперешкоджувачі знаходять широке застосування в техніці: при виготовленні вибухонепроникних оболонок для енергоустаткування, в газопроводах, при скиданні в

атмосферу й спаленні у факелах горючих газів у ситуаціях, коли утилізація цих газів неможлива. В операціях скидання можливе утворення вибухових сумішей при підсмоктуванні повітря в газопровід, по якому подається горючий газ. Щоб забезпечити вибухобезпеку, необхідно встановлювати на лінії скидання вогнеперешкоджувачі, здатні погасити полум'я з максимальною для цієї системи швидкістю поширення полум'я u_n .

Але найбільш широко для запобігання вибухів парогазових систем використовується перший принцип, заснований на запобіганні утворенню горючих систем. При цьому використовуються наступні методи: 1) забезпечення достатнього надлишку чи обмеження концентрації одного з компонентів (окислювача чи горючої речовини в безпечних межах); 2) достатнє розведення горючої суміші негорючими газами. Отже, розрізняють бідні ($\phi_{гр} < \phi_n$), багаті ($\phi_{гр} > \phi_n$) і флегматизовані суміші ($\phi_{нг} > \phi_{фл}$).

Якщо горіння вже існує, то для того, щоб його припинити, виходячи з теплової теорії погасання, необхідно змінити співвідношення між тепловиділенням і тепловіддачею від зони горіння. Створити умови для припинення горіння можна за допомогою вогнегасних речовин. У практиці пожежогасіння часто застосовується об'ємний спосіб, за якого вогнегасний засіб розподіляється у всьому об'ємі, що захищається, створюючи при цьому в кожному його елементі необхідну вогнегасну концентрацію.

Розглянемо докладніше процеси, що відбуваються при попередженні виникнення горіння та при гасінні пожежі за допомогою негорючих газів.

§ 1 Гасіння та флегматизація горючих сумішей тепловими розріджувачами

§ 1.1 Принципи флегматизації

Одним із перспективних напрямів пожежної профілактики технологічних процесів, в яких обертаються горючі гази, є флегматизація інертними добавками.

Флегматизація – процес попередження виникнення горіння в обмеженому об'ємі шляхом перетворення горючого газового середовища за рахунок розбавлення (розведення) у негорючу систему.

За характером впливу на реакцію окислення флегматизатори горіння можна розділити на два основних класи – *теплові* і *хімічно активні*.

До першого класу **тепових флегматизаторів** відносяться інертні розріджувачі – компоненти, що не беруть прямої участі у хімічній взаємодії горючої речовини з окислювачем, але знижують температуру горіння за рахунок власного нагріву.

Теплові флегматизатори також поділяють на дві групи.

Перша група – *прості інертні розріджувачі* (вуглекислий газ, азот, аргон, водяна пара), які впливають на процес горіння тільки внаслідок збільшення власного запасу фізичного тепла при знаходженні в зоні реакції.

До другої групи теплових флегматизаторів потрібно віднести *складні ендотермічні сполуки*, які також не беруть участі в основній реакції, але здатні знижувати температуру горіння додатково ще й унаслідок процесів власного ендотермічного розпаду. Звичайно, ці речовини здатні розкладатися за температур, значно нижчих, ніж температура помітної дисоціації простих інертних компонентів. Подібними флегматизаторами часто служать добавки складних горючих речовин до сумішей з

нестачею окислювача. Такі добавки флегматизують горіння набагато активніше, ніж прості інертні розріджувачі. Це обумовлено не тільки (і навіть не стільки) їх великою теплоємністю, скільки проходженням високотемпературних ендотермічних перетворень. Так добавка надлишкового метану до стехіометричної суміші метану з повітрям оказує флегматизуючу дію значно більшу, ніж добавка інертного азоту. Сильний вплив метану пояснюється тим, що метан вступає за високих температур в ендотермічні реакції з продуктами горіння стехіометричної суміші, наприклад:



Більш помітну специфічну дію кожний флегматизатор виявляє при зміні верхньої концентраційної межі поширення полум'я, а також за мірою наближення концентрації горючої речовини до стехіометричної. Так, у разі незначних добавок в систему горючого газу з малою величиною верхньої концентраційної межі поширення полум'я відбувається достатньо різке зменшення флегматизуючих концентрацій. Наприклад, верхня концентраційна межа поширення полум'я водню в повітрі становить 75 %, але якщо в таку суміш додати 10% метану ($\varphi_{\text{в}} = 14 \%$), то, згідно з розрахунком за формулою Ле-Шательє, верхня межа поширення полум'я суміші змінюється відповідно:

$$\varphi_{\text{в сум}} = \frac{100}{\frac{90}{75} + \frac{10}{14}} = 52\%.$$

Вплив на нижню концентраційну межу поширення

полум'я різних флегматизаторів практично однаковий.

Надлишковий компонент горючої суміші також можна розглядати як тепловий флегматизатор.

Другий клас флегматизаторів – *хімічно активні інгібітори*. Для цілей флегматизації в основному використовуються газоподібні хладони.

З розбавленням горючої суміші флегматизаторами відбувається звуження області вибухонебезпечних концентрацій, доки нижня й верхня гілки концентраційних меж поширення полум'я не зійдуться в одній точці, яку називають *точкою флегматизації* або *мисом області вибуховості*. Типова діаграма займання потрійної суміші “горюча речовина – повітря – розріджувач” (крива (1)) наведена на рис. 3.5. Нижня й верхня гілки кривої граничного складу описують залежність для обох меж. За збільшення вмісту флегматизатора верхня концентраційна межа поширення полум'я меншає набагато сильніше, ніж збільшується нижня концентраційна межа поширення полум'я.

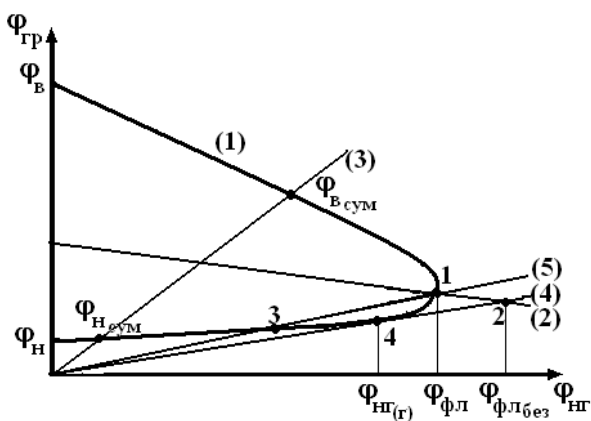


Рис. 3.5 – Зміна області займання залежно від концентрації негорючого газу (пояснення в тексті)

Для того щоб побудувати таку залежність, необхідно знати верхню та нижню концентраційні межі поширення полум'я й координати екстремальної точки для заданої горючої речовини (точка **1** рис. 3.5). Флегматизуючу концентрацію таких негорючих газів як азот, водяна пара або діоксид вуглецю в екстремальній точці можна розрахувати за формулою:

$$\Phi_{\text{фл}} = 100 \frac{h_f \Delta H_f^0 + h'_f + \sum h'_j m_j}{h''_f - 1 + \sum h''_j m_j}, \% \quad (3.29)$$

де ΔH_f^0 – стандартна теплота утворення горючої речовини в газоподібному стані, кДж·моль⁻¹;

h_f – коефіцієнт при теплоті утворення горючої речовини, моль·кДж⁻¹;

j – вид атома в молекулі горючої речовини;

m_j – число атомів j -го типу в горючій речовині;

h'_j і h''_j – коефіцієнти j -го типу для даного флегматизатора (див. табл. 3.2).

Дослідження складів потрійних сумішей “горюча речовина – повітря – розріджувач” показали, що для більшості розріджувачів екстремальній точці області займання (точці флегматизації) приблизно відповідають суміші, початковий склад яких є стехіометричним по відношенню до згоряння до **CO** і **H₂O**, а величина температури горіння при згорянні до **CO** і **H₂O** знаходиться в межах 1300÷1400 К.

Таблиця 3.2 – Коефіцієнти формули (3.29) визначення вогнегасної концентрації флегматизатора

Коефіцієнти	Значення коефіцієнтів при розведенні суміші		
	N ₂	H ₂ O (пара)	CO ₂
h'_f	$0,865 \cdot 10^{-2}$	$0,802 \cdot 10^{-2}$	$0,736 \cdot 10^{-2}$
h'_ϕ	1,256	0,780	0,584
h'_C	2,528	1,651	1,292
h'_H	0,759	0,527	0,427
h'_O	0,197	0,446	0,570
h'_N	-0,151	-0,147	-0,133
h''_ϕ	2,800	2,236	2,020
h''_C	5,946	5,000	4,642
h''_H	1,486	1,250	1,160
h''_O	-2,973	-2,500	-2,321
h''_N	0	0	0

Концентрація горючої речовини в суміші, стехіометричній по відношенню до згоряння до CO і H₂O, пов'язана з концентрацією розріджувача співвідношенням:

$$\varphi_{\text{гр}}^{\text{CO}} = \frac{100 - \varphi_{\text{фл}}}{1 + 100 \frac{\beta_{\text{CO}}}{\varphi_{\text{O}_2}}}, \% \quad (3.30)$$

де $\varphi_{\text{гр}}^{\text{CO}}$, $\varphi_{\text{фл}}$ – концентрації горючого компонента й розріджувача в суміші, склад якої відповідає точці флегматизації;

β_{CO} – стехіометричний коефіцієнт кисню в реакції згоряння до CO і H₂O;

φ_{O_2} – концентрація кисню в окислювальному

середовищі.

Точки флегматизації, отримані експериментальним шляхом, лежать досить близько до графіка прямої залежності (3.30) (пряма (2) рис. 3.5).

Маючи графічну залежність області займання від концентрації негорючого газу, можна розрахувати межі займання довільної суміші горючої речовини й окислювача з негорючими розріджувачами. Для цього з початку координат проводять пряму залежності $y = kx$ для заданого співвідношення між $\Phi_{гр}$ і $\Phi_{нг}$:

$$y = \frac{\Phi_{гр}}{\Phi_{нг}} x.$$

Точки перетину цієї прямої (3) з отриманою кривою дають шукані межі займання заданої суміші:

$$\Phi_{н_{сум}} = y_1 + x_1, \quad \Phi_{в_{сум}} = y_2 + x_2.$$

Якщо пряма не перетинається з кривою флегматизації, то суміш є негорючою, оскільки не має області займання в повітрі. У тому випадку, коли пряма торкається кривої меж в одній точці (пряма (4) рис. 3.5), то при цьому визначається максимальний вміст негорючого компонента, за якого суміш ще є горючою. Суміш, яка відповідає точці дотику, називається *граничною за горючістю*, а $\Phi_{гр(г)}$, $\Phi_{нг(г)}$ – концентрації горючої речовини й розріджувача в граничній за горючістю потрійній суміші (точка 4 рис. 3.5).

Граничною за горючістю сумішшю горючого газу з негорючим газом називається така суміш, нескінченно мале збільшення вмісту горючої речовини в якій робить

суміш здатною горіти в даному окислювальному середовищі, а нескінченно мале зменшення вмісту горючої речовини веде до того, що самостійне горіння суміші в даному окислювальному середовищі стає неможливим.

З термодинамічної точки зору для граничної за горючістю суміші характерна рівність енергії, що поставляється горючою речовиною, яка горить у даному окислювальному середовищі, і енергії, яку система затрачує на необхідне нагрівання негорючого газу. Якщо система за рахунок реакції окислення горючого компонента здатна виділити енергії більше, ніж потрібно на нагрів середовища і негорючого газу до температури горіння, то температура системи перевищує $T_{гор}$ і в ній стає можливим самостійне горіння, тобто суміш стає горючою. Якщо енергії, що поставляється горючою речовиною, буде недостатньо для нагрівання середовища і негорючого газу до температури горіння, то самостійне горіння в такій системі буде неможливим, тобто суміш буде негорючою. У випадку термічно нестабільного флегматизатора відбувається додаткова витрата тепла на процес його розкладання.

Комплексним показником пожежної небезпеки, що характеризує горючість суміші, є *потенціал горючості суміші* $\Pi_{Г_{сум}}$:

$\Pi_{Г_{сум}} = 0$ – суміш гранична за горючістю;

$\Pi_{Г_{сум}} < 0$ – суміш горюча;

$\Pi_{Г_{сум}} > 0$ – суміш негорюча.

Потенціал горючості суміші складається з двох частин: перша частина має від'ємне значення і характеризує кількість енергії, що поставляється горючою

речовиною в даних умовах горіння; друга – має позитивне значення і характеризує витрати енергії на нагрів негорючого газу:

$$\Pi_{\text{г сум}} = \Phi_{\text{гр}} \Pi_{\text{г гр}} + \Phi_{\text{нг}} \Pi_{\text{г нг}}, \quad (3.31)$$

де $\Phi_{\text{гр}}$, $\Phi_{\text{нг}}$ – відповідно вміст горючої речовини і негорючого розріджувача в суміші;

$\Pi_{\text{г гр}}$, $\Pi_{\text{г нг}}$ – відповідно потенціал горючості горючої речовини й негорючого газу (флегматизатора).

Потенціал горючості горючої речовини складається з енергії, яка затрачується на нагрівання окислювального середовища від початкової температури до температури горіння, ентальпії утворення горючої речовини і різниці абсолютних ентальпій простих речовин (за температури початкової суміші) і сумішей продуктів їх горіння (за температури горіння граничної суміші):

$$\Pi_{\text{г гр}} = \frac{100\beta_{\text{CO}}}{\Phi_{\text{O}_2}} \left(\mathbf{H}_{\text{пов}}^{\text{T}_{\text{гор}}} - \mathbf{H}_{\text{пов}}^{\text{T}_0} \right) - \mathbf{H}_f^0 - \sum \mathbf{H}_j \mathbf{m}_j, \quad (3.32)$$

де $\mathbf{H}_{\text{пов}}^{\text{T}_0}$, $\mathbf{H}_{\text{пов}}^{\text{T}_{\text{гор}}}$ – абсолютні мольні ентальпії повітря відповідно за початкової температури T_0 і за температури горіння $\text{T}_{\text{гор}}$ у разі згоряння горючої суміші до CO і H_2O ;

\mathbf{H}_f^0 – стандартна теплота утворення горючої речовини в газоподібному стані;

\mathbf{H}_j – тепловий ефект реакції горіння атома \mathbf{j} за умови згоряння горючої суміші до CO і H_2O ;

\mathbf{m}_j – число атомів виду \mathbf{j} у молекулі горючої речовини.

Потенціал горючості флегматизатора рівний зміні

його ентальпії при нагріванні від початкової температури до температури горіння:

$$\Pi_{\Gamma_{\text{нг}}} = \left(\mathbf{H}_{\text{нг}}^{\text{T}_{\text{гор}}} - \mathbf{H}_{\text{нг}}^{\text{T}_0} \right), \quad (3.33)$$

де $\mathbf{H}_{\text{нг}}^{\text{T}_0}$, $\mathbf{H}_{\text{нг}}^{\text{T}_{\text{гор}}}$ – абсолютні мольні ентальпії негорючого газу відповідно за початкової температури T_0 і за температури горіння $\text{T}_{\text{гор}}$ у разі згоряння горючої суміші до CO і H_2O .

Склад граничних за горючістю сумішей розраховується на основі енергетичного балансу реакції горіння потрібної суміші при згорянні до CO і H_2O . Однією з основних закономірностей горіння на нижній межі газів органічних речовин різних класів є приблизна постійність адиабатичної температури горіння $\text{T}_{\text{гор CO}}$.

Якщо суміш є граничною за горючістю $\Pi_{\Gamma_{\text{сум}}} = 0$, отже згідно з (3.31) – (3.33) можна записати:

$$\Phi_{\Gamma_{\text{гр}(\Gamma)}} \Pi_{\Gamma_{\text{гр}}} = -\Phi_{\text{нг}(\Gamma)} \Pi_{\Gamma_{\text{нг}}},$$

$$\frac{\Phi_{\Gamma_{\text{гр}(\Gamma)}}}{\Phi_{\text{нг}(\Gamma)}} = -\frac{\Pi_{\Gamma_{\text{нг}}}}{\Pi_{\Gamma_{\text{гр}}}},$$

$$\frac{\Phi_{\Gamma_{\text{гр}(\Gamma)}}}{\Phi_{\text{нг}(\Gamma)}} = -\frac{\left(\mathbf{H}_{\text{нг}}^{\text{T}_{\text{гор}}} - \mathbf{H}_{\text{нг}}^{\text{T}_0} \right)}{\frac{100\beta_{\text{CO}}}{\Phi_{\text{O}_2}} \left(\mathbf{H}_{\text{пов}}^{\text{T}_{\text{гор}}} - \mathbf{H}_{\text{пов}}^{\text{T}_0} \right) - \mathbf{H}_f^0 - \sum \mathbf{H}_j \mathbf{m}_j}.$$

Позначимо співвідношення $100 \frac{\beta_{CO}}{\Phi_{O_2}}$ через χ , тоді останнє рівняння можна записати у вигляді:

$$\frac{\Phi_{ГР(Г)}}{\Phi_{НГ(Г)}} = \frac{H_{НГ}^{T_{гор}} - H_{НГ}^{T_0}}{H_f^0 + \sum H_j m_j - \chi (H_{пов}^{T_{гор}} - H_{пов}^{T_0})}. \quad (3.34)$$

Знаючи координати точки 4 (рис. 3.5), можна описати пряму (4) рівнянням:

$$\Phi_{ГР} = \Phi_{НГ} \frac{\Phi_{ГР(Г)}}{\Phi_{НГ(Г)}}. \quad (3.35)$$

Склад потрійних сумішей може бути охарактеризований співвідношеннями $\Phi_{ГР}/\Phi_{НГ}$ та $\Phi_{ГР}/\Phi_{ок}$. Суміші, що знаходяться в закритих об'ємах, для яких концентрація негорючого газу більша, ніж $\Phi_{НГ}$, є негорючими при будь-якому співвідношенні горючої речовини й окислювача. Однак, якщо станеться розгерметизація даного об'єму, вміст окислювача в суміші збільшиться, відношення $\Phi_{ГР}/\Phi_{ок}$ поменшає; при цьому співвідношення $\Phi_{ГР}/\Phi_{НГ}$ залишиться незмінним. Внаслідок подібної аварії можуть утворюватися вибухонебезпечні суміші. Межі поширення горіння таких сумішей можна знайти з перетину прямої (5), тангенс кута нахилу якої рівний $\Phi_{ГР}^{CO}/\Phi_{фл}$, із діаграмою займистості (точки 1 і 3 на рис. 3.5).

Область під прямою (4) (рис. 3.5) відповідає сумішам, які не здатні поширювати полум'я за будь-якого вмісту повітря. Отже, для того, щоб технологічний процес

був безпечним навіть у разі виникнення аварійного режиму розгерметизації, необхідно вміст розріджувача підвищити до $\Phi_{\text{фл.без}}$ (точка 2 на рис. 3.5). Значення $\Phi_{\text{фл.без}}$ газу-розріджувача в окислювальному середовищі можна отримати, вирішуючи систему рівнянь (3.30) і (3.35):

$$\Phi_{\text{фл.без}} = \frac{100}{1 + \frac{\Phi_{\text{гр(г)}}}{\Phi_{\text{нг(г)}}} (1 + \chi)}. \quad (3.36)$$

Отримана концентрація флегматизатора забезпечить вибухобезпеку потрібної суміші “горюча речовина – повітря – розріджувач” за будь-якого співвідношення пального й окислювача (наприклад, у разі випуску зафлегматизованої горючої суміші з технологічного апарату в повітря).

Значення безпечної флегматизуючої концентрації залежить не тільки від складу окислювального середовища й виду горючої речовини, але й від виду самого газу-розріджувача. Чим вище теплоємність c_p газів, що вводяться, тим більшу кількість тепла вони можуть “поглинути”, а, отже, тим вище їх вогнегасна дія. Однак потрібно враховувати, що нейтральні гази збільшують інтенсивність тепловідведення із зони горіння також і за рахунок різкого підвищення коефіцієнта теплопередачі λ . Збільшення коефіцієнта теплопередачі інтенсифікує і тепловідведення до свіжої горючої суміші при кінетичному режимі горіння. Це сприяє більш швидкому прогріванню підготовчої зони фронту полум’я, а отже, швидкість поширення горіння й температура зони горіння при цьому підвищуються.

Комплексним параметром, що характеризує

вогнегасну ефективність негорючого газу, може служити відношення:

$$N_{ef} = \frac{c_p}{\lambda}. \quad (3.37)$$

Оцінимо відношення c_p/λ із точки зору молекулярно-кінетичної теорії ідеальних газів. Згідно з цією теорією, коефіцієнт теплопровідності ідеального газу виражається формулою:

$$\lambda = \frac{1}{3} \vartheta \rho l c_v,$$

де ϑ – середньоарифметична швидкість молекул газу, м·с⁻¹;

l – середня довжина вільного пробігу, м;

ρ – густина газу, кг·м⁻³;

c_v – питома теплоємність газу за постійного об'єму, Дж·кг⁻¹К⁻¹.

Величини ϑ , ρ , l виражаються наступними формулами:

$$\vartheta = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}, \quad \rho = \frac{P\mu}{RT},$$

$$l = \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 n_0}}, \quad n_0 = \frac{P}{kT},$$

де μ – молярна маса газу, кг·кмоль⁻¹;

n_0 – число молекул газу в одиниці об'єму;

P – тиск газу, Па;

T – температура газу, К;

d – ефективний діаметр молекул газу, м;

k – постійна Больцмана ($k = R/N_a$).

Підставляючи дані вирази й константи у формулу (3.37), отримаємо:

$$\frac{c_p}{\lambda} = 5,5 \cdot 10^{25} \frac{\gamma d^2}{\sqrt{\mu}} \frac{1}{\sqrt{T}}, \quad (3.38)$$

де $\gamma = c_p/c_v$ – показник адіабати для даного газу.

Отримана формула дозволяє оцінити відношення c_p/λ за заданої температури T . Підставляючи типові значення $d = 0,3 \cdot 10^{-9}$ м, $\gamma = 1,4$, $\mu = 40$ кг·кмоль⁻¹, $T = 300$ К, отримаємо згідно (3.38) оцінку порядку величини $c_p/\lambda \approx 5 \cdot 10^4$ м·с·кг⁻¹.

Аналіз співвідношення (3.38) указує напрями відбору негорючого газу з найбільшою вогнегасною здатністю. Так, значення c_p/λ найбільш сильно залежить від ефективного діаметра молекули газу. Отже, для підвищення вогнегасної ефективності негорючого газу бажано вибирати гази з якомога більшим ефективним діаметром молекули.

Часто для цілей пожежогасіння використовується не індивідуальний розріджувач, а суміш негорючих газів. Так, для гасіння цінних архівів, музейних художніх експонатів використання водо-пінних або порошкових вогнегасних засобів не припустиме, а найбільш ефективний газоподібний діоксид вуглецю викликає безповоротні зміни властивостей експонатів, тому для гасіння подібних пожеж запропоновано використання суміші газів, наприклад, склад “Inergen” (10 % CO₂, 50 % N₂, 40 % Ar). Останнім часом велика увага приділяється використанню галогенвмісних розріджувачів, таких як C₂F₆, C₃F₈, оскільки багатоатомні

гази мають більш високу теплоємність і є більш ефективними під час гасіння пожеж.

Отже, припинення горіння при розбавленні середовища інертними розріджувачами, які самі не беруть участі в протіканні екзотермічних процесів, пов'язано з втратами тепла із зони реакції на нагрівання цих розріджувачів і зниженням швидкості і теплового ефекту реакції за рахунок розбавлення. Достовірне значення вогнегасних концентрацій важливе для протипожежного захисту об'єктів, оскільки потрібний гарантійний запас вогнегасної речовини.

§ 1.2 Гасіння пожеж негорючими газами

Газове пожежогасіння є одним з найбільш перспективних засобів протипожежного захисту, оскільки має ряд переваг у порівнянні з іншими засобами. До достоїнств газового пожежогасіння можна віднести мінімальний збиток при впливі на матеріали, що захищаються, і обладнання, оперативність при використанні, можливість тривалої експлуатації в автоматичному режимі, знижені вимоги до профілактики при обслуговуванні. Газові засоби можна використати при гасінні пожеж класу **В**, **С**, **Е** і **А** в початковій стадії розвитку. Вони з успіхом застосовуються при захисті музейних цінностей, архівів, бібліотек та інших особливо важливих об'єктів, де найбільш пріоритетним завданням є максимально можливе збереження матеріальних цінностей.

У цей час установки газового пожежогасіння за поширеністю стоять на третьому місці після водяних і пінних систем і складають близько п'ятої частини від загального числа автоматичних установок пожежогасіння.

За рубежем газів установки поступають тільки водяним установкам, випереджаючи за загальним числом і темпами розвитку установки порошкового й пінного пожежогасіння.

Проте, об'ємне пожежогасіння негорючими газами має певні недоліки:

- сумарний об'єм газу, що витрачається під час гасіння, становить приблизно двократний об'єм приміщення, тому об'ємне пожежогасіння використовується для приміщень з обмеженим об'ємом;
- через великий об'єм газів, необхідний для гасіння, потрібне велике число балонів, що, в свою чергу, обумовлює значні витрати на їх технічне обслуговування (для зменшення числа балонів можуть застосовуватися зріджені гази);
- вогнегасна концентрація негорючих газів в 3÷5 разів вища, ніж гранично допустима (безпечна для людей) концентрація, тому приміщення необхідно обладнувати сигналізацією і витяжною вентиляцією.

Не рекомендується застосовувати установки газового пожежогасіння під час пожежі волокнистих, сипучих і пористих матеріалів, у яких можливе горіння всередині шару у вигляді тління; хімічних речовин, здатних окислюватися без доступу повітря; хімічно активних металів; пірофорних матеріалів.

Показником ефективності процесу гасіння негорючим газом може служити відношення інтенсивності теплових втрат із зони горіння за рахунок витрати теплової енергії на нагрівання негорючого газу, що подається в цю зону, $Q_{\text{погл}}$, до інтенсивності передачі теплоти $Q_{\text{пер}}$ через суміш негорючого газу із зони горіння до свіжої горючої суміші:

$$E = \frac{Q_{\text{погл.}}}{Q_{\text{пер}}} \quad (3.39)$$

З метою наближеної оцінки величини E використовуємо спрощену схему (рис. 3.6).

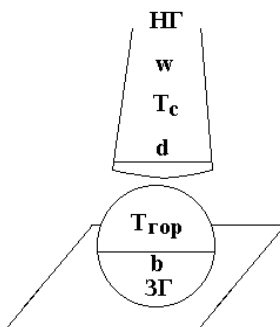


Рис. 3.6 – Схема гасіння зони горіння (ЗГ) струменем негорючого газу (НГ) (пояснення в тексті)

Струмінь негорючого газу (НГ) діаметром d з температурою T_c подається зі швидкістю w в зону горіння (ЗГ) з температурою $T_{гор}$. При цьому негорючий газ нагрівається, поглинаючи теплоту $q_{\text{погл.}}$. Кількість тепла, що затрачується на нагрів струменя на $\Delta T \approx T_{гор} - T_c$, характеризує інтенсивність тепловідведення із зони горіння і визначається за формулою:

$$q_{\text{погл.}} = c_p g_m \Delta T,$$

де c_p – питома теплоємність негорючого газу за постійного тиску, Дж·кг⁻¹К⁻¹;

g_m – масова витрата негорючого газу, кг·с⁻¹.

При швидкості рушення струменя w масова витрата негорючого газу становить:

$$g_m = \rho g_v = \rho w \frac{\pi d^2}{4},$$

де ρ – густина негорючого газу.

Тоді тепло, що поглинається струменем негорючого газу, дорівнює:

$$q_{\text{погл}} = c_p \rho w \frac{\pi d^2}{4} \Delta T. \quad (3.40)$$

Для визначення інтенсивності передачі теплоти $q_{\text{пер}}$ із зони горіння через суміш негорючого газу до свіжої горючої суміші необхідно врахувати об'ємний характер цього процесу. З цією метою припускаємо, що теплопередача здійснюється за механізмом теплопровідності у всіх напрямках із зони, форму якої приймаємо сферичною. Загальна формула для визначення $q_{\text{пер}}$, згідно закону Фур'є, має вигляд:

$$q_{\text{пер}} = \lambda S_{\text{пол}} \text{grad}T,$$

де $S_{\text{пол}}$ – площа поверхні зони горіння.

Гradient температури, усереднений у всіх напрямках, можна приблизно прийняти рівним:

$$\text{grad}T = 2 \frac{T_{\text{гор}} - T_c}{b} = 2 \frac{\Delta T}{b},$$

де b – характерний розмір зони горіння.

Приймаючи форму зони горіння сферичною, площа поверхні зони горіння $S_{\text{пол}} = \pi b^2$, тоді отримаємо:

$$q_{\text{пер}} = 2\pi b \lambda \Delta T. \quad (3.41)$$

Відношення (3.39), що є показником ефективності процесу гасіння негорючим газом, з урахуванням (3.40) і (3.41) можна виразити як:

$$E \equiv \frac{q_{\text{погл}}}{q_{\text{пер}}} = \frac{1}{8} \frac{c_p \rho}{\lambda} \frac{w d^2}{b} = \text{const} \frac{1}{a_t} \frac{w d^2}{b}. \quad (3.42)$$

З отриманої формули видно, що вогнегасна здатність струменя негорючого газу визначається не тільки теплофізичними характеристиками вогнегасного газу (його температуропровідністю a_t), але також параметрами зони горіння (b) й інтенсивністю подачі негорючого газу (швидкість руху w і розміри самого струменя d). Чим більше коефіцієнт температуропровідності, тим швидше свіжа горюча суміш отримує достатню кількість тепла і загориться, і отже, тим нижче ефективність використання негорючого газу. Чим більший розмір осередку горіння b , тим складніше його загасити і тим більша кількість негорючого газу буде потрібна; відповідно, тим більшою буде необхідна інтенсивність подачі негорючого газу.

Для успішного гасіння пожежі необхідно правильно визначити загальну кількість вогнегасного засобу; при цьому витрата вогнегасного засобу G повинна бути мінімальною, час гасіння τ – не більше допустимого, а інтенсивність подачі I – оптимальною. Типова залежність між даними параметрами пожежогасіння для будь-яких вогнегасних речовин можна представити у вигляді

графіків (рис. 3.7).

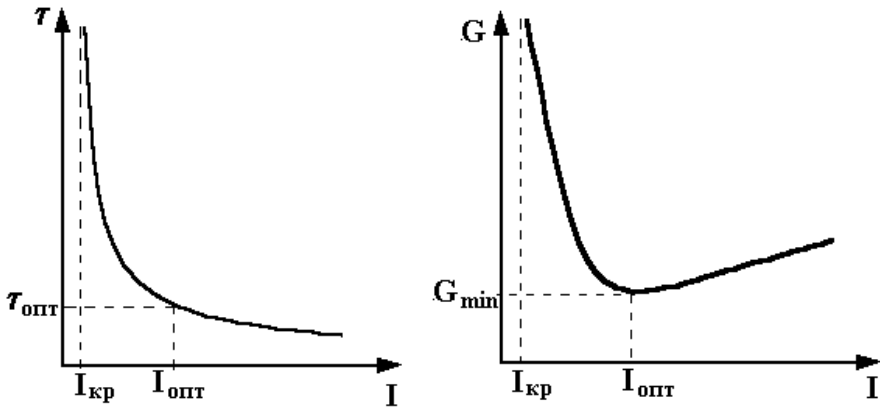


Рис. 3.7 – Залежність часу гасіння τ та витрати вогнегасної речовини G від інтенсивності подачі вогнегасного засобу I

Для того щоб уникнути громіздких співвідношень, обчислення яких можливе лише з використанням ЕОМ, для аналітичного опису процесу гасіння пожежі в приміщенні негорючим газом було введено ряд спрощень. Під час пожежі в приміщенні встановлюється певний режим газообміну – потік продуктів горіння підіймається вгору і покидає приміщення через верхній отвір (або верхню частину отвору), а через нижній отвір (або нижню частину отвору) у приміщення поступає повітря, маса якого в сталому режимі горіння приблизно дорівнює масі продуктів горіння, що виходять. Частина негорючого газу, що подається на гасіння, буде уноситися з продуктами горіння. Тоді рівняння матеріального балансу газового складу, поданого в приміщення, можна виразити диференціальним рівнянням:

$$V_{\text{прим}} d\varphi_{\text{нг}} = g_{\text{нг}}^{\text{под}} d\tau - g_{\text{нг}}^{\text{вит}} \varphi_{\text{нг}} d\tau, \quad (3.43)$$

де $V_{\text{прим}}$ – об’єм приміщення, в якому відбувається гасіння пожежі, м^3 ;

$\varphi_{\text{нг}}$ – середня концентрація негорючого газу в приміщенні на момент часу τ , виражена в об’ємних частках;

$g_{\text{нг}}^{\text{под}}$ – питома витрата, з якою подається негорючий газ в приміщення, $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$;

$g_{\text{нг}}^{\text{вит}}$ – питома витрата, з якою продукти горіння витікають із приміщення, $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Інтегруємо даний вираз у межах $\tau = 0$, $\varphi_{\text{нг}} = 0$ та $\tau = \tau_{\text{гас}}$, $\varphi_{\text{нг}} = \varphi_{\text{вогн}}$ і отримуємо рівняння, яке пов’язує час гасіння пожежі в приміщенні й питому витрату вогнегасного засобу з урахуванням витоку негорючого газу з приміщення в процесі його подачі:

$$\tau_{\text{гас}} = \frac{V_{\text{прим}}}{g_{\text{нг}}^{\text{вит}}} \ln \frac{g_{\text{нг}}^{\text{под}}}{g_{\text{нг}}^{\text{под}} - g_{\text{нг}}^{\text{вит}} \varphi_{\text{вогн}}}, \quad (3.44)$$

де $\varphi_{\text{вогн}}$ – *мінімальна вогнегасна концентрація* – найменша об’ємна концентрація газового вогнегасного засобу в суміші горючої речовини з окислювачем, достатня для припинення горіння.

Якщо логарифм представити у вигляді ступеневого ряду, скориставшись наближеним співвідношенням $\ln x = \frac{2(x-1)}{(x+1)}$, то вираз (3.44) можна спростити:

$$\tau_{\text{гас}} = \frac{2V_{\text{прим}} \Phi_{\text{вогн}}}{2g_{\text{нг}}^{\text{под}} - g_{\text{нг}}^{\text{вит}} \Phi_{\text{вогн}}} . \quad (3.45)$$

Аналіз співвідношення (3.45) показує, що під час гасіння пожежі негорючим газом питома витрата його подачі повинна перевищувати деяку критичну величину. Якщо знаменник дробу рівний нулю, то час гасіння прагне до нескінченності, отже, припинення горіння не станеться. Критична питома витрата подачі вогнегасної речовини буде дорівнювати:

$$g_{\text{нг кр}}^{\text{под}} = 0,5g_{\text{нг}}^{\text{вит}} \Phi_{\text{вогн}} . \quad (3.46)$$

Для визначення параметрів пожежогасіння необхідно розраховувати мінімальну вогнегасну концентрацію негорючого газу $\Phi_{\text{вогн}}$ для конкретної горючої речовини та питому витрату $g_{\text{нг}}^{\text{вит}}$, з якою продукти горіння витікають із приміщення.

Для розрахункового визначення вогнегасної концентрації було зроблено припущення про подібність процесів, що відбуваються в дифузійному полум'ї на межі горіння і в горючих заздалегідь перемішаних сумішах на нижній гілці півострову займання. Для отримання конкретних значень вогнегасних концентрацій було використано рівняння балансу тепла в зоні реакції, причому температура полум'я на межі приймалася постійною й рівною 1300 К. Тобто замість вогнегасної концентрації негорючого газу можна використовувати флегматизуючу; при цьому не буде помилки, бо вогнегасні концентрації завжди менші, ніж флегматизуючі (за рахунок додаткової кількості негорючих газоподібних

продуктів горіння, що утворюються під час пожежі).

Критична витрата подачі негорючого газу під час гасіння залежить від параметрів пожежі (часу вільного розвитку й площі пожежі) й умов газообміну, які впливають на витрату продуктів горіння, що витікають із приміщення через отвори.

Величину масової витрати продуктів горіння через отвір за умови природного газообміну можна знайти як:

$$g_{\text{ПГ}}^{\text{ВИТ}} = \nu S_{\text{ОТВ}} w_{\text{ПГ}} \rho_{\text{ПГ}}, \text{ кг} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (3.47)$$

де ν – коефіцієнт витрати, який враховує втрати кінетичної енергії газового потоку при проході через отвір за рахунок тертя, завихрення і т.п. і залежить від форми отвору й товщини стінок. Для віконних і дверних отворів величина ν приймається рівною $0,6 \div 0,65$;

S – площа перетину отвору, м^2 ;

w – швидкість руху газового потоку в отворі, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$;

ρ – густина газового потоку, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Швидкість руху газового потоку продуктів горіння в отворі w залежить від різниці тиску газового середовища всередині приміщення і зовні, які у свою чергу визначаються температурами. Тоді питому витрату продуктів горіння можна знайти за формулами:

- у разі газообміну через один отвір:

$$g_{\text{ПГ}}^{\text{ВИТ}} = 0,67 \nu S_{\text{ОТВ}} \sqrt{\frac{2gh_{\text{ОТВ}}(\rho_{\text{ПОВ}} - \rho_{\text{ПГ}})\rho_{\text{ПОВ}}\rho_{\text{ПГ}}}{\left(\sqrt[3]{\rho_{\text{ПОВ}}} - \sqrt[3]{\rho_{\text{ПГ}}}\right)^3}}, \text{ кг} \cdot \text{с}^{-1};$$

- у разі газообміну через два отвори:

$$g_{\text{пг}}^{\text{вит}} = v S_{\text{прип}} S_{\text{вих}} \sqrt{\frac{2gH(\rho_{\text{пов}} - \rho_{\text{пг}})\rho_{\text{пов}}\rho_{\text{пг}}}{S_{\text{прип}}^2\rho_{\text{пов}} - S_{\text{вит}}^2\rho_{\text{пг}}}}, \text{ кг}\cdot\text{с}^{-1},$$

де $h_{\text{отв}}$ – висота отвору, м;

$\rho_{\text{пов}}$ – густина повітря, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$;

$S_{\text{прип}}$ – площа отвору, що працює на приплив повітря, м^2 ;

$S_{\text{вих}}$ – площа отвору, що працює на вихід продуктів горіння, м^2 ;

H – відстань по висоті між серединами отворів, м.

Визначимо інтенсивність подачі негорючого газу на процес гасіння, тобто секундну витрату вогнегасної речовини на одиницю об'єму приміщення, що горить:

$$I = \frac{g_{\text{пг}}^{\text{под}}}{V_{\text{прим}}}, \text{ м}^3\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{м}^{-3}. \quad (3.48)$$

Якщо інтенсивність подачі помножити на час гасіння, то можна отримати загальну витрату негорючого газу на процес гасіння $G_{\text{пг}}$:

$$G_{\text{пг}} = \frac{2g_{\text{пг}}\Phi_{\text{фл}}}{2g_{\text{пг}} - g_{\text{пг}}\Phi_{\text{фл}}}. \quad (3.49)$$

Диференціюючи вираз (3.49) за питомою витратою негорючого газу і прирівнюючи похідну $dG_{\text{пг}}/dg_{\text{пг}}$ до нуля, можна після ряду спрощень отримати оптимальну питому витрату вогнегасної речовини, за якої загальна витрата негорючого газу буде мінімальною:

$$g_{\text{нг}}^{\text{опт}} = 2,4g_{\text{нг}}^{\text{кр}}. \quad (3.50)$$

Таким чином, для проведення розрахунків параметрів гасіння пожежі в приміщенні негорючими газами необхідно знати середню температуру продуктів горіння, що витікають із приміщення, схему газообміну й розміри самого приміщення.

При виведенні цих співвідношень передбачалося, що негорючий газ рівномірно перемішаний з продуктами горіння, а також не враховувалося розширення газів при їх нагріванні, нерівномірність розподілу негорючого газу по всьому об'єму приміщення і т.п. Тому для розрахунку фактичної величини витрати негорючого газу вводять поправочні коефіцієнти:

$$G_{\text{нг}}^{\text{факт}} = k_1 k_2 k_3 G_{\text{нг}},$$

де k_1 – коефіцієнт, що враховує нерівномірність розподілу негорючого газу по об'єму приміщення (1,2÷1,5);

k_2 – коефіцієнт запасу (1÷1,5);

k_3 – коефіцієнт неповноти випаровування (1÷1,4).

Подача газових засобів пожежогасіння в приміщення може здійснюватися двома способами. У першому випадку подача газу здійснюється швидко, з великою витратою і малим часом подачі (турбулентна подача газу). При цьому відбувається відносно рівномірне змішування негорючого газу з атмосферою приміщення. У другому випадку заміщення атмосфери вогнегасним газом проводиться повільно, без інтенсивного перемішування атмосфери (нашарування). Такий режим дає вигоду у витраті газу, але вимагає великих витрат часу на те, щоб

створити вогнегасну концентрацію.

Умови, що характеризують режим змішування (нашарування або турбулентне змішування), залежать від відношення підймальних сил до динамічного натиску. Ці умови визначаються критерієм Річардсона.

Рекомендована література: 1, 2, 3, 4, 8, 11, 13, 20, 21, 24, 26, 33.

§ 2 Припинення та запобігання горіння із застосуванням хімічно активних речовин

Як засоби об'ємного пожежогасіння, а також із метою запобігання виникнення горіння застосовуються хімічно активні речовини – інгібітори. Основними інгібіруючими вогнегасними речовинами є газоподібні або рідкі хладони, а також тверді дисперсні вогнегасні порошки й аерозолеутворюючі вогнегасні склади. Розглянемо основні способи підвищення ефективності подібних інгібіруючих речовин.

§ 2.1 Механізм запобігання та припинення горіння інгібіруванням

Широке застосування інгібіруючих вогнегасних речовин, їх висока ефективність засновані на тому, що більшість процесів горіння за хімічним механізмом є розгалужено-ланцюговими реакціями, в яких важливу роль відіграють активні проміжні продукти – вільні атоми й радикали, які мають високий рівень енергії, більший за енергію активації (активні центри полум'я АЦП).

Горіння – це прогресуюче самоприскорення процесу взаємодії компонентів суміші, яке виникає за рахунок

внутрішніх ресурсів реакційної системи, внаслідок підвищення температури (теплове займання) або внаслідок різкого збільшення концентрації активних продуктів реакції (ланцюгове займання), а частіше за рахунок впливу обох чинників разом. Збільшення числа активних проміжних продуктів призводить до того, що за певних умов концентрації цих часток лавиноподібно зростають, і, оскільки швидкість ланцюгового процесу визначається реакціями цих часток із початковими реагентами, то відповідно лавиноподібно самоприскорюється і весь процес загалом. Розглядаючи умови ланцюгового самоспалахування (розділ I, глава 1, § 2), ми зазначали, що необхідною умовою виникнення горіння є велика швидкість розгалуження ланцюгів, в порівнянні зі швидкістю їх обриву:

$$\omega_{\text{лр}} \equiv \frac{dn}{d\tau} = \omega_0 + (f - g)n.$$

Якщо горіння відбувається вище третьої межі, то процес горіння носить ланцюгово-тепловий характер і супроводжується сильним саморозігрівом, що, у свою чергу, різко підвищує швидкість розгалуження. Величина константи обриву ланцюга **g** залежить від температури набагато менше, ніж константа розгалуження **f**. При розгалужено-ланцюговому механізмі займання тепловому вибуху передує ланцюгове прискорення, отже, запобігання ланцюговому запаленню дозволяє виключити також тепловий вибух.

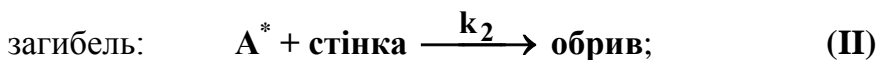
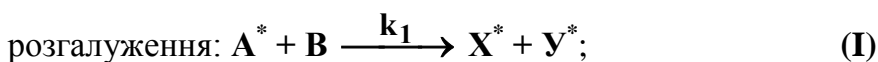
Інгібіруючі засоби впливають на конкуренцію розгалуження й обриву ланцюгів. Оскільки інгібітори реагують із носіями ланцюгів, це призводить до загибелі активних центрів (збільшується швидкість обриву

ланцюгів) і в результаті до зменшення їх концентрації, тому інгібування є одним із найбільш ефективних засобів управління процесом горіння, а також запобігання виникненню горіння. Навіть якщо g збільшується не такою значною мірою, щоб різниця $(f - g)$ стала від'ємною, зростання g призводить до сповільнення ланцюгового процесу загалом, знижує темп прискорення процесу, зменшує саморозігрів у системі.

Сутність інгібування полягає в тому, що внаслідок взаємодії активних центрів полум'я з інгібітором утворюються nereакційноздатні або малоактивні речовини, які не здатні продовжувати ланцюги або продовжують ланцюги з такою малою швидкістю, що помітну роль грають реакції їх загибелі, тобто відбувається обрив ланцюгів. При цьому інгібітор через декілька актів хімічної реакції відновлюється повністю або частково.

Загибель активного центру в реакції з інгібітором призводить до усунення не тільки тих стадій розвитку ланцюгів, в яких бере участь цей активний центр, але також і подальших стадій, тому відбувається інгібування процесу загалом.

Розглянемо в загальному вигляді схему інгібування ланцюгових реакцій, в кожній ланці яких відбувається розгалуження, а загибель активних центрів відбувається внаслідок обриву ланцюга на стінках (гетерогенний обрив), внаслідок тримолекулярних зіткнень в об'ємі (гомогенний обрив) і при взаємодії з інгібітором:



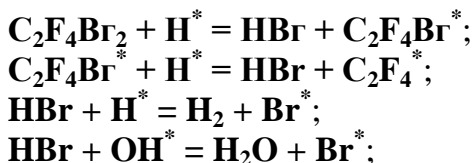


де A^* , X^* , Y^* – активні проміжні центри полум'я (АЦП);
 B – початкова речовина (окислювач);
 M – будь-яка валентнонасичена молекула реакційної суміші;

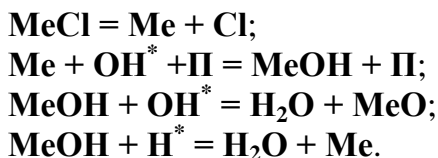
Ing – інгібітор;

k_1 , k_2 , k_3 , k_4 – константи швидкості відповідних реакцій.

Прикладом реакції (IV), взаємодії АЦП з інгібітором, можуть бути гомогенні реакції активних центрів H^* та OH^* із хладонами:



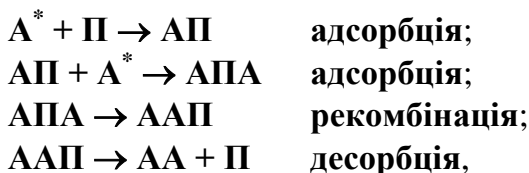
або з газоподібними частками вогнегасного порошку:



Таким чином, інгібування пов'язане із загибеллю легких і високоактивних радикалів H^* , OH^* , і при цьому виникають негорючі продукти (H_2O , MeO , $MeOH$, HBr), а також відбувається заміна первинних АЦП більш важкими і менш активними радикалами (атомами галоїдів Br^* або їх похідними – галогеналкільними радикалами $C_2F_4Br^*$), які не здатні утворювати новий активний центр.

Одна молекула хладону призводить до утворення великої кількості проміжних продуктів, які у свою чергу інтенсивно взаємодіють з АЦП, приводячи до їх загибелі.

До цього ж результату призводить введення в зону реакції твердих речовин, на поверхні яких носії ланцюгів гинуть внаслідок процесу рекомбінації. Механізм гетерогенного інгібування порошками можна виразити схемою “адсорбція → рекомбінація → десорбція”:



де A^* – активна частка (АЦП);

$П$ – тверда поверхня частки порошку.

Використовуючи метод квазістаціонарних концентрацій і позначаючи через n сумарну концентрацію всіх активних центрів, швидкість ланцюгової реакції можна виразити наступним співвідношенням:

$$\frac{dn}{d\tau} = \omega_0 + (2k_1[B] - k_2 - k_3[B][M] - k_4[Ing])n. \quad (3.51)$$

Умовою припинення горіння у разі наявності в системі інгібітора є велика швидкість обриву ланцюгів у порівнянні із швидкістю їх розгалуження. Стаціонарний стан системи виражається співвідношенням:

$$2k_1[B] = k_2 + k_3[B][M] + k_4[Ing]. \quad (3.52)$$

Замінімо концентрації початкових речовин їх молярними частками в загальній суміші: $[B] = r_B[M]$;

$[Ing] = r_{Ing}[M]$. Зробивши перетворення, отримуємо вираз для критичної концентрації інгібітора, вище за яку суміш із даним вмістом окислювача **B** не може займатися за даних температури й тиску:

$$r_{Ing} = \frac{2k_1}{k_4} r_B \left[1 - \frac{k_2}{2k_1 r_B [M]} - \frac{k_3 [M]}{2k_1} \right]. \quad (3.53)$$

Якщо вирішувати рівняння (3.53) відносно $[M]$ (сумарної концентрації суміші в об'ємі), отримаємо квадратичне рівняння, корені якого являють собою межі області займання.

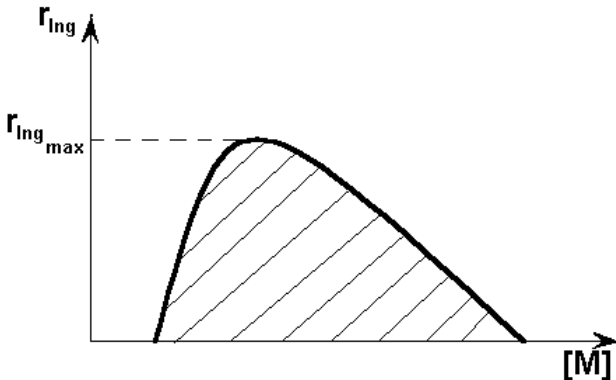


Рис. 3.8 – Область займання горючої суміші в присутності інгібітору

Реальні значення коренів існують за умови:

$$r_{Ing \max} = \frac{2k_1}{k_4} r_B \left[1 - \sqrt{\frac{k_2 k_3}{k_1^2 r_B}} \right]. \quad (3.54)$$

Даний вираз визначає той вміст інгібітору, вище за який виникнення горіння неможливо за будь-яких сумарних концентрацій i , значить, за будь-якого сумарного тиску суміші за даних значень температури й концентрації окислювача r_B .

З цієї формули можна зробити декілька основних висновків щодо підвищення ефективності використання інгібіруючих засобів. Для того щоб збільшити ефективність інгібітору, тобто зменшити його вогнегасну частку $r_{Ing_{max}}$, необхідно зменшити константу швидкості реакції розгалуження k_1 , частку окислювача r_B та збільшити константу швидкості реакції обриву ланцюга при взаємодії з інгібітором k_4 . Розглянемо, які при цьому використовуються прийоми.

1. Оскільки енергія активації процесу розгалуження ланцюгів досить значна, то з підвищенням температури швидкість розгалуження різко збільшується (залежить від температури реакції за законом “подвійної експоненти”, тобто пропорційна $\exp\{\exp(-E_{акт}/RT)\}$), в той час як швидкість обриву ланцюгів залежить від температури набагато менше. Іншими словами, із підвищенням температури коефіцієнт k_1 різко збільшується; інші коефіцієнти майже не змінюються, а отже, вогнегасна ефективність інгібітору зменшується. Таким чином, ефективність гасіння з використанням інгібітору можна підвищити шляхом одночасного *охолодження зони горіння*, наприклад, розпиленим струменем води.

Підвищення тепловтрат із зони горіння приведе до різкого уповільнення ланцюгового процесу взагалі і до зниження темпу прискорення процесу. Це, у свою чергу, веде до різкого зменшення тепловиділення й зниження температури в зоні реакції. Крім того, зі зниженням

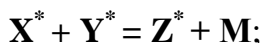
температури в зоні реакції зменшується ймовірність протікання позитивної взаємодії ланцюгів типу $\text{H}^* + \text{HO}_2^* = 2\text{OH}^*$, бо радикал HO_2^* є активним тільки за достатньо високих температур.

2. Вогнегасна концентрація інгібітору (частка $r_{\text{Ing}_{\text{max}}}$) буде тим меншою, чим менший початковий вміст окислювача r_{B} . Для підвищення вогнегасної ефективності галоїдвуглеводнів необхідно перевести горючу суміш в область багатих сумішей. Знизити концентрацію окислювача можна розбавленням горючої системи інертним газом, тобто в осередок горіння подається одночасно з інгібітором азот або діоксид вуглецю. Найбільший вплив вміст кисню виявляє на витрату хладонів, тому більш ефективними є азотно-хладонові та вуглекислотно-хладонові склади.

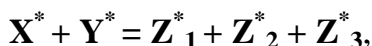
3. Перспективним способом підвищення ефективності інгібіруючих вогнегасних засобів є спільне застосування компонентів, що підсилюють сумарний ефект інгібірування. При цьому збільшується швидкість реакції обриву ланцюгів k_4 . Ефект неадитивного посилення властивостей називають *синергізмом*.

Розглянемо природу цього явища. Необхідно пригадати, що при взаємодії між собою активних центрів можуть проходити два типи реакцій:

- негативна взаємодія ланцюгів (знищення активних центрів) типу:



- позитивна взаємодія ланцюгів (заміна менш активного носія більш активним) типу:



де X^* , Y^* , Z^* – активні центри.

У ряді випадків не всі радикали, що утворюються з молекул інгібітора в первинному акті інгібірування, приводять до обриву ланцюгів; частина з них, так чи інакше, регенерує нові активні центри. Тому, якщо наявність другого інгібітора зменшує частку інгібіторних радикалів, які утворюються при розкладанні інгібітора і вступають у реакцію продовження ланцюга, то ефект спільної дії виявиться більшим, ніж сума ефектів при роздільному впливі цих інгібіторів, взятих у тих же кількостях.

Якщо за одночасного впливу різних інгібіторів проміжні продукти їх перетворення реагують між собою, приводячи до регенерації носіїв ланцюгів, тобто протікає реакція позитивної взаємодії ланцюгів, то спільний інгібіруючий вплив виявиться меншим, ніж сума дій цих інгібіторів, взятих у тій же кількості, але окремо. Цей тип неадитивності називається *антагонізмом*.

Таким чином, механізм синергетичної дії полягає або в обриві реакційних ланцюгів внаслідок взаємодії між собою радикалів, що утворюються від обох інгібіторів (негативна взаємодія ланцюгів), або внаслідок регенерації сильного інгібітора за рахунок протікання реакції радикала, що утворюється з нього, з другим інгібітором.

Посилити інгібіруючу дію хлоронів можна шляхом додавання речовин, здатних ефективно взаємодіяти з кисневмісними АЦП. Для порошкових вогнегасних речовин також характерні явища неадитивності спільного впливу різних складів на процес горіння. Міра інгібіруючого впливу порошкових складів на процеси, що протікають у полум'ї, значною мірою визначається хімічною природою основи порошку. Так, наприклад, ефект антагонізму виявляється при використанні

промислових порошкових складів **П-2АП** (як активна основа використовується діаммонійфосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) спільно з **ПСБ-3** (основа NaHCO_3). Продукти термічного розпаду кожного компонента не повністю інгібують полум'я, а частково реагують між собою, внаслідок чого ефективність суміші зменшується, в порівнянні з ефективністю кожного компонента. Навіть у сухому стані фосфати і бікарбонати вступають у реакцію взаємодії:



Газоподібні продукти, що виділяються при взаємодії, призводять до значного збільшення тиску у вогнегасниках та інших експлуатаційних посудинах, а волога, що виділяється, проникає в пори між частками, і відбувається грудкування вогнегасного порошку.

При спільному використанні промислових вогнегасних складів на основі **KCl** і **NaHCO₃**, спостерігається ефект синергізму. Так, при попаданні в полум'я часток хлориду калію, вони, нагріваючись, розкладаються з утворенням радикалів хлору й калію. Радикали хлору можуть прискорювати процес дроблення вуглеводнів, що призводить до збільшення швидкості процесу розгалуження і, у свою чергу, до прискорення горіння. Якщо другий компонент або продукти його розкладання реагують насамперед із молекулярним хлором, то при цьому елімінується (зменшується) каталітична дія галогену на процес крекінгу вуглеводневого палива, а ефект інгібування посилюється.

Для кількісного вираження вогнегасних властивостей речовини використовують величину вогнегасної ефективності **E**, рівну зворотному значенню або її

вогнегасної концентрації, або часу гасіння. Вогнегасна ефективність є зручним емпіричним параметром при оцінці ефекту застосування різних типів засобів пожежегасіння в однакових умовах використання.

Якщо у вогнище пожежі одночасно подаються декілька вогнегасних речовин, то при адитивному законі їхньої взаємодії з полум'ям сумарна середня ефективність процесу гасіння (вогнегасна ефективність суміші $E_{\text{сум}}$) може бути виражена співвідношенням:

$$E_{\text{сум}} = \sum_{i=1}^n E_i C_i = \sum_{i=1}^n \tau_i^{-1} (I_i), \quad (3.55)$$

де n – число застосовуваних вогнегасних речовин;

E_i – індивідуальні середні ефективності процесу гасіння кожним з цих речовин;

C_i – масова концентрація компонентів у суміші;

τ_i – час гасіння вогнища пожежі i -ою вогнегасною речовиною за певної інтенсивності подачі;

I_i – інтенсивність подачі i -ої вогнегасної речовини.

Подаючи результати експериментів по гасінню у вигляді діаграми “вогнегасна ефективність - концентрація компонентів”, за виглядом кривої можна встановити характер впливу тієї чи іншої пари вогнегасних засобів (рис. 3.9).

Якщо виконується адитивність вогнегасних властивостей компонентів, залежність ефективності від складу теоретично виразиться адитивною прямою $E_A - E_B$. Фактична залежність вогнегасної ефективності суміші речовин $E_{\text{ф}}$ від вмісту компонентів, що отримана в результаті експерименту, виразиться кривою $E_A - E_B$ (позначеної на діаграмі пунктиром). Положення цієї

кривої може змінюватися: вона може бути розташована *над* чи *під* адитивною прямою. Позитивне відхилення експериментальної кривої від прямої, що з'єднує значення вогнегасної ефективності чистих компонентів (точки E_A та E_B), буде свідчити про синергізм їх спільної дії, негативне – про антагонізм.

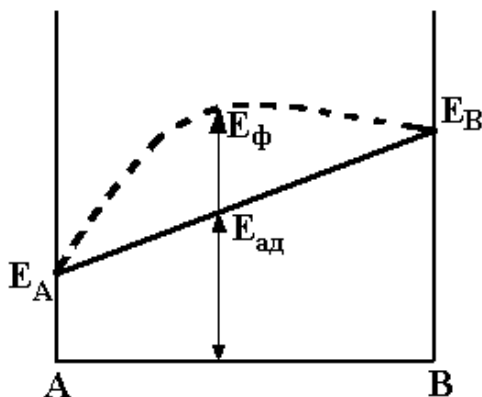


Рис. 3.9 – Діаграма вогнегасної ефективності бінарної суміші вогнегасних засобів **A** та **B**

У першому випадку час гасіння комбінацією вогнегасних речовин вогнища пожежі складає:

$$\tau_{\text{сум}} < \left(\sum_{i=1}^n E_i C_i \right)^{-1};$$

а в другому:

$$\tau_{\text{сум}} > \left(\sum_{i=1}^n E_i C_i \right)^{-1}.$$

Для бінарних сумішей вогнегасних засобів,

властивості яких сполучаються неадитивно, ступінь відхилення від адитивності зручно оцінювати за **коефіцієнтом неадитивності** K_n . Даний коефіцієнт являє собою відношення максимальної (або мінімальної) вогнегасної ефективності суміші, визначеної експериментально, E_{ϕ} , до теоретичної ефективності суміші такого ж складу $E_{ад}$, розрахованої за правилом адитивності (3.55):

$$K_n = \frac{E_{\phi}}{E_{ад}}$$

Показник коефіцієнта неадитивності визначається за допомогою аналізу експериментальних даних і залежить від видів застосовуваних вогнегасних речовин, співвідношення між інтенсивностями їхньої подачі у вогнище пожежі і ряду інших факторів. Подаючи експериментальні результати вивчення такої суміші у вигляді діаграми “коефіцієнт неадитивності – концентрація компонентів”, можна по положенню екстремуму на отриманій кривій визначити співвідношення компонентів, за якого відхилення від адитивності є максимальним. Такі дані особливо важливі при розробці рецептур багатокомпонентних вогнегасних порошоків. У практиці комбінованого пожежегасіння переважно застосовують комбінацію з двох вогнегасних речовин, наприклад, вогнегасний порошок і повітряно-механічну піну, порошок і дрібнорозпилену воду і т.п.

Отже, інгібувати можна лише такі процеси горіння, в яких протікають розгалужені ланцюгові реакції з концентраціями АЦП, що значно перевищують рівноважні. Ефективність інгібіторів залежить від хімічної

природи носіїв ланцюгів, а отже, від типу конкретного ланцюгового процесу. Так, хладони активно придушують горіння вуглеводнів, але пасивні в процесах, в яких носіями ланцюгів виступають атоми й радикали сірки й галогенів. Ця вибірковість інгібіторів враховується при їх підборі. Потрібно зазначити, що селективність впливу на горіння практично відсутня у порошкових вогнегасних засобів, що є їх істотним достоїнством. Ті процеси горіння, які протікають не за радикальним механізмом, а за механізмом прямого окислення (гетерогенне горіння вуглецю або горіння металів), не інгібіруються.

Виявлення й дослідження неадитивності спільного впливу інгібіторів на реакцію горіння відкриває нові перспективи для управління цими процесами.

§ 2.2 Газоаерозольні засоби пожежогасіння

Найбільш ефективними інгібіруючими вогнегасними засобами, що широко застосовувалися, донедавна були хладони, порошки і комбіновані склади на основі хладонів. До 1990 р. щорічний випуск хладонів у світі становив декілька тисяч тонн. Ці речовини, на перший погляд, здаються нешкідливими для людини і навколишнього середовища і є дуже ефективними засобами об'ємного пожежогасіння. Однак, за високих температур можливе самоспалахування хладону й виділення галогенів і галогенводню, що спричиняє дратівливий вплив на людину. Також після гасіння пожежі пара хладону сприяє більш інтенсивному виходу з ладу машин і агрегатів внаслідок інтенсивної корозії.

Основна небезпека хладонів полягає у тому, що вони сприяють інтенсивному руйнуванню озонового шару (приблизно в 10 разів сильніше руйнують озоновий шар,

ніж інші газоподібні вогнегасні засоби). За нормальних умов видалення хладонів із водного середовища і з атмосфери відбувається протягом 70-200 років за рахунок гідролізу і мікробіологічного руйнування, а з ґрунтів – більш ніж за 1000 років за рахунок життєдіяльності мікроорганізмів. При попаданні в тропосферу фторхлорметани не руйнуються, а при попаданні в стратосферу – зазнають фотохімічного розпаду. У свою чергу хлор і бром є сильними каталізаторами розпаду озону. Через шкідливий вплив на озоновий шар Землі виробництво хладонів було заборонено, а застосування обмежено. У зв'язку з цим гостро встало питання пошуку альтернативних вогнегасних речовин, які, не поступаючись хладонам за вогнегасною ефективністю, були б екологічно безпечними.

До альтернативних засобів пожежогасіння поставлені конкретні вимоги: відсутність або мінімальний негативний вплив на навколишнє середовище, близькість до хладонів за ефективністю припинення горіння, прийнятна вартість, безпека для людини. Останнім часом розроблені і набувають все більш широкого поширення нові засоби пожежогасіння – *аерозолеутворюючі склади* (АУС). В установках об'ємного пожежогасіння як вогнегасний агент використовуються твердофазні аерозолі, які утворюються під час згоряння зарядів АУС. За вогнегасною ефективністю аерозолі перевершують усі відомі засоби об'ємного гасіння.

Основою АУС служить окислювально-відновна твердопаливна композиція (ТПК), що складається зі спеціально підібраних хімічно стабільних у початковому стані речовин, здатних до самостійного горіння без доступу кисню.

Існують три основні типи твердопаливних композицій:

- піротехнічні, основою яких є порох;
- сумішеві, основою яких є тверде ракетне паливо;
- баліститні, основою яких є нітроцелюлоза.

Заряди, виготовлені за піротехнічною технологією, більш небезпечні, ніж виготовлені за іншими технологіями. Зазвичай піротехнічні вироби формуються методом глухого пресування із суміші окислювача й пального, при цьому коефіцієнт ущільнення складу повинен досягати 0,97–0,98. Горіння піротехнічних виробів у разі низьких (0,5–0,7) і середніх (0,7–0,9) коефіцієнтів ущільнення переходить у вибух. Крім цього, можливість переходу горіння в аномальний режим може бути викликана конструктивними особливостями генератора вогнегасного аерозолу (ГВА), наприклад, неправильним вибором вільного простору в камері згоряння над зарядом, технологічними дефектами зарядів. Однак піротехнічні заряди мають наступні переваги: широка сировинна база, низька вартість, мала чутливість до теплових впливів, хороша займистість.

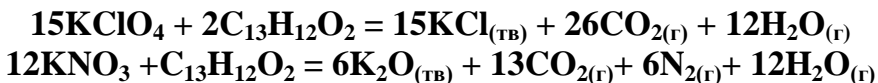
При горінні баліститних зарядів, основою яких є пластифікована важколетючими розчинниками нітроцелюлоза, неможливо уникнути в газовому середовищі аерозолу таких сполук, як N_2O , NO , NO_2 та ін. У зв'язку з цим аерозолеутворюючі баліститні заряди не знайшли широкого застосування для цілей пожежогасіння. Тільки в одній модифікації ГВА, «МАГ», використовуються такі заряди.

Переваги в порівнянні з піротехнічними і баліститними складами, особливо в частині регулювання фізико-механічних характеристик, мають сумішеві твердопаливні АУС. Вони характеризуються низькою чутливістю до удару, тертя, підвищеної температури, низьким вологовбиранням, високою вогнегасною ефективністю.

Сумішеві твердопаливні АУС являють собою гумоподібні матеріал через наявність у рецептурі як пального пластифікованих синтетичних смол. Як окислювач виступають калієвмісні неорганічні солі

(наприклад, перхлорати, нітрати, біхромати або азиди), які мають високу швидкість термічного розкладання. Для придання такому складу вогнегасних властивостей в їх рецептуру вводять спеціальні функціональні добавки.

Під час короткочасного впливу теплового імпульсу в АУС ініціюється реакція горіння. Зовнішнім високотемпературним джерелом тепла може служити електропірозапалювач, електрична спіраль тощо. Унаслідок взаємодії компонентів твердопаливної композиції генерується й одночасно подається в об'єм, що захищається, вогнегасна суміш газів (азот, вуглекислий газ, пари води) і високодисперсних твердих часток солей і оксидів лужних металів (K_2CO_3 , K_2O , KCl , KOH). Так, наприклад, при згорянні суміші фенолформальдегідної смоли (ідітол) з перхлоратом або нітратом калію утворюються наступні продукти:



Оксиди, хлориди й карбонати калію, отримані в результаті хімічних реакцій на молекулярному рівні при таких високих температурах, у потоці інших продуктів реакцій знаходяться в газоподібному стані. І тільки на виході з генератора в міру охолодження вони конденсуються в ґратчасті структури на субмікронному рівні з наступною коагуляцією часток. Як показали експериментальні дослідження з визначення гранулометричного складу вогнегасного аерозолю 80 % (за масою) конденсованих часток складають менш $1 \cdot 10^{-6}$ м. Газоподібні продукти згорання, які становлять приблизно 70 % від загального об'єму аерозолю, створюють потік для транспортування твердих часток у зону горіння.

У якості каталізатора горіння в склад АУС вводять метали (алюміній, магній), які призводять до отримання високої температури, за якої відбувається генерація вогнегасного аерозолю. Це сприяє інтенсивному протіканню процесу термічного розкладання й утворенню твердих аерозольних часток мікронних розмірів, більш повному переходу компонентів у газоподібний стан та їх частковій іонізації. Отримання ж вогнегасного порошку з таким малим розміром часток практично неможливе.

У таблиці 3.3 наведено склади газогенеруючого палива й продуктів їхнього горіння.

Таблиця 3.3 – Склад ТПК і продуктів згорання АУС різних типів

Характеристика	АПГ	ГОА	«Пурга»	ПАГ
Температура горіння, К	2740	1400	1550	1500
Компонентний склад ТПК (%)				
KNO ₃	-	51,0	38,0	85,0
KClO ₄	85,0	-	38,5	-
KCl	-	25,0	-	-
Полімерні смоли	9	22	22	15
Каталізатор горіння	6	2	1,5	-
Газоподібні продукти аерозолю (%)				
H ₂ O	27	2	4	5
CO ₂	28	38	16	7
CO	7	4	26	22
H ₂	2	1	2	23
N ₂	-	7	-	-
Загалом	64	52	48	57
Конденсовані продукти аерозолю (%)				
K ₂ CO ₃	-	33	40	39
KCl	35	14	10	-
KOH	1	1	2	4
Загалом	36	48	52	43

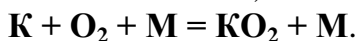
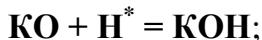
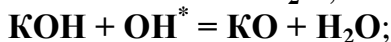
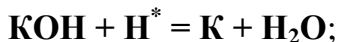
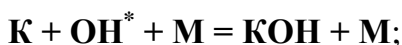
При розробці рецептур АУС і прогнозуванні їх ефективності необхідно знати, які хімічні сполуки варто синтезувати в процесі згоряння ТПК, щоб забезпечити високу вогнегасну ефективність АУС.

У результаті експериментальних досліджень по оцінці вогнегасної ефективності аерозолію індивідуальних сполук визначено ряд вогнегасної ефективності високодисперсних твердих часток (середній розмір часток не перевищував $(1\div 2)\cdot 10^{-6}$ м) різних хімічних сполук лужних металів. Вогнегасна ефективність змінюється в такій послідовності:

гідроксиди → оксиди → карбонати → бікарбонати → хлориди

Найбільш ефективними є сполуки калію.

Ефект гасіння під час використання АУС досягається за рахунок гомогенного інгібування хімічних процесів, що протікають у зоні горіння, високодисперсними твердими частками аерозолію. Відомо, що процес інгібування реакції горіння сполуками калію пояснюється тим, що гідроксид калію виводить із реакційної зони радикали OH^* і H^* :



Домінуюче значення гідроксиду металу в механізмі інгібування підтверджується тим, що при додаванні до заряду ТПК усього біля 1 % луку вогнегасна ефективність АУС збільшується приблизно на 20 %.

Таким чином, вогнегасний аерозоль за механізмом вогнегасної дії наближається до порошкових засобів пожежогасіння. Однак вогнегасні аерозолі мають принципові відмінності як від порошоків, так і від газових систем пожежогасіння:

- вогнегасна речовина знаходиться не в готовому до використання вигляді, а у хімічно зв'язаному стані;

- генерація вогнегасного аерозолу відбувається в процесі горіння АУС під час виникнення пожежі. Саме отримання аерозолу безпосередньо в момент гасіння пожежі сприяє підвищенню його інгібіруючої здатності за рахунок ефекту “свіжої”, тобто активної, поверхні часток, що беруть участь у процесі рекомбінації радикалів полум'я.

АУС мають набагато більш високу вогнегасну здатність (в 5÷8 раз вищу, ніж у хладонів і вогнегасних порошоків), оскільки за рахунок їх високої дисперсності збільшується частка гомогенного інгібування активних центрів полум'я. Так, вогнегасна концентрація стехіометричної метано-повітряної суміші для аерозольного складу становить $0,04 \div 0,08 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, хладону – $0,22 \div 0,30 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, порошку – $0,25 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, а діоксиду вуглецю – $0,7 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Висока дисперсність аерозолу, що утворюється, сприяє також *різкому збільшенню часу витання*, а отже, і часу перебування часток у полум'ї. Час існування аерозолу може становити 40÷50 хвилин. Таким чином, аерозоль, знаходячись у завислому стані, здатний підтримувати вогнегасну концентрацію у всьому об'ємі, що захищається, тривалий час. За цим параметром аерозольні вогнегасники можна розглядати як різновид газових систем.

Отже, можна відмітити цілий ряд достоїнств АУС:

- відсутність екологічної й токсичної шкідливості (на

відміну від хладонів, АУС мають нульовий озоноруйнуючий потенціал, а дим, що утворюється під час термічного розкладання АУС, має безпечний рівень токсичності і не являє небезпеки для людини);

- висока вогнегасна ефективність (у 5÷8 разів ефективніше за хладонові установки за масою вогнегасного складу, в 8÷10 разів – за габаритними показниками);
- відсутність необхідності в посудинах під тиском і системах трубопроводів, що дозволяє максимально наблизити засіб гасіння до осередку пожежі, знижуючи інерційність установки;
- знаходження АУС у твердому стані в компактних пристроях дозволяє їх використовувати для гасіння у важкодоступних місцях;
- легкість ініціювання (займання) і можливість застосування в автономному режимі (без електроживлення) з використанням термохімічного запуску робить установку незалежною від силових установок;
- надійність (АУС не чутливі до удару, детонації, тертя, температура самоспалахування вище за 550 °С) і постійна готовність до роботи в суворих кліматичних умовах (вологість до 100 %, робочий інтервал температур від –60 °С до +60 °С);
- довговічність (термін експлуатації, що гарантується, перевищує 10 років) і простота експлуатації.

Нарівні з перевагами АУС мають і недоліки. Так, використання АУС є вельми проблематичним для гасіння тліючих пожеж, оскільки відомо, що інгібіруючі вогнегасні засоби найбільш ефективні під час гасіння полум'яного горіння, яке має радикально-ланцюговий

механізм. Разом із тим відомо, що гасіння тліючих матеріалів може здійснюватися вогнегасними порошками, активною основою яких є фосфорно-амонійна сіль, яка при нагріванні утворює газонепроникну плівку. Тому останнім часом запропонований ряд нових рецептур ТПК, до складу яких уведений фосфор або фосфат калію.

Найбільш істотним недоліком є те, що аерозоль як продукт згоряння ТПК має високу температуру (близько 1500 К) і його отримання супроводжується інтенсивним форсом полум'я. Розміри високотемпературної зони, яка виникає при спрацюванні генератору, вказані в технічній документації. Для генераторів типу АПГ-3 високотемпературна зона (температура газу перевищує 300 °С) поширюється на відстань 0,5 м. Безпечна відстань становить 1,0 м. Для генераторів типу АПГ-10 високотемпературна зона з температурою понад 700 °С поширюється на відстань 0,5 м. Безпечна відстань становить 1,5 м.

Нагрітий аерозоль конвекційно спливає під стелю і тільки в міру охолодження поширюється по всьому об'єму приміщення, що захищається. Процес природного охолодження є досить повільним, що значно збільшує час гасіння осередків пожежі на нижній позначці (а саме таке розташування осередків характерно для більшості реальних пожеж), а за наявності нещільності в огорожуючих конструкціях витіки АУС можуть стати такими істотними, що вогнегасна концентрація не буде створюватися (особливо у високих приміщеннях).

Проведена оцінка часу охолодження хмари гарячого аерозолю шляхом вирішення рівняння теплового балансу:

$$c_p \rho V \frac{dT}{dt} = \alpha S (T - T_0), \quad (3.56)$$

де c_p – теплоємність аерозолі, $\text{кДж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$;

ρ – густина аерозолі, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$;

T , T_0 – температура аерозолі і навколишнього середовища відповідно, К ;

α – коефіцієнт теплообміну, $\text{кДж}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$;

S – площа поверхні хмари аерозолі, м^2 ;

V – об'єм хмари аерозолі, м^3 ;

τ – час охолодження хмари аерозолі, с .

Після інтегрування й потенціювання рівняння (3.56) отримуємо температуру хмари аерозолі на будь-який момент часу τ :

$$T = T_0 + (T_{\text{поч}} - T_0) \exp\left(-\frac{\alpha S}{c_p \rho V} \tau\right), \quad (3.57)$$

де $T_{\text{поч}}$ – температура хмари аерозолі в момент отримання ($\tau = 0$).

Якщо ввести безрозмірні параметри, безрозмірну температуру $\Theta = \frac{T - T_0}{T_{\text{поч}} - T_0}$ і масштаб часу $\chi = \frac{\alpha S}{c_p \rho V}$, тоді рівняння (3.57) можна записати у вигляді:

$$\Theta = e^{-\chi \tau}. \quad (3.58)$$

У разі $\chi \tau = 2,3$ хмара аерозолі охолоне на 90% ($\Theta = 0,1$ або 10% від первинного розігріву). Якщо прийняти, що повне охолодження хмари аерозолі досягається за умови $\Theta = 0,01$, то безрозмірний час охолодження становить $\chi \tau = 4,6$, а повний час охолодження хмари гарячого аерозолі можна представити у вигляді:

$$\tau_{\text{охол}} = 4,6 \frac{c_p \rho V}{\alpha S}. \quad (3.59)$$

Проведений аналіз підтверджує той факт, що затягування часу гасіння пов'язане з високим ступенем нагрітості аерозолію.

Одним із обмежень щодо застосування газоаерозольних генераторів є підвищення тиску в приміщенні під час спрацювання генераторів, яке за певних умов може зруйнувати скління, що призведе до значного витоку аерозолію через отвори, які утворилися. Втрати аерозолію можуть виявитися настільки великими, що аерозольна установка не справиться з гасінням пожежі в приміщенні, яке захищається.

Однак, останнім часом розроблений і перевірений ряд генераторів із застосуванням охолоджуючих пристроїв, які забезпечують ліквідацію форсу полум'я і дозволяють отримати на виході струмінь аерозолію з температурою не вище за 120 °С. Охолоджений аерозоль більш рівномірно розподіляється по приміщенню, що захищається.

Ліквідація форсу полум'я й зниження температури аерозолію може досягатися:

- застосуванням АУС, які практично не дають полум'я при горінні (подібний принцип застосовується в таких генераторах, як АПГ, МАГ, ОСА);
- використанням в генераторах спеціальних насадок-охолоджувачів. Прикладом подібних генераторів служать генератори СОТ, ГОА, АГАТ.

В насадках-охолоджувачах застосовують два способи охолодження високотемпературного потоку аерозолію – термохімічний і газодинамічний.

Термохімічний спосіб заснований на поглинанні

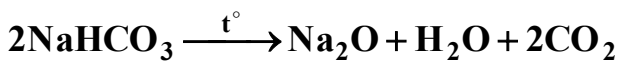
тепла порошкоподібним аблюючим матеріалом.

Абляція – винесення речовини з поверхні твердого тіла потоком гарячого газу за рахунок оплавлення й випаровування або сублимації. Саме на принципі абляції заснований захист ракет при вході в атмосферу, а також охолодження камер ракетних двигунів.

ТПК розміщується в камері згоряння, розташованій у центральній частині генератора. Аерозоль, що утворюється, при своєму рушенні до виходу може охолоджуватися в безконтактному й контактному режимах.

За *безконтактного режиму* охолодження високотемпературні продукти горіння АУС проходять через лабіринт каналів, що складаються з подвійних стінок, між якими як охолоджувач засипаний звичайний вогнегасний порошок. За рахунок нагріву стінок каналу порошок частково розкладається й виділяє додаткову кількість інертних газів у потік аерозолу, а частково залишається у вихідному стані. Такий спосіб дозволяє знизити температуру аерозолу до 200 °С без зменшення його вогнегасної ефективності.

Температура аерозолу на виході з генератора залежить від виду й маси охолоджувача, площі поверхні й часу контакту аерозолу зі стінками каналу. Найкращі результати виходять з аблюючим порошком **ПСБ-3**, основою якого є бікарбонат натрію. При цьому відбувається термічне розкладання бікарбонату натрію за реакцією:



Контактний режим охолодження полягає в тому,

що на шляху розжарених продуктів згоряння АУС встановлюється додаткова насадка, заповнена пористим охолоджувачем, частіше за все на основі оксалатів лужних металів. Відбувається безпосередній контакт аерозолі й охолоджувача, який розкладається з ендотермічним ефектом, охолоджуючи аерозоль і виділяючи при цьому додаткову кількість інертних газів. У залежності від конструкції насадки і фізико-хімічних властивостей охолоджувача, цей спосіб дозволяє знизити температуру аерозолі до $200 \div 400$ °С.

Збільшення опору теплообмінника призводить до збільшення втрат часток порошку в аерозолі, що знижує його вогнегасну ефективність. До того ж варто мати на увазі, що при інтенсивному охолодженні АУС відбувається конденсація хлориду й карбонату калію, а при різкому зниженні швидкості АУС у насадці конденсована фаза встигає коагулювати в більш великі конгломерати. При цьому частина конденсованої фази АУС фільтрується охолоджувачем, а частина – виноситься газовим потоком, у результаті чого вогнегасна ефективність охолодженого АУС знижується приблизно в $2 \div 3$ рази. Цю обставину необхідно враховувати при визначенні кількості генераторів вогнегасного аерозолі для протипожежного захисту приміщень.

Газодинамічний спосіб охолодження заснований на введенні в потік аерозолі охолоджувача, в якості якого можуть використовуватися повітря, азот, вуглекислота, вода, водні розчини солей натрію і калію. Як результат, застосування води або водних розчинів солей є найкращим, оскільки вони мають високі значення теплоємності і теплоти пароутворення.

Для реалізації цього методу пропонується ежекційний генератор, який включає камеру згоряння, в

якій розміщуються шашка АУС, робоче сопло для формування потоку аерозолю, приймальна камера для формування потоку охолоджувача, камера змішування, пристрій запалювання.

У корпусі генератора процес горіння заряду АУС протікає за надлишкового тиску. Випуск аерозолю здійснюється через декілька соплових отворів, швидкість продуктів згорання в яких, в залежності від перепаду тиску, може досягати швидкості звуку. Сутність способу полягає в тому, що через прикріплену до корпусу генератора з боку соплового блока газодинамічну насадку, за рахунок великої швидкості високотемпературного потоку аерозолю, забезпечується підсос повітря для охолодження. Ємність з охолоджувачем розташовується горизонтально у вигляді кожуха камери змішування і має отвір для сполучення з приймальною камерою, забезпечуючи максимальне наближення рівня вільної поверхні охолоджувача до вхідної ділянки камери змішування.

Існують також наукові розробки, в яких пропонується метод охолодження, заснований на проходженні гарячого аерозолю через охолоджувач (барботування). Метод перспективний для захисту резервуарів із легкозаймистими й горючими рідинами і полягає в тому, що аерозоль, який утворюється, за допомогою приєднаного до резервуара генератора подається в нижню частину резервуара і спливає у верхню частину за рахунок різниці густини АУС і рідини.

Таким чином, узагальнений аналіз основних процесів взаємодії вогнегасного аерозолю з полум'ям показує, що механізм об'ємного гасіння обумовлений, насамперед, інгібуванням хімічних реакцій в полум'ї високодисперсними твердими частками аерозолю, а також

розбавленням горючого середовища газоподібними негорючими продуктами реакції горіння АУС.

§ 2.3 Фактори, що впливають на вогнегасну ефективність АУС

Ефективність пожежогасіння аерозолеутворюючими вогнегасними складами багато в чому визначається хімічним, кількісним і дисперсним складом їхньої твердої фази. Ці характеристики в реальних умовах пожеж під впливом різних зовнішніх факторів (вологості, рухливості, температури середовища, наявності розвинутої твердої поверхні вбудованих в об'єм конструкцій і ін.) можуть істотно змінюватися, приводячи до помітної зміни вогнегасної здатності й у цілому параметрів процесу пожежогасіння.

Найважливішим показником усіх засобів об'ємного пожежогасіння є вогнегасна здатність, тобто здатність визначеної за величиною масової (об'ємної) концентрації (питомої витрати) вогнегасної речовини ($\text{г}\cdot\text{м}^{-3}$) запобігати запаленню вибухонебезпечної газоповітряної суміші або припинити дифузійне горіння в одиниці об'єму, що захищається. За інших рівних умов ефективність аерозольного пожежогасіння тим вище, чим вище вогнегасна здатність утвореного аерозолю, тобто чим менше питома вогнегасна витрата (масова концентрація) АУС.

Один із найбільш поширених і універсальних методів оцінки вогнегасної здатності заснований на впливі досліджуваної вогнегасної речовини на область поширення (запалення) полум'я в гомогенній суміші горючої речовини з повітрям. За вогнегасну здатність приймають питому кількість досліджуваної вогнегасної речовини, що відповідає мису кривої флегматизації.

Отримані величини, що характеризують флегматизацію попередньо приготовлених сумішей горючої речовини й окислювача (повітря), можуть братися як вогнегасні концентрації при пожежогасінні і попередженні вибухів.

Вогнегасна ефективність АУС за інших рівних умов багато в чому визначається наступними показниками: ступенем перетворення вихідної маси заряду в аерозоль, газопродуктивністю, складом газової фази, хімічним і дисперсним складом твердих часток аерозолу й співвідношенням газової й твердої фаз аерозолів. У різних модифікацій АУС ці показники можуть істотно відрізнятись, що визначає і розходження ефективності гасіння газового полум'я.

Чим вище показники ступеню перетворення АУС в аерозоль, газопродуктивності, вмісту азоту, вуглекислого газу в газовій фазі, дисперсності твердих часток, тим вище вогнегасна ефективність. Найбільш ефективними є тверді частки оксидів, гідрооксиду і вуглекислих солей калію. Співвідношення твердої й газової фаз (за масою), при якому для різних рецептур АУС забезпечується висока вогнегасна ефективність отриманого аерозолу, складає $0,35 \div 0,55$. Зміна величини співвідношення у бік збільшення чи зменшення веде до зниження вогнегасної ефективності АУС. Це обумовлено, з одного боку, тим, що утворена велика кількість інертних газових розріджувачів (за рахунок зменшення кількості твердих часток) має значно більш низьку вогнегасну здатність у порівнянні з твердими частками, що і визначає в цьому випадку зниження вогнегасної ефективності. З іншого боку, збільшення виходу в аерозоль великої кількості часток (за рахунок зменшення газопродуктивності) веде до істотного росту їхньої концентрації, що викликає значну коагуляцію, ріст розмірів часток, осідання і як наслідок –

зниження вогнегасної здатності АУС.

Значний вплив на ефективність гасіння дифузійного полум'я вуглеводнів різними аерозолеутворюючими складами має вміст кисню в окислювальному середовищі. Встановлено, що вогнегасна ефективність складів АУС із збільшенням вмісту кисню в об'ємі, що захищається, різко знижується. Так, при збільшенні концентрації кисню від 20 до 30 %, питома вогнегасна витрата АУС збільшується більше, ніж у 6 разів, а у разі вмісту кисню 70 % ефект гасіння не досягається навіть за питомої витрати АУС $2000 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$. У разі зменшення вмісту кисню в повітрі об'єму, що захищається, відбувається зниження швидкості хімічної реакції й температури полум'я. За таких умов високодисперсні тверді частки аерозолі більш тривалий час контактують із зоною хімічних реакцій полум'я і більш повно реалізують свої фізико-хімічні властивості (більш ефективним є інгібування ланцюгових реакцій у полум'ї, поглинання тепла із зони горіння при нагріванні, плавленні, випаровуванні й розкладанні твердих часток і ін.), що в кінцевому рахунку і визначає високу ефективність припинення горіння.

Для пожежогасіння найчастіше застосовуються рецептури АУС із коефіцієнтом забезпеченості окислювачем $\alpha_{\text{ок}} \approx 0,4 \div 0,8$ (тобто коли кисню в складі окислювача АУС недостатньо для повного окислювання паливних компонентів). При цьому догорання недоокислених продуктів реакції відбувається за рахунок кисню повітряного середовища об'єму, що захищається. Під час гасіння пожежі використання таких складів з масовою концентрацією АУС $50 \div 100 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$ (вихід азоту та вуглекислого газу становить $0,4 \div 0,7 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1}$) призводить до зниження вмісту кисню в об'ємі, що захищається, у середньому на $1 \div 4 \%$.

Підвищення вологості повітряного середовища у початковий момент утворення аерозолі сприяє збільшенню його вогнегасної здатності. Так, для усіх випробуваних АУС при збільшенні відносної вологості з 50 до 95 % у перші 5-10 с спостерігається зниження питомої вогнегасної витрати на 15-20 %. Цей факт обумовлений утворенням більшої кількості ефективних гідрооксиду та гідратованих солей калію. Збільшення часу контакту утвореного аерозолі з вологим повітрям призводить до помітного зниження вогнегасної здатності. Через 120 с після утворення вогнегасного середовища в атмосфері з відотною вологістю 50-70 % зниження показника вогнегасної здатності (питомої витрати) АУС становило близько 25 % від початкової величини, а в атмосфері з вологістю 95 % відбувалося зниження вогнегасної здатності приблизно в 1,5÷2,0 рази. Цей факт обумовлений тим, що в середовищі з високою вологістю спостерігається більш висока швидкість коагуляції твердих часток, прилипання до твердих поверхонь і осідання.

Гасіння пожежі за умови підвищеної початкової температури середовища і пожежного навантаження потребує більш високої витрати всіх вогнегасних речовин, тобто вогнегасна здатність засобів об'ємного гасіння з підвищенням початкової температури середовища знижується. Збільшення видаткових характеристик відбувається до визначеної величини, а надалі змінюється незначно. Дані закономірності пожежогасіння характерні і для об'ємного гасіння пожеж аерозолями АУС. Так, якщо за початкової температури 25-35 °С питома вогнегасна витрата АУС складає 30-35 г·м⁻³, то при температурах 100, 150, 200, 250 і 270 °С значення вогнегасної здатності зменшувалося приблизно в 1,16; 1,26; 1,35; 1,43 і 1,45 рази.

Перемішування середовища (вентилювання усередині об'єму, що захищається) при аерозольному пожежогасінні впливає на ефективність і параметри процесу гасіння. Залежність питомої вогнегасної витрати АУС і часу гасіння від швидкості перемішування середовища виражається кривою, близькою до параболи. Нижня екстремальна точка відповідає оптимальному режиму перемішування, при якому забезпечується гасіння пожежі мінімальною питомою витратою АУС за мінімальний час. З одного боку (ліва гілка параболи) перемішування середовища в об'ємі сприяє більш швидкому і рівномірному розподілу вогнегасної кількості аерозолі з мінімальними втратами його вогнегасної здатності. З іншого боку (права гілка параболи) при досить високих швидкостях перемішування відбувається зниження в часі вогнегасної здатності аерозолі в результаті коагуляції й осаджування часток на твердих поверхнях, що не може компенсуватися швидкою доставкою аерозолі у вогнище пожежі.

Наявність в приміщенні різних вбудованих конструкцій, як правило, ускладнює рівномірний розподіл аерозолі по об'єму, що захищається, а отже, й гасіння пожеж (особливо в негерметичних приміщеннях). Ступінь впливу перешкод на вогнегасну здатність аерозолі і час гасіння осередків пожежі багато в чому залежить від форми, розмірів, площі і шорсткості поверхні, кількості, розподілу по перетині й об'єму вбудованих конструкцій-перешкод. Як показник, що характеризує вплив перешкод на зміну вогнегасної здатності аерозолі прийняте відношення площі "робочої" (тобто дотичної з аерозолем) поверхні вбудованих перешкод до об'єму приміщення, що захищається.

Одиночні, перфоровані з великим коефіцієнтом

проникності ($0,6 \div 0,8$), суцільні конструкції, що перекривають поперечний переріз не більше ніж на 60 % і не створюють режимів плинину по каналах і лабіринтах, незначно впливають на зниження вогнегасної здатності аерозолі, але в раді випадків можуть істотно (у 2-3 рази і більше) збільшувати час гасіння. У негерметичних об'ємах (при ступені негерметичності більше 0,5 %) потрібна додаткова кількість АУС та більш висока інтенсивність подачі аерозолі. За наявності конструкцій каналного типу із шорсткуватою поверхнею (стелажне складування, шафова апаратура і т.п.), відбувається помітне зниження вогнегасної здатності аерозолі і збільшення часу гасіння навіть при надлишковій кількості АУС.

Внаслідок сказаного за реальних умов гасіння пожежі на вогнегасну здатність аерозолів АУС помітний вплив можуть чинити різні зовнішні фактори (вологість, рухливість, температура середовища, вбудовані перешкоди та ін.), незнання чи неврахування яких може привести до істотного зниження ефективності гасіння і до того, що пожежа не буде ліквідована. При врахуванні можливих зовнішніх впливів і правильному виборі способу і параметрів процесу подачі аерозолі досягається висока ефективність і надійність аерозольного пожежогасіння. При цьому варто врахувати, що збільшення питомих масових вогнегасних витрат АУС може складати $20 \div 40$ % і більше від величини мінімальних значень, отриманих у нормальних умовах, і для більшості вуглеводневих паливних питомих витрати можуть складати $40 \div 60$ г·м⁻³.

Рекомендована література: 2, 3, 4, 6, 8, 11, 13, 16, 21, 24, 26, 27, 31, 33.

Питання для самоперевірки:

1. Основні принципи запобігання вибухів парогазових систем.

2. Механізм вогнегасної дії нейтральних газів. Показник вогнегасної ефективності нейтральних газів.

3. Принципи флегматизації. Потенціал горючості. Суміші, граничні за горючістю, мінімальна флегматизуюча концентрація нейтральних газів.

4. Типи флегматизуючих вогнегасних засобів. Підвищення ефективності флегматизуючих газів.

5. Механізм вогнегасної дії інгібіруючих засобів. Методи підвищення ефективності.

6. Ефект синергізму та антагонізму при спільному використуванні декількох інгібіторів.

7. Типи інгібіруючих вогнегасних засобів, відмінні особливості. Особливості застосування аерозолеутворюючих засобів.

8. Принцип дії генераторів аерозолеутворюючих складів. Типи охолоджувачів.

9. Механізм вогнегасної дії аерозолеутворюючих засобів. Відмітні особливості, переваги та недоліки АУС.

10. Фактори, що впливають на вогнегасну ефективність АУС.

ГЛАВА 3. ПРИПИНЕННЯ ГОРІННЯ З ВИКОРИСТАННЯМ ВОДИ

Нарівні з розробкою і впровадженням в практику нових вогнегасних засобів, багато фахівців пожежної охорони продовжують приділяти пильну увагу воді як одному з найбільш широко поширених і найбільш універсальних засобів, які застосовуються для гасіння пожеж. За даними статистики серед первинних засобів пожежогасіння безперечним лідером є вода, яка застосовувалася у 90% випадків від загальної кількості пожеж, які гасилися первинними засобами пожежогасіння.

Вода надійна й ефективна при гасінні пожеж, пов'язаних з горінням речовин у всіх трьох агрегатних станах. Факторами, що обумовлюють достоїнства води як вогнегасного засобу, є доступність і дешевина, простота збереження і застосування, відсутність отруйності і значна теплоємність, відносні хімічна інертність та термічна стійкість, яка набагато перевищує термічну стійкість інших негорючих рідин. Висока рухливість і мала стискуваність забезпечують легкість транспортування води і доставки її (у виді суцільних струменів) у зону горіння, віддалені і важкодоступні місця. Однак, при гасінні водою, в більшості випадків через недосконалість техніки подачі і розпилення води, а також внаслідок ряду інших причин не реалізуються її унікальні фізичні властивості.

§ 1 Вогнегасний вплив води

Припинення горіння водою обумовлюється її охолоджуючою дією, розбавленням горючого середовища парами, що утворюються при випаровуванні, ізоляцією

горючого матеріалу від кисню повітря або механічним впливом на речовину, яка горить, тобто зривом полум'я. Практично всі чинники діють одночасно, але домінуючим в кожному конкретному випадку є один або два.

Так, наприклад, при подачі тонкорозпилених струменів води в полум'я гасіння відбувається за рахунок охолодження зони горіння. Також внаслідок випаровування об'єм води збільшується в 1700 разів, завдяки чому відбувається розбавлення компонентів горючої системи негорючою водяною парою. Однак, через нетривалість контакту води з зоною горіння водяної пари в полум'ї утворюється недостатньо, тому її роль в припиненні горіння не є домінуючою.

При подачі води на палаючу речовину компактними струменями припиняється горіння внаслідок охолодження або ізоляції речовин, які горять, а в разі гасіння газових фонтанів можливий також зрив полум'я механічною дією потужного водяного струменя за рахунок відокремлення зони горіння, тобто джерела запалення, від горючої системи.

В якості ізолюючого засобу вода виступає при гасінні нерозчинної в ній рідини з відносною густиною більше за одиницю, наприклад, сірковуглецю або твердих речовин, які можна залити водою, наприклад, в підвалах або трюмах. Наступний ефект гасіння заснований на розбавленні розчинних у воді деяких горючих речовин і втрати ними здатності горіти (наприклад, спирт, ацетон, розчиняючись у воді, утворюють негорючі суміші).

Під час гасіння тліючих пожеж ефект флегматизації водяною парою також не є визначальним, оскільки в самій горючій речовині міститься достатня для горіння кількість кисню, тому домінуючим механізмом припинення гетерогенного горіння є охолодження зони горіння.

Умовою гасіння пожежі є забезпечення певної інтенсивності тепловідведення від зони горіння або від горючої речовини $Q_{\text{відв}}$, що призводить до зниження їх температури до певного чисельного значення, при якому горіння повністю припиниться. Необхідне тепловідведення може бути забезпечений за рахунок поглинання тепла вогнегасним засобом на протікання ендотермічних процесів його нагріву та фазового переходу $Q_{\text{погл}}$. Отже математичним виразом умови гасіння пожежі за допомогою охолоджуючого вогнегасного засобу є співвідношення:

$$Q_{\text{погл}} > Q_{\text{відв}}. \quad (3.60)$$

Інтенсивність теплопоглинання буде визначати необхідну питому витрату води та інтенсивність її подачі, при цьому параметри пожежогасіння будуть залежати від виду горючої речовини, її агрегатного стану та режиму горіння.

§ 1.1 Гасіння методом охолодження зони горіння

У разі горіння газів охолодження самих компонентів горючої суміші практично не має сенсу, оскільки газоповітряні суміші відповідного складу здатні горіти за будь-якої початкової температури. Тому тепло відводити необхідно безпосередньо від зони горіння. Тоді умовою гасіння є зниження температури зони горіння нижче за температуру погасання, яке реалізовується за умови, що від зони горіння буде відведено:

$$Q_{\text{відв. зг}} = 0,1 \cdot Q_{\text{н}}, \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1},$$

де Q_n – теплота згоряння горючої речовини, кДж·кг⁻¹.

У разі дифузійного горіння пари, що відтікає з вільної поверхні горючої рідини, справедлива та ж умова гасіння, що й для газів.

У турбулентному полум'ї важко виділити реакційну зону, тому структуру полум'я спрощують і вважають його деяким фізичним об'ємом у видимих межах з середніми за об'ємом параметрами.

При введенні води в зону горіння збільшується інтенсивність тепловідведення за рахунок видалення значної частини тепла реакційної зони на ендотермічні процеси нагріву і фазового перетворення. Причиною хорошого теплопоглинання води є високі значення її питомої теплоємності та теплоти пароутворення. Тоді питома кількість тепла, що поглинається одним кілограмом води ($m_v = 1$ кг), становить:

$$q_{\text{погл.}} = c_{p_v} (T_{\text{кип}} - T_0) + H_{\text{вип}} + c_{p_{\text{п}}} (T_{\text{пол}} - T_{\text{кип}}), \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1}. \quad (3.61)$$

Підставивши чисельні значення вхідних величин, отримаємо $q_{\text{погл.}} \approx 4000$ кДж·кг⁻¹, тобто теоретично один літр води, введеної в зону горіння, при повному її випаровуванні і нагріванні пари води до температури полум'я, здатний відняти від факела полум'я 4000 кілоджоулів тепла.

Питому витрату води g_v , яку потрібно забезпечити для гасіння дифузійного факела полум'я, можна визначити як відношення необхідної інтенсивності тепловіддачі до кількості тепла, що поглинається одним кілограмом води:

$$g_{\text{в}} = \frac{Q_{\text{відв. ЗГ}}}{Q_{\text{погл.}}}, [\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}]. \quad (3.62)$$

Теоретично для припинення горіння висококалорійних вуглеводнів з $Q_{\text{н}} \approx 40000 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ треба подати в факел полум'я:

$$g_{\text{в}} \approx \frac{0,1 \cdot 40000}{4000} = 1 [\text{л} \cdot \text{кг}^{-1}].$$

Вода, потрапляючи в зону горіння, встигне повністю випаруватися тільки за умови, що час прогрівання та випаровування краплі буде не більше часу її польоту в осередку горіння. Розглянемо чинники, що визначають величину цих часових проміжків.

Час польоту краплі залежить від шляху, який проходить крапля в полум'ї, та швидкості її польоту. Шлях, який проходить крапля води в полум'ї, визначається температурою та розмірами самого полум'я, а також положенням пристрою, що розпилює. Температура газового потоку, що відтікає від поверхні горючого матеріалу, може змінюватися від 500 до 1300 К. Розміри факела полум'я (діаметр об'єкта, що горить, або горизонтальна протяжність полум'я) часто вимірюються десятками метрів, а площа пожежі при цьому вимірюється сотнями квадратних метрів. Положення пристрою, що розпилює, відносно факела полум'я визначається конструктивними особливостями розпилювача та зовнішніми умовами (наприклад, швидкістю вітру). На сьогодні можливо створити такі умови, за яких довжина шляху пробігу крапель в полум'ї коливається в межах від 1,5 до 6,0 м.

Швидкість руху краплі води в газовому потоці залежить від її розміру і натиску на розпилювачі. В момент вильоту з сопла розпилювача крапля має початкову швидкість W_0 . Наприклад, розпилювачі механічного типу створюють початкову швидкість витікання від 16 до 25 м·с⁻¹. Під дією сил тяжіння та опору газового середовища крапля в перший час рухається з убутним прискоренням. У деякий момент часу прискорення стане рівним нулю, і потім крапля буде рухатися з постійною швидкістю відносно газового потоку. Така швидкість називається *швидкістю витання*, при якій сила тяжіння краплі урівноважена силою аеродинамічної взаємодії краплі з потоком газу.

Швидкість осадження визначається на прикладі осадження одиночної краплини, що має форму кулі з діаметром d_k в нерухомому середовищі. Сила, яка рухає краплину, визначається різницею між вагою краплини G і силою виштовхування A (сила Архімеда), яка дорівнює вазі газового середовища в об'ємі краплини:

$$G - A = \frac{\pi \cdot d_k^3}{6} g(\rho_k - \rho_r), \quad (3.63)$$

де g – прискорення вільного падіння, м·с⁻²;

d_k – діаметр краплі, м;

ρ_r, ρ_k – густина газового середовища і краплі відповідно, кг·м⁻³.

При русі краплини в газовому середовищі виникає сила опору $F_{\text{опор}}$, яка у випадку рівномірного руху сферичної краплі визначається за формулою, структура якої була запропонована ще Ньютоном:

$$F_{\text{опор}} = \frac{\pi \cdot d_k^2}{4} \cdot \frac{\rho_{\Gamma} \cdot W_{\Gamma}^2}{2} \cdot C_x, \quad (3.64)$$

де C_x - коефіцієнт лобового опору;

W_{Γ} - швидкість газового потоку.

Коефіцієнт лобового опору C_x залежить від форми тіла, що обтікається, і числа Рейнольдса **Re**.

У початковий момент осадження краплина під дією сили тяжіння буде рухатися прискорено, але зі збільшенням швидкості зростає опір і, відповідно, зменшується прискорення. Дуже швидко настане динамічна рівновага сил, коли сила опору середовища зрівняється з силою ($G - A$), яка рухає краплину. Починаючи з цього моменту, краплина буде рухатися рівномірно, з постійною швидкістю $W_k = W_{\Gamma}$. Цю швидкість і називають *швидкістю витання*. Швидкість витання можна визначити за допомогою умови рівності сили, що рухає краплину, і сили опору середовища:

$$\frac{\pi \cdot d_k^3}{6} \cdot g(\rho_k - \rho_{\Gamma}) = C_x \cdot \frac{\pi \cdot d_k^2}{4} \cdot \frac{\rho_{\Gamma} \cdot W_k^2}{2},$$

звідки

$$W_{\text{вит}} = \sqrt{\frac{4gd_k(\rho_k - \rho_{\Gamma})}{3\rho_{\Gamma}C_x}}. \quad (3.65)$$

За приблизними підрахунками встановлено, що краплі діаметром до $100 \cdot 10^{-6}$ м за початкової швидкості $100 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ вже через 0,4 секунди повністю втрачають початкову швидкість і набувають швидкості витання. При

цьому вони встигають пройти шлях біля 0,25 м від розпилувача. Зі збільшенням розмірів крапель швидкість витання збільшується і для крапель діаметром $(100 \div 150) \cdot 10^{-6}$ м коливається в межах від 0,1 до 0,3 м·с⁻¹. Якщо не враховувати швидкість самого газового потоку відносно поверхні речовини, що горить, то час перебування таких крапель в полум'ї становить від 6 до 60 секунд. В дійсності краплі у факелі рухаються відносно поверхні речовини значно швидше за рахунок того, що їх несе загальний потік повітря і газів, який створюється струменем розпилувача.

Крапля, що пролітає через розжарені гази, буде нагріватися, випаровуватися і зменшуватися в розмірі аж до повного її зникнення. Кількість тепла Q , яку отримує крапля від розжарених продуктів горіння у факелі полум'я, визначається за законом Ньютона:

$$Q = \pi d_k^2 \alpha (T_\Gamma - T_k), \quad (3.66)$$

де T_Γ , T_k – температура газового середовища і краплі відповідно;

α – коефіцієнт тепловіддачі.

Припустимо, що все тепло, що поступає до краплі, спочатку витрачається тільки на її нагрівання і при цьому не відбувається випаровування та зменшення розмірів краплі, тоді:

$$\pi (d_k^0)^2 \alpha (T_\Gamma - T_k) = \frac{1}{6} \pi (d_k^0)^3 \rho_k c_{p_k} \frac{dT_k}{dt},$$

де d_k^0 – початковий діаметр краплі;

c_{p_k} – теплоємність краплі.

Після спрощення і розділення перемінних отримаємо рівняння:

$$d\tau = \frac{\rho_{\kappa} c_{p\kappa} d_{\kappa}^0}{6\alpha(T_{\Gamma} - T_{\kappa})} dT_{\kappa}.$$

Інтегруючи це рівняння в межах при $\tau = 0$ $T_{\kappa} = T_0$, а при $\tau = \tau_{\text{наг}}$ $T_{\kappa} = T'_{\kappa}$ і враховуючи, що температура газового середовища у факелі значно більша, ніж температура краплі, можна, скориставшись розкладенням логарифму, отримати:

$$\tau_{\text{наг}} = \frac{\rho_{\kappa} c_{p\kappa} d_{\kappa}^0}{6\alpha} \frac{T'_{\kappa} - T_0}{T_{\Gamma} - T_0}, \quad (3.67)$$

де T'_{κ} – температура краплі в кінці нагрівання.

Коефіцієнт тепловіддачі α залежить насамперед від радіуса краплі, яка випаровується, і швидкості її польоту і визначається як функція критерію Рейнольдса:

$$\alpha = \frac{\lambda_{\Gamma}}{r_{\kappa}} \left(1 + 0,08 \text{Re}^{2/3} \right), \quad (3.68)$$

де r_{κ} – радіус краплі;

λ_{Γ} – коефіцієнт теплопровідності газового середовища;

Re – критерій Рейнольдса.

Розрахунки показують, що при русенні крапель води в газовому середовищі з температурою біля 1000 °С з

швидкостями витання, обчисленими згідно з (3.65), критерій Рейнольдса буде значно меншим за одиницю. Це дозволяє з достатньою точністю вважати:

$$\alpha = \frac{\lambda_{\Gamma}}{r_{\kappa}}. \quad (3.69)$$

Тоді формулу (3.67) можна переписати у вигляді:

$$\tau_{\text{наг}} = \frac{\rho_{\kappa} c_{\rho_{\kappa}} \left(r_{\kappa}^0 \right)^2}{3 \lambda_{\Gamma}} \frac{T'_{\kappa} - T_0}{T_{\Gamma} - T_0}. \quad (3.70)$$

При дослідженні процесу випаровування крапель води розмірами від $1 \cdot 10^{-3}$ м до $2 \cdot 10^{-3}$ м в потоку повітря, нагрітого до температури, що перевищує температуру кипіння рідини, було показано, що навіть при температурі повітря 700°C і вище температура краплі не досягає температури кипіння. Максимальна температура T'_{κ} , до якої може прогрітися крапля води, пролітаючи через потік гарячих газів, буде залежати від температури газового середовища. Необхідно відмітити, що стаціонарна температура краплі T'_{κ} слабо залежить від початкової температури рідини і від розміру краплі. Динаміка наближення температури краплі до стаціонарного значення відображена на рис. 3.10. Розміри краплі будуть впливати тільки на час досягнення стаціонарної температури (рис. 3.11).

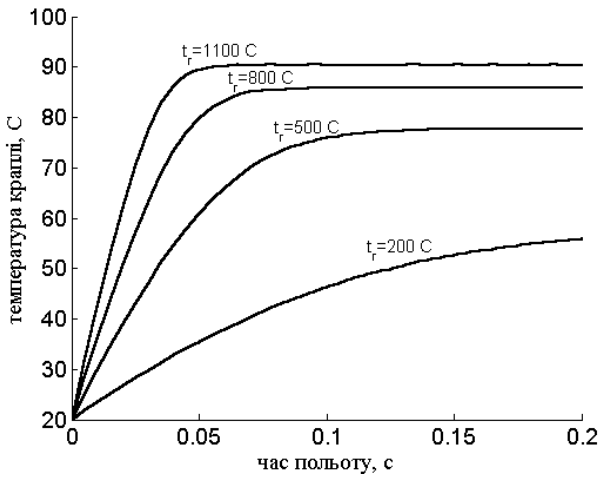


Рис. 3.10 – Зміна температури краплі води діаметром $200 \cdot 10^{-6}$ м за часом польоту в залежності від температури газового середовища

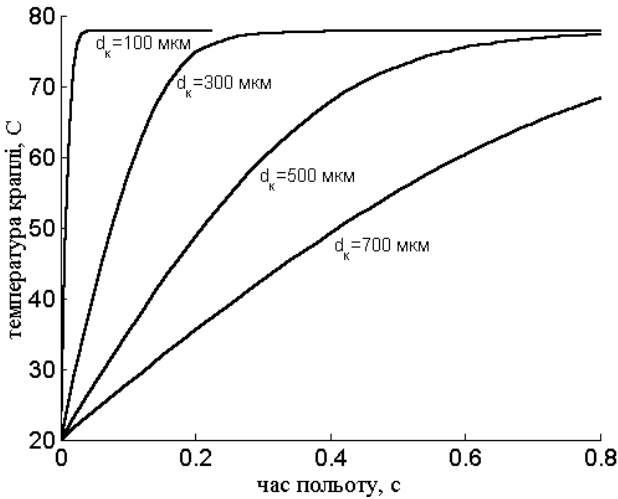


Рис. 3.11 – Зміна температури краплі води різних діаметрів за часом польоту

при температурі газового середовища 700 °С

Крапля, яка нагрілася, почне випаровуватися за умови, що тиск насиченої пари біля поверхні розділу фаз стає більше за тиск пари в навколишньому газоподібному середовищі. Випаровування в процесі рушення краплі відбувається за рахунок тепла, що поступає від полум'я, при цьому розмір краплі буде зменшуватися. Тоді тепловий баланс можна записати як:

$$\pi d_K^2 \alpha (T_\Gamma - T_K) = -N_{\text{вип}} \rho_K \pi d_K^2 \frac{dr_K}{dt}. \quad (3.71)$$

Підставивши значення α з (3.69) в рівняння (3.71) й інтегруючи останнє з урахуванням того, що T_K' незначною мірою відрізняється від початкової температури краплі T_0 в порівнянні з T_Γ , отримуємо вираз для часу повного випаровування:

$$\tau_{\text{вип}} = \frac{N_{\text{вип}} \rho_K}{2\lambda_\Gamma (T_\Gamma - T_0)} (r_K^0)^2. \quad (3.72)$$

Якщо порівняти час нагрівання і час випаровування краплі, то з рівнянь (3.70) і (3.72) можна отримати:

$$\frac{\tau_{\text{вип}}}{\tau_{\text{нагр}}} = \frac{3}{2} \frac{N_{\text{вип}}}{c_{p_K} (T_K' - T_0)}. \quad (3.73)$$

Таким чином, відношення часу повного випаровування крапель до часу їх нагрівання не залежить від радіуса крапель, а залежить тільки від початкової

температури води, що подається на гасіння, і температури газового середовища, в яке попадає крапля. Якщо припустити, що початкова температура краплі води, яка подається на гасіння, дорівнює $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, а кінцева температура краплі – $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (що відповідає середній температурі газового середовища в факелі близько $800\text{ }^{\circ}\text{C}$), то отримаємо, що час повного випаровування краплі в 13,5 рази більше часу нагрівання.

Так, для крапель діаметром в $100\cdot 10^{-6}\text{ м}$, що пролітають зі швидкістю витання через факел полум'я з температурою $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, час нагрівання $2,5\cdot 10^{-3}\text{ с}$, а час повного випаровування – $34\cdot 10^{-3}\text{ с}$. Тривалість “життя” краплі у факелі полум'я становитиме близько $36\cdot 10^{-3}\text{ с}$. При збільшенні швидкості рушення в 250 разів час випаровування краплі зростає тільки приблизно в 1,3 рази і буде становити $0,04\text{ с}$, тобто менше можливого мінімального часу польоту краплі, рівного приблизно $0,06\text{ с}$.

Таким чином, краплі діаметром в $100\cdot 10^{-6}\text{ м}$ і менше повинні повністю випаруватися у факелі полум'я за час, менший ніж $0,04\text{ с}$. Краплі діаметром в $150\cdot 10^{-6}\text{ м}$ встигнуть випаруватися тільки частково (в залежності від довжини шляху, який вони пролітають), а частково попадуть на поверхню речовини, яка горить. Більші краплі не встигнуть випаруватися і попадуть на стінки конструкцій, що оточують, або на поверхню речовини.

Отже, за умови, що час повного випаровування краплі $\tau_{\text{вип}}$ більший за час її польоту у факелі полум'я $\tau_{\text{пол}}$, рівняння (3.61) можна вирішити з іншими межами інтегрування:

$$\int_0^{\tau_{\text{пол}}} d\tau = \int_{r_{\text{к}}^{\prime}}^{r_{\text{к}}^0} \frac{H_{\text{вип}} \rho_{\text{к}}}{\lambda_{\text{Г}} (T_{\text{Г}} - T_{\text{к}})} r_{\text{к}} dr_{\text{к}},$$

$$\tau_{\text{пол}} = \frac{H_{\text{вип}} \rho_{\text{к}}}{2\lambda_{\text{Г}} (T_{\text{Г}} - T_{\text{к}})} \left[(r_{\text{к}}^0)^2 - (r_{\text{к}}^{\prime})^2 \right],$$

де $\tau_{\text{пол}}$ – час польоту краплі у факелі полум'я, протягом якого відбувається процес випаровування;

$r_{\text{к}}^0$ – початковий радіус краплі;

$r_{\text{к}}^{\prime}$ – радіус краплі на момент часу $\tau_{\text{пол}}$;

$T_{\text{к}}$ – температура краплі води.

Вирішення цього рівняння дає можливість визначити кінцевий розмір крапель після їх проходження через зону нагрітих продуктів горіння:

$$r_{\text{к}}^{\prime} = \sqrt{(r_{\text{к}}^0)^2 - \frac{2\lambda_{\text{Г}} (T_{\text{Г}} - T_{\text{к}})}{H_{\text{вип}} \rho_{\text{к}}} \tau_{\text{пол}}}. \quad (3.74)$$

Оцінимо коефіцієнт використання води при гасінні полум'я $k_{\text{вик}}(\Gamma)$ як частку води, яка при подачі розпиленого струменю в зону горіння встигне випаруватися. Параметр $k_{\text{вик}}(\Gamma)$ можна представити як відношення інтенсивності випаровування до інтенсивності подачі води на гасіння, які в свою чергу можна виразити через відповідні маси води – кінцеву і вихідну, що було подано за час $\tau_{\text{пол}}$. Якщо не враховувати зміну густини води при нагріванні, масу води можна виразити через відповідні середні радіуси крапель, тоді:

$$k_{\text{вик}}(\Gamma) = \frac{I_{\text{вип}}}{I_{\text{под}}} = \frac{m_{\text{под}} - m_{\text{кін}}}{m_{\text{под}}} = \frac{(r_{\text{к}}^0)^3 - (r_{\text{к}}^{\prime})^3}{(r_{\text{к}}^0)^3} \quad (3.75 \text{ а})$$

$$k_{\text{вик}}(\Gamma) = 1 - \frac{(r_{\text{к}}^{\prime})^3}{(r_{\text{к}}^0)^3},$$

де $I_{\text{вип}}$ – інтенсивність випаровування води з поверхні крапель;

$I_{\text{под}}$ – інтенсивність подачі води на гасіння;

$m_{\text{под}}$ – вихідна маса води, яку було подано за час $\tau_{\text{пол}}$;

$m_{\text{кін}}$ – кінцева маса води, яка залишилася після випаровування.

Таким чином, з урахуванням (3.64) частка води, що випаровується в газовому середовищі при проходженні через зону нагрітих продуктів горіння, виражається як:

$$k_{\text{вик}}(\Gamma) = 1 - \frac{\left((r_{\text{к}}^0)^2 - \frac{2\lambda_{\Gamma} (\Gamma_{\Gamma} - \Gamma_{\text{к}})}{H_{\text{вип}}\rho_{\text{к}}} \tau_{\text{пол}} \right)^{3/2}}{(r_{\text{к}}^0)^3}. \quad (3.75 \text{ б})$$

Відношення $\frac{2\lambda_{\Gamma} (\Gamma_{\Gamma} - \Gamma_{\text{к}})}{H_{\text{вип}}\rho_{\text{к}}}$ залишається постійним і

для вказаних умов ($\lambda_{\Gamma} = 9,2 \cdot 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\Gamma_{\Gamma} - \Gamma_{\text{к}} = 1000 \text{ К}$, $\rho_{\text{к}} = 1000 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, $H_{\text{вип}} = 2,26 \cdot 10^6 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$) дорівнює приблизно $8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Час польоту краплі залежить від розташування пристрою, який подає струмінь води в зону горіння, та від швидкості руху

крапель. Якщо прийняти середній час польоту краплі 0,1 с, а початковий радіус краплі $200 \cdot 10^{-6}$ м, то частка води, яка випаровується у факелі полум'я, $k_{\text{випк}}(\Gamma)$ становить 0,3. При зменшенні вихідного розміру крапель параметр $k_{\text{випк}}(\Gamma)$ значно збільшується, так при $r_k^0 = 100 \cdot 10^{-6}$ м $k_{\text{випк}}(\Gamma) = 0,91$.

Таким чином, отримане чисельне значення питомої кількості тепла, що поглинається водою в зоні горіння, відповідно до формули (3.51), має розрахунково-теоретичний характер. Практично ж неможливо здійснити подачу води у факел полум'я, довівши його до повного погасання, і при цьому забезпечити повне випаровування всієї води і нагрівання її пари до температури газового середовища. Тому в розрахунках вводять поправочні коефіцієнти, які враховують втрати води при подачі у факел полум'я, неповноту випаровування крапель води, частковість прогрівання водяної пари до температури газового середовища в полум'ї.

Потрібно зазначити, що під час полум'яного турбулентного горіння охолодити безпосередньо зону горіння, яка являє собою тонкий рухливий шар газу, практично неможливо. Тому на пожежі використовують інший метод гасіння – охолодження поверхні палаючої конденсованої речовини до температури нижче критичного значення.

§ 1.2 Гасіння методом охолодження поверхні конденсованої речовини

Розглянемо механізм припинення процесів горіння за допомогою води охолодженням поверхні конденсованих горючих речовин і матеріалів.

§1.2.1 Гасіння горючих рідин.

При дифузійному горінні рідини гасіння полум'я розпиленою водою пов'язано з двома явищами – з випаровуванням води у факелі полум'я і на розжарених оточуючих твердих поверхнях, а також з охолодженням поверхневого шару палаючої рідини. Випаровування води в зоні горіння й охолодження горючої речовини протікають одночасно, але роль їх з точки зору кінцевого результату процесу неоднакова. Так, для гасіння полум'я легкозаймистих рідин застосовують розпилену воду з середнім розміром крапель не більше за $100 \cdot 10^{-6}$ м, при цьому відбувається їх повне випаровування у факелі полум'я, зменшується концентрація компонентів горючої суміші за рахунок розбавлення їх парою, температура зони горіння знижується до температури погасання. Однак, в ряді випадків охолодження поверхні рідини, яка горить, може виявитися вирішальним чинником вогнегасної дії води. Останнє має місце при гасінні полум'я рідин з високою температурою спалаху, таких як гас, дизельне паливо, мазут та ін.

Розглянемо механізм процесу гасіння горючих рідин методом охолодження її поверхневого шару. Розподіл температури за товщиною горючої рідини представлено на рис. 3.12.

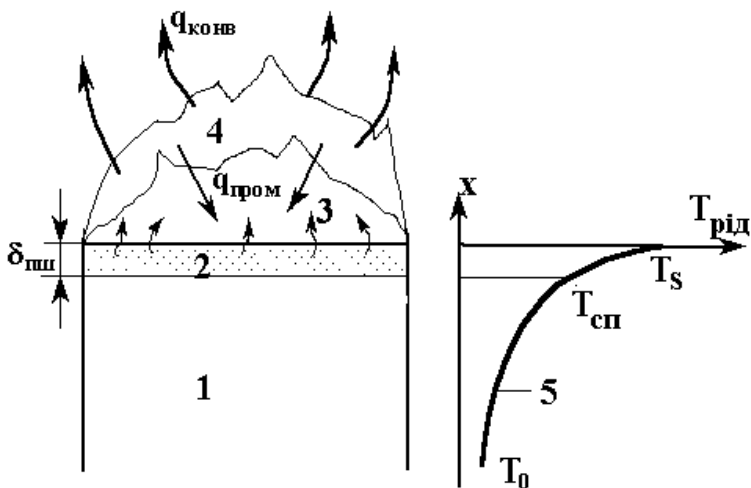


Рис. 3.12 – Зміна температури горючої рідини в залежності від відстані від поверхні:

1 – горюча рідина; **2** – поверхневий шар, прогрітий вище за температуру спалаху, товщиною $\delta_{плш}$; **3** – суміш горючих газів, які утворюються в процесі випаровування; **4** – факел полум'я; **5** – епюра поля температур в рідині при сталому горінні;

x – відстань від поверхні горючої рідини в глибину; T_0 – початкова температура речовини; $\delta_{плш}$ – товщина шару рідини, прогрітого до температури не нижче за температуру спалаху $T_{сп}$; T_s – температура поверхневого шару горючої рідини (наближається до температури кипіння)

Прийнято вважати, що профіль температур в прогрітому шарі описується рівнянням Міхельсона:

$$T_{рід}(x) = T_0 + (T_s - T_0)e^{-kx}, \quad (3.76)$$

де $T_{рід}(x)$ – температура рідини на відстані x ;

k – коефіцієнт, рівний відношенню лінійної швидкості вигорання горючої рідини v_1 до коефіцієнта температуропровідності a_t .

Лінійну швидкість вигорання рідини можна представити як відношення масової швидкості вигорання до густини рідини, тоді коефіцієнт **k** дорівнює:

$$k = \frac{v_m}{a_t \rho_{\text{рід}}},$$

де v_m – масова швидкість вигорання горючої рідини, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$;

$\rho_{\text{рід}}$ – густина горючої рідини, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$;

a_t – коефіцієнт температуропровідності горючої рідини, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Надійного ефекту гасіння можна досягти тільки після того, як температура поверхневого шару стане меншою, ніж температура спалаху горючої рідини.

Кількість тепла, яку необхідно відвести від поверхневого шару горючої речовини, пропорційна часу гасіння, оскільки до моменту повного припинення горіння від факелу полум'я весь час буде поступати певна кількість променистої енергії, яка обумовлює прогрів і випаровування горючої рідини. Отже, припинення горіння реалізується, якщо від одиниці поверхні горючої рідини буде відведено наступну кількість тепла:

$$Q_{\text{відв. рід}} \geq q_{\text{пром}} \tau_{\text{гас}} + Q_{\text{зап.рід}}, \quad (3.77)$$

де $Q_{\text{відв. рід}}$ – питоме відведення тепла від одиниці площі поверхневого шару горючої рідини, $\text{кДж} \cdot \text{м}^{-2}$;

$Q_{\text{пром}}$ – інтенсивність променистого теплового потоку від факела полум'я до поверхні горючої рідини, $\text{кДж}\cdot\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$;

$\tau_{\text{гас}}$ – час гасіння, с;

$Q_{\text{зап.рід}}$ – питома кількість тепла, що запасена в прогрітому шарі горючої рідини на одиниці площі поверхні рідини, $\text{кДж}\cdot\text{м}^{-2}$.

Кількість тепла, яка запасена в прогрітому шарі горючої рідини, залежить, насамперед, від виду горючої рідини і може бути виражена наступною формулою:

$$Q_{\text{зап.рід}} = \int_0^{\delta_{\text{пш}}} c_{\text{ррід}} \rho_{\text{рід}} (T_{\text{рід}}(x) - T_{\text{сп}}) dx, \quad (3.78)$$

де $\delta_{\text{пш}}$ – товщина прогрітого шару горючої рідини, яка залежить від теплофізичних характеристик рідини і часу горіння, м;

$c_{\text{ррід}}$ – питома теплоємність горючої рідини, $\text{кДж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;

$\rho_{\text{рід}}$ – густина горючої рідини, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$;

$T_{\text{рід}}(x)$ – функція розподілу поля температур за товщиною прогрітого шару горючої рідини, К;

$T_{\text{сп}}$ – температура спалаху горючої рідини, К.

Вираз (3.78) з урахуванням (3.76) і умови, що при $x = 0$ $T_{\text{рід}}(x)$ дорівнює T_s , а при $x = \delta_{\text{пш}}$ $T_{\text{рід}}(x) = T_{\text{сп}}$, можна записати у вигляді:

$$Q_{\text{зап.рід}} = \int_0^{\delta_{\text{пш}}} c_{\text{ррід}} \cdot \rho_{\text{рід}} (T_s - T_o) \exp\left(-\frac{v_m x}{a_t \rho_{\text{рід}}}\right) dx - c_{\text{ррід}} \cdot \rho_{\text{рід}} \cdot \delta_{\text{пш}} (T_{\text{сп}} - T_o) \quad (3.79)$$

Якщо передбачити, що все променисте тепло, яке поступає від факела полум'я до поверхні горючої рідини, витрачається на її нагрів від початкової температури до температури кипіння і на її випаровування, то питому кількість тепла, яку необхідно відвести від поверхневого прогрітого шару рідини, можна виразити через масову швидкість вигорання горючої рідини та її теплоту випаровування. Тоді формулу (3.77) з урахуванням (3.79) можна записати як:

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{відв}_{\text{рід}}} \geq \tau_{\text{гас}} v_m \left[c_{\text{рід}} (T_{\text{кип}} - T_0) + H_{\text{вип}_{\text{рід}}} \right] + \\
 + \frac{\rho_{\text{рід}} \lambda_{\text{рід}}}{v_m} \left[1 - \exp \left(- \frac{v_m}{a_t \rho_{\text{рід}}} \delta_{\text{пш}} \right) \right] (T_s - T_0) - \\
 - c_{\text{рід}} \rho_{\text{рід}} \delta_{\text{пш}} (T_{\text{сп}} - T_0), \quad (3.80)
 \end{aligned}$$

де $H_{\text{вип}_{\text{рід}}}$ – теплота пароутворення горючої рідини, кДж·кг⁻¹.

Однак відомо, що деякі горючі рідини добре розчиняються у воді, а багато горючих рідин вуглеводневої природи є легшими, ніж вода. Тому краплі води, які попали на поверхню рідини, почнуть опускатися в її товщу.

Розглянемо поведінку одиночної краплі, яка рухається в горючій рідині. Краплі води дуже швидко втрачають свою початкову швидкість і падають потім з постійною швидкістю, величина якої залежить від в'язкості середовища і радіуса краплі і визначається із співвідношення:

$$m_k \frac{dv_{\text{ос}}}{dt} = P - K v_{\text{ос}}^n, \quad (3.81)$$

де v_{oc} – швидкість, з якою осідає крапля води з масою m_k в товщі горючої рідини;

P – сила, яка рухає краплю, і визначається різницею між вагою краплі й архімедовою силою за формулою аналогічною (3.63);

n – показник ступеня;

K – коефіцієнт опору.

Якщо рух краплі в товщі горючої рідини відбувається за законом Стокса, то значення $n = 1$, а коефіцієнт опору виражається формулою:

$$K = 3\pi d_k \mu_{рід}, \quad (3.82)$$

де $\mu_{рід}$ – динамічна в'язкість горючої рідини.

Рішення диференційного рівняння (3.81) з урахуванням (3.63) та (3.82) дає можливість визначити швидкість, з якою осідає крапля води в товщі горючої рідини:

$$v_{oc} = \frac{\mu_{рід} Re}{d_k \rho_{рід}}. \quad (3.83 \text{ а})$$

Число Рейнольдса Re за умови ламінарного режиму осідання залежить від числа Архімеда Ar за формулою:

$$Re = \frac{Ar}{18},$$

де $Ar = \frac{gd_k^3 \rho_{рід}^2}{\mu_{рід}^2} \frac{\rho_k - \rho_{рід}}{\rho_{рід}}$ (g – прискорення вільного падіння).

Тоді швидкість ламінарного осідання краплі можна представити як:

$$v_{oc} = \frac{g(\rho_k - \rho_{рід})}{18\mu_{рід}} d_k^2. \quad (3.83 б)$$

Швидкість осідання, а, отже, і час контакту краплі з поверхневим прогрітим шаром горючої рідини буде залежати від розміру краплі і виду самої рідини. Так, якщо прийняти, що густина важких нафтопродуктів (нафта, дизельне паливо, мазут) в середньому становить $800 \div 850 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, а динамічна в'язкість при 50°C – $(60 \div 80) \cdot 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с}$, то швидкість осідання крапель діаметром $100 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ приблизно дорівнює $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$, $500 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ – $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$, а краплі діаметром $1000 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ осідають зі швидкістю $0,01 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$. Час проходження крапель поверхневого шару товщиною $0,1 \text{ м}$ становитиме відповідно 800 с , 30 с , 8 с . У світлих нафтопродуктів (бензин, гас, октан) густина становить приблизно $700 \div 750 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, а динамічна в'язкість при 50°C – $8,5 \cdot 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с}$, при цьому швидкість осідання крапель діаметром $100 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ приблизно дорівнює $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$, $500 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ – $0,05 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$, а краплі діаметром $1000 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ осідають зі швидкістю $0,16 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$. Час проходження краплями поверхневого шару товщиною $0,1 \text{ м}$ становитиме відповідно 60 с , 2 с , $0,6 \text{ с}$.

У перший момент крапля потрапляє в прогрітий поверхневий шар з температурою T_s . Оскільки температура поверхневого шару висококиплячої горючої рідини перевищує температуру краплі води в момент попадання її на поверхню рідини, то температура краплі під час просування в глибину починає підвищуватися і досягає своєї максимальної величини. За умови, що

швидкість руху краплі визначається формулою (3.73 а), температура краплі в будь-якій точці її рушення може бути визначена із енергетичного балансу:

$$m_{\text{к}} c_{\text{р}_{\text{к}}} \frac{dT_{\text{к}}}{d\tau} = \alpha S_{\text{к}} (T_{\text{рід}}(x) - T_{\text{к}}), \quad (3.84 \text{ а})$$

або, якщо $d\tau$ представити як $dx/v_{\text{ос}}$:

$$\frac{dT_{\text{к}}}{dx} = \frac{\alpha S_{\text{к}}}{m_{\text{к}} c_{\text{р}_{\text{к}}} v_{\text{ос}}} (T_{\text{рід}}(x) - T_{\text{к}}). \quad (3.84 \text{ б})$$

Коефіцієнт теплопередачі α між краплею і рідиною визначається через число Нуссельта та характерний розмір краплі:

$$\alpha = \text{Nu} \frac{\lambda_{\text{рід}}}{d_{\text{к}}}. \quad (3.85)$$

Для ламінарного режиму руху краплі число Нуссельта розраховується згідно критеріального рівняння:

$$\text{Nu} = 2 + 0,03 \text{Re}^{0,54} \text{Pr}^{0,33} + 0,35 \text{Re}^{0,53} \text{Pr}^{0,36},$$

де $\text{Pr} = \frac{\mu_{\text{рід}} c_{\text{р}_{\text{рід}}}}{\lambda_{\text{рід}}}$ – критерій Прандтля, що

характеризує теплофізичні властивості горючої рідини.

Вирішення рівняння (3.84 б) з урахуванням зміни температури горючої рідини згідно (3.76) дає можливість визначити температуру краплі води на будь-якій відстані від поверхні рідини:

$$T_{\kappa}(x) = T_{\kappa}' e^{-\beta x} + T_0 \left[1 - e^{-\beta x} \right] + \frac{\beta}{\beta - k} (T_s - T_0) \left[e^{-kx} - e^{-\beta x} \right], \quad (3.86)$$

де x – положення краплі в заданий момент часу;

$T_{\kappa}(x)$ – температура краплі на відстані x ;

T_{κ}' – температура краплі води в момент попадання її на поверхню горючої рідини;

k – коефіцієнт, що характеризує процес вигорання і прогріву горючої рідини, дорівнює відношенню лінійної швидкості вигорання горючої рідини v_l до коефіцієнта теплопровідності a_t ;

β – коефіцієнт, що з урахуванням (3.85) дорівнює:

$$\beta \equiv \frac{\alpha S_{\kappa}}{m_{\kappa} c_{p_{\kappa}} v_{oc}} = \frac{6 \lambda_{\text{рід}} Nu}{\rho_{\kappa} d_{\kappa}^2 c_{p_{\kappa}} v_{oc}}.$$

Якщо в процесі вигорання рідини на її поверхні встиг утворитися гомотермічний прогрітий шар з однаковою температурою T_s , то після спрощення рівняння (3.84 а) та інтегрування рівняння (3.84 б) в межах від $x = 0$, $T_{\kappa} = T_{\kappa}'$ до $x = \delta_{\text{пш}}$, $T_{\kappa} = T_{\text{max}}$ можна отримати вирази для швидкості зміни температури та максимальної температури, до якої крапля встигне нагрітися при проходженні через прогрітий шар горючої рідини товщиною $\delta_{\text{пш}}$ з температурою T_s :

$$\frac{dT_{\kappa}}{d\tau} = \beta (T_s - T_{\kappa}),$$

$$T_{\max} = T_s - (T_s - T'_k) \exp(-\beta \delta_{\text{пш}}). \quad (3.87)$$

Максимальна температура, до якої нагрівається крапля води, залежить від розміру краплі, товщини і температури прогрітого шару, теплофізичних характеристик горючої рідини. Чим більший розмір краплі та менша температура T_s , тим повільніше вона прогрівається при проходженні через поверхневий шар рідини, і тим менша її максимальна температура.

Якщо горить висококипляча рідина, то з часом вигорання температура гомотермічного шару стане перевищувати 100°C . Крапля води, яка просувається через прогрітий шар горючої рідини, за рахунок теплопровідності прогріється до температури кипіння, і за умови подальшого підводу тепла, почне випаровуватися.

Кількість тепла, яку отримує рухома крапля за одиницю часу, буде пропорційна її поверхні, коефіцієнту теплообміну і різниці температур між краплею і середовищем, в якому вона рухається. Припустимо, що крапля рухається в поверхневому шарі горючої рідини, температура якого не змінюється й дорівнює T_s ; крім того, у процесі нагрівання крапля не випаровується аж до досягнення температури кипіння. При цьому рівняння енергетичного балансу можна записати як:

$$\alpha \pi d_k^2 (T_s - T'_k) \tau_n = \frac{1}{6} \pi d_k^3 \rho_k c_{p_k} (T_{\text{кип}} - T'_k), \quad (3.88)$$

де $T_{\text{кип}}$ – температура кипіння води;

T'_k – температура, з якою крапля води потрапляє на поверхню горючої рідини після проходження зони горіння.

Тоді час нагріву краплі до температури кипіння

можна визначити з рівняння (3.88) з урахуванням (3.85) як:

$$\tau_{\text{H}} = \frac{\rho_{\text{к}} c_{\text{рк}} (T_{\text{кип}} - T_{\text{к}}')}{6 \text{Nu} \lambda_{\text{рід}} (T_{\text{с}} - T_{\text{к}}')} d_{\text{к}}^2. \quad (3.89)$$

Відстань, яку пройде крапля в процесі нагріву до початку її випаровування, з урахуванням (3.83 а) та (3.89) становитиме:

$$L_{\text{H}} = v_{\text{ос}} \tau_{\text{H}} = \frac{\mu_{\text{рід}} \text{Re}}{\rho_{\text{рід}}} \cdot \frac{\rho_{\text{к}} c_{\text{рк}} (T_{\text{кип}} - T_{\text{к}}')}{6 \text{Nu} \lambda_{\text{рід}} (T_{\text{с}} - T_{\text{к}}')} d_{\text{к}}.$$

У випадку ламінарного руху після спрощення отримуємо:

$$L_{\text{H}} = 190 \frac{(\rho_{\text{к}} - \rho_{\text{рід}})}{\mu_{\text{рід}} \lambda_{\text{рід}}} \cdot \frac{(T_{\text{кип}} - T_{\text{к}}')}{(T_{\text{с}} - T_{\text{к}}')} d_{\text{к}}^3. \quad (3.90)$$

Якщо температура поверхневого шару горючої рідини перевищує 100 °С, то крапля води після досягнення температури кипіння почне випаровуватися і зменшуватися в розмірі. Час повного випаровування краплі можна визначити зі співвідношення:

$$\alpha S_{\text{к}} (T_{\text{с}} - T_{\text{кип}}) d\tau = -S_{\text{к}} \rho_{\text{к}} H_{\text{вип}} dr_{\text{к}}, \quad (3.91)$$

$$\frac{d\tau}{dr_{\text{к}}} = - \frac{\rho_{\text{к}} H_{\text{вип}}}{\alpha (T_{\text{с}} - T_{\text{кип}})}.$$

Інтегруємо отримане рівняння:

$$\int_0^{\tau_{\text{вип}}} d\tau = \int_0^{r_{\text{к}}} \frac{\rho_{\text{к}} H_{\text{вип}}}{\alpha (T_{\text{с}} - T_{\text{кип}})} dr_{\text{к}}.$$

Рішення цього рівняння з урахуванням (3.85) та при сталому числі Нуссельта дає час повного випаровування краплі:

$$\tau_{\text{вип}} = \frac{\rho_{\text{к}} H_{\text{вип}}}{\text{Nu} \lambda_{\text{рід}} (T_{\text{с}} - T_{\text{кип}})} r_{\text{к}}^2. \quad (3.92)$$

Тоді відстань, на якій крапля повністю випарується, можна визначити як:

$$\begin{aligned} L_{\text{вип}} &= \int_0^{\tau_{\text{вип}}} v_{\text{ос}} d\tau = \int_{r_{\text{к}}}^0 v_{\text{ос}} \left(\frac{d\tau}{dr_{\text{к}}} \right) dr_{\text{к}} = \\ &= \frac{\mu_{\text{рід}}}{\rho_{\text{рід}}} \frac{\rho_{\text{к}} H_{\text{вип}}}{\lambda_{\text{рід}} (T_{\text{с}} - T_{\text{кип}})} \int_0^{r_{\text{к}}} \frac{\text{Re}}{\text{Nu}} dr_{\text{к}} \end{aligned}, \quad (3.93)$$

що у випадку ламінарного руху (тобто за малих значеннях критерію Re) з урахуванням числа Архімеда дає:

$$\begin{aligned} L_{\text{вип}} &= \frac{\mu_{\text{рід}}}{\rho_{\text{рід}}} \frac{\rho_{\text{к}} H_{\text{вип}}}{\lambda_{\text{рід}} (T_{\text{с}} - T_{\text{кип}})} \int_0^{r_{\text{к}}} \frac{g \rho_{\text{рід}} (\rho_{\text{к}} - \rho_{\text{рід}}) d_{\text{к}}^3}{36 \mu_{\text{рід}}^2} dr_{\text{к}} = \\ &= \frac{g (\rho_{\text{к}} - \rho_{\text{рід}}) \rho_{\text{к}} H_{\text{вип}} d_{\text{к}}^4}{288 \mu_{\text{рід}} \lambda_{\text{рід}} (T_{\text{с}} - T_{\text{кип}})}. \end{aligned}$$

Після спрощення отримуємо:

$$L_{\text{вип}} = 34 \frac{(\rho_{\text{к}} - \rho_{\text{рід}})}{\mu_{\text{рід}} \lambda_{\text{рід}}} \frac{H_{\text{вип}}}{(T_{\text{с}} - T_{\text{кип}})} d_{\text{к}}^4.$$

В табл. 3.4 наведено результати розрахунків часу та відстані, на якій відбудеться повне випаровування краплі води, в залежності від виду горючої рідини та початкового діаметру крапель.

Таблиця 3.4 – Час повного випаровування та довжина шляху краплі води в нагрітій горючій рідині (початкова температура краплі становить 40 °С)

$d_{\text{к}}, 10^{-6} \text{ м}$	$\tau_{\text{н}}, \text{ с}$	$L_{\text{н}}, 10^{-3} \text{ м}$	$\tau_{\text{вип}}, \text{ с}$	$L_{\text{вип}}, 10^{-3} \text{ м}$	$\tau_{\text{заг}}, \text{ с}$	$L_{\text{заг}}, 10^{-3} \text{ м}$
Бензин						
100·	0,03	0,23	1,91	7,51	1,94	7,74
200·	0,09	1,55	5,59	53,97	5,68	55,51
Трансформаторне масло						
100·	0,01	0,02	0,11	0,10	0,12	0,11
200·	0,02	0,12	0,38	1,14	0,40	1,26
400	0,06	1,01	1,07	9,71	1,13	10,72

Пара, що утворюється внаслідок випаровування краплі води, спінує горючу рідину. Виникнення скипання можливо при виконанні наступних умов:

- температура поверхневого шару горючої рідини $T_{\text{с}}$ більша за температуру кипіння води;
- густина горючої рідини менша, ніж густина води;
- горюча рідина не розчиняється у воді;
- товщина прогрітого гомотермічного шару $\delta_{\text{пш}}$ більша, ніж відстань, на якій крапля встигне прогрітися й випаруватися ($L_{\text{н}} + L_{\text{вип}}$).

Перші три умови залежать тільки від теплофізичних

характеристик самої горючої рідини, в той час як остання умова додатково визначається часом розвитку горіння (впливає на $\delta_{\text{пш}}$) та розмірами краплі (впливає на значення $(L_{\text{н}} + L_{\text{вип}})$).

Якщо діаметр крапель води відносно великий і час сталого горіння рідини незначний, то товщина прогрітого шару горючої рідини менша, ніж відстань, на якій крапля прогріється до температури кипіння або повністю випарується. Кінцевий розмір краплі після проходження прогрітого шару горючої рідини (за умови, що температура цього прогрітого шару більша, ніж температура кипіння води) можна визначити з енергетичного балансу (3.91), якщо $d\tau$ представити як $dx/v_{\text{ос}}$. Тоді отримаємо наступне співвідношення:

$$(T_s - T_{\text{кип}})dx = -\frac{\rho_{\text{к}} H_{\text{вип}} v_{\text{ос}}}{\alpha} dr_{\text{к}}.$$

Вирішення цього рівняння у випадку ламінарного руху, з урахуванням (3.83 б), (3.85) та числа Архімеда, дає:

$$r_{\text{к}} = 4 \sqrt{\left(r'_{\text{к}}\right)^4 - \frac{9Nu\lambda_{\text{рід}}\mu_{\text{рід}}}{H_{\text{вип}}\rho_{\text{к}}g(\rho_{\text{к}} - \rho_{\text{рід}})}(T_s - T_{\text{кип}})\delta_{\text{пш}}}, \quad (3.94)$$

де $r_{\text{к}}$ – кінцевий розмір краплі води після проходження прогрітого шару горючої рідини;

$r'_{\text{к}}$ – радіус, з яким крапля потрапляє на поверхню рідини після проходження зони горіння і визначається формулою (3.74).

Оцінимо коефіцієнт використання води при випаровуванні її в товщі горючої рідини так само, як при охолодженні газової фази. Витрату води, яку було подано на гасіння m_0 , можна представити у вигляді суми маси

води m_1 , яка випаровується за одиницю часу в газовій фазі, маси води m_2 , яка випаровується за одиницю часу в прогрітому шарі горючої рідини, і маси води m_3 , яка не випаровується, а, отже, прийемо, що не бере участі в процесі безпосереднього охолодження речовини:

$$m_0 = m_1 + m_2 + m_3.$$

Виразимо коефіцієнт використання води на кожному етапі як частку, яка встигла випаруватися, від загальної витрати води, поданої на гасіння. Тоді:

$$1 = k_{\text{вик(Г)}} + k_{\text{вик(ПШ)}} + k_{\text{втр}},$$

де $k_{\text{вик(Г)}} = \frac{m_1}{m_0}$ – коефіцієнт використання води в газовій фазі;

$k_{\text{вик(ПШ)}} = \frac{m_2}{m_0}$ – коефіцієнт використання води в поверхневому шарі горючої рідини;

$$k_{\text{втр}} = \frac{m_3}{m_0} \text{ – коефіцієнт втрат.}$$

Припустимо, що густина води залишається незмінною, тоді масу води можна виразити через відповідні середні радіуси крапель. Тоді, з урахуванням (3.75 а), коефіцієнт використання води в поверхневому шарі горючої рідини можна виразити як:

$$k_{\text{вик(ПШ)}} = 1 - k_{\text{вик(Г)}} - k_{\text{втр}} = \frac{\left(\frac{r_k}{r_k^0}\right)^3}{\left(\frac{r_k^0}{r_k^0}\right)^3} - \left(\frac{r_k}{r_k^0}\right)^3,$$

де r_k^0 – початковий розмір крапель води, яка подається на гасіння;

r_k' – кінцевий розмір крапель після їх проходження через зону нагрітих продуктів горіння;

r_k – кінцевий розмір крапель після їх проходження через прогрітий шар горючої рідини.

Підставивши значення r_k' з рівняння (3.74) та r_k з рівняння (3.94), отримаємо:

$$k_{\text{вик(ПШ)}} = \frac{\left(\sqrt{\left(r_k^0\right)^2 - \frac{2\lambda_{\Gamma} (T_{\Gamma} - T_{\text{к}}) \tau_{\text{пол}}}{N_{\text{вип}} \rho_{\text{к}}}} \right)^3}{\left(r_k^0\right)^3} - \frac{\left(\sqrt{4\left(r_k'\right)^4 - \frac{9Nu\lambda_{\text{рід}}\mu_{\text{рід}}}{N_{\text{вип}} \rho_{\text{к}} g (\rho_{\text{к}} - \rho_{\text{рід}})} (T_s - T_{\text{кип}}) \delta_{\text{пш}}} \right)^3}{\left(r_k^0\right)^3} \quad (3.95)$$

Значення $k_{\text{вик(ПШ)}}$ значною мірою залежить від температури й товщини прогрітого поверхневого шару горючої рідини. Так, якщо прийняти, що температура прогрітого шару 110 °С, то навіть при товщині цього шару 0,1 м і початковому радіусі краплі $200 \cdot 10^{-6}$ м коефіцієнт використання не перевищує 0,08. Якщо температура прогрітого шару 200 °С, початковий радіус краплі $200 \cdot 10^{-6}$ м, то $k_{\text{вик(ПШ)}}$ дорівнює 0,21; 0,42; 0,71 при товщині гомотермічного шару 0,01 м, 0,02 м і 0,03 м відповідно.

Отже, гасіння полум'я шляхом охолодження поверхні палаючої рідини може бути досягнуте лише за

умови, що температура крапель води, які попадають в прогрітий шар рідини, буде значно нижчою за температуру спалаху цієї рідини. Ефект охолодження тим вище, чим вище температура кипіння горючої рідини. Крім того, охолоджуюча дія води пов'язана певним чином з розмірами крапель, оскільки нагрівання їх в газовій фазі, а отже, й їх температура в момент занурення в рідину залежать від початкового діаметру крапель. Великі краплі проходять через факел полум'я без істотного підвищення температури і тому виявляються найбільш ефективними з точки зору охолоджуючої дії саме поверхневого шару. Якщо ці краплі досить великі, гасіння полум'я буде відбуватися тільки внаслідок охолодження рідини; роль паротворення в зоні горіння при цьому буде зведена до мінімуму. Проте, при введенні полідисперсного розпиленого струменя в осередок горіння деяка кількість крапель неминуче випаровується, причому маса води, що випаровується, визначається часткою дрібних крапель. У зв'язку з цим пароутворення завжди має місце навіть при гасінні полум'я рідин з високою температурою спалаху, а при гасінні полум'я легкозаймистих рідин, зокрема бензину, випаровування води у факелі полум'я і на твердих поверхнях має вирішальне значення.

Необхідно відмітити двояку роль розігрітих стінок резервуара: з одного боку, вони сприяють більш інтенсивному прогріванню вглиб горючої рідини і є джерелом повторного запалення горючих газів; з іншого – нагріта стінка буде сприяти бурхливому пароутворенню води і створенню сприятливих умов для гасіння. Досліди показали, що ефект гасіння розпиленою водою наступає при деякій мінімальній для даного діаметра резервуара висоті вільного борта h . При висоті борта менше h_{\min} гасіння розпиленою водою не досягалось. При $h > h_{\min}$

ефект гасіння розпиленою водою зростає із збільшенням **h**. Мінімальна висота вільного борту, за якої буде забезпечене впевнене гасіння розпиленою водою, може бути виражена наближеною формулою:

$$h_{\min} = 0,15 \cdot D ,$$

де **D** – діаметр резервуара, м.

§ 1.2.2 Гасіння твердих горючих матеріалів

Найбільш ефективно гасіння пожеж водою способом охолодження поверхні палаючої речовини здійснюється при горінні твердих горючих матеріалів (ТГМ). При охолодженні розжареної поверхні речовини водою деяка її кількість випаровується й переходить у пару, завдяки чому підвищується швидкість гасіння. Поверхня матеріалу при попаданні води частково змочується. У деяких випадках вода проникає в глибину матеріалу за рахунок механічної дії струменів.

Потрібно зазначити, що у разі наявності гетерогенного горіння (тління, горіння коксу, деревного вугілля, сажі) дія водяного струменя призводить до охолодження безпосередньо зони горіння, яка знаходиться безпосередньо на поверхні твердих речовин.

Розглянемо більш докладно процес гасіння твердих горючих матеріалів методом охолодження поверхневого шару на прикладі горіння деревини.

До моменту початку гасіння деревина, що горить, прогрівається на деяку глибину й на її поверхні утворюється шар вуглецевого залишку, товщина якого залежить від часу горіння. Під високопористим шаром вугілля, що утворився внаслідок вигорання летючих

компонентів, знаходиться шар деревини, в якому відбувається процес піролізу за рахунок потоку тепла від поверхневого шару, тобто матеріал інтенсивно розкладається з виділенням великої кількості горючих газів, які проходять через пористий вуглецевий шар і утворюють концентрацію, достатню для підтримки полум'яного горіння. Навіть якщо загасити полум'яне горіння, над поверхнею твердого матеріалу знову створюються умови, достатні для повторного займання й продовження горіння. Процес горіння твердого горючого матеріалу можна представити у вигляді наступної схеми (рис. 3.13).

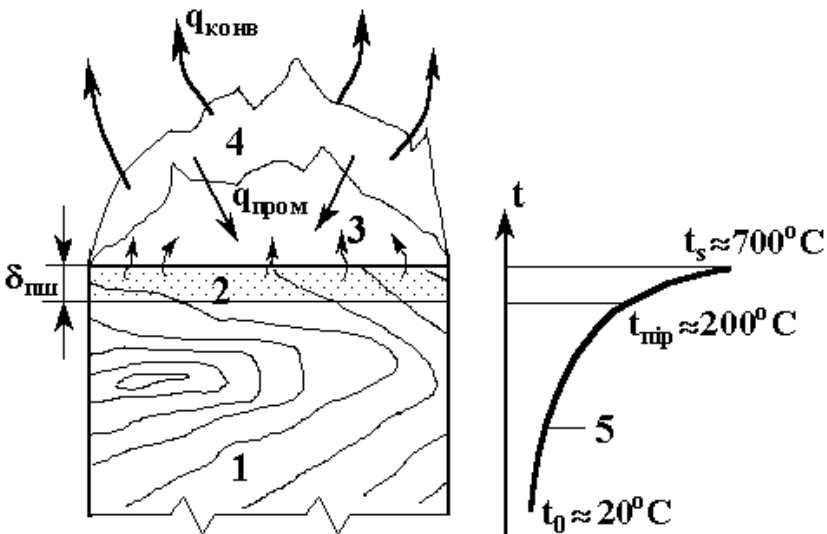


Рис. 3.13 - Схема процесу горіння над горизонтальною поверхнею твердого горючого матеріалу:

1 – твердий горючий матеріал (деревина); 2 – поверхневий шар, прогрітий вище за температуру піролізу, товщиною $\delta_{пш}$; 3 – суміш горючих газів, які утворюються в процесі піролізу; 4 – факел полум'я; 5 – еюра поля температур в деревині при сталому горінні

Отже, умовою повного й надійного припинення горіння твердих матеріалів є не тільки припинення полум'яного горіння над їх поверхнею, але й охолодження верхнього прогрітого шару до температури, яка нижче за температуру початку виходу горючих летючих фракцій або, іншими словами, початку піролізу (для деревини $T_{\text{пір}} \approx 200 \text{ }^\circ\text{C}$). При цьому концентрація горючих компонентів у зоні горіння зменшиться (стане нижче нижньої концентраційної межі поширення полум'я), інтенсивність тепловиділення знизиться, температура у фронті полум'я стане меншою за температуру погасання, й горіння припиниться. Таким чином, умовою, необхідною і достатньою для припинення горіння твердих горючих матеріалів, буде:

$$T_s < T_{\text{пір}},$$

де T_s – температура поверхневого шару твердого горючого матеріалу;

$T_{\text{пір}}$ – температура початку піролізу твердих горючих матеріалів.

Ця умова реалізується шляхом забезпечення відведення певної кількості тепла від поверхні палаючого матеріалу, за якої:

$$Q_{\text{відв}_{\text{ТВ}}} \geq \tau_{\text{гас}}(q_{\text{пром}} + q_{\text{конв}}) + Q_{\text{зап}_{\text{ТВ}}}, \quad (3.96)$$

де $Q_{\text{відв}_{\text{ТВ}}}$ – питома кількість тепла, яку необхідно відвести від одиниці поверхні прогрітого шару твердого горючого матеріалу для припинення процесу полум'яного горіння летючих речовин над поверхнею матеріалу і гетерогенного горіння в прогрітому шарі, $\text{кДж} \cdot \text{м}^{-2}$;

$Q_{\text{пром}}$ – питома інтенсивність променистого теплового потоку від факелу полум'я до поверхні ТГМ, $\text{кДж}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$;

$Q_{\text{конв}}$ – питома інтенсивність конвекційного теплового потоку від факелу полум'я до поверхні ТГМ, $\text{кДж}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ (на відміну від рідин, тверді матеріали можуть знаходитися під різним кутом нахилу відносно напрямку поширення фронту полум'я, що призводить до збільшення конвекційної складової прогріву матеріалу);

$\tau_{\text{гас}}$ – час гасіння, с;

$Q_{\text{зап}_{\text{ТВ}}}$ – питома кількість тепла, яка запасена в поверхневому шарі ТГМ, прогрітому вище за температуру початку піролізу, $\text{кДж}\cdot\text{м}^{-2}$.

Питома кількість тепла, запасена в прогрітому шарі на одиниці площі поверхні ТГМ, може бути виражена через приведений тепловміст цього шару:

$$Q_{\text{зап}_{\text{ТВ}}} = \int_0^{\delta_{\text{пш}}} c_{\text{р}_{\text{ТВ}}} \rho_{\text{ТВ}} (T(x) - T_{\text{пір}}) dx, \quad (3.97)$$

де $\delta_{\text{пш}}$ – товщина шару твердого горючого матеріалу, прогрітого до температури не нижче за температуру початку піролізу, м;

$c_{\text{р}_{\text{ТВ}}}$ – питома теплоємність піролізованого шару твердого горючого матеріалу, $\text{кДж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$;

$\rho_{\text{ТВ}}$ – густина піролізованого шару твердого матеріалу, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$;

$T(x)$ – функція розподілу поля температур за товщиною прогрітого шару ТГМ.

Питома теплоємність і густина піролізованого шару залежать від температури і міри його термічного розкладання. Приймаючи, що температура прогрітого

шару твердого матеріалу змінюється відповідно до рівняння Міхельсона (3.76), вираз (3.97) можна записати у вигляді:

$$Q_{\text{зап.ТВ}} = \frac{\rho_{\text{ТВ}} \lambda_{\text{ТВ}}}{v_{\text{м}}} \left[1 - \exp\left(-\frac{v_{\text{м}}}{a_{\text{т}} \rho_{\text{ТВ}}} \delta_{\text{пш}}\right) \right] (T_{\text{s}} - T_{\text{o}}) - c_{\text{р.ТВ}} \rho_{\text{ТВ}} \delta_{\text{пш}} (T_{\text{пір}} - T_{\text{o}}), \quad (3.98)$$

де $\lambda_{\text{ТВ}}$ – коефіцієнт теплопровідності піролізованого шару твердого матеріалу, Вт·м⁻¹·К⁻¹;

$a_{\text{т}}$ – коефіцієнт температуропровідності піролізованого шару твердого матеріалу, м²·с⁻¹;

T_{o} – початкова температура твердого матеріалу, К;

$v_{\text{м}}$ – масова швидкість вигорання твердого матеріалу, кг м⁻²с⁻¹.

Якщо припустити, що тепло, яке поступає від факела полум'я до поверхні твердого горючого матеріалу за рахунок променистої й конвекційної теплопередачі ($Q_{\text{пром}} + Q_{\text{конв}}$), витрачається на процес термічного розкладання, а теплота процесів, які протікають у поверхневому шарі при піролізі, пропорційна масовій швидкості вигорання, то кількість тепла, яку необхідно відвести від одиниці поверхні прогрітого шару твердого матеріалу, з урахуванням (3.96) і (3.98) можна виразити рівнянням:

$$Q_{\text{відв.ТВ}} \geq \tau_{\text{гас}} v_{\text{м}} H_{\text{пір}} + \frac{\rho_{\text{ТВ}} \lambda_{\text{ТВ}}}{v_{\text{м}}} \left[1 - \exp\left(-\frac{v_{\text{м}}}{a_{\text{т}} \rho_{\text{ТВ}}} \delta_{\text{пш}}\right) \right] (T_{\text{s}} - T_{\text{o}}) - c_{\text{р.ТВ}} \rho_{\text{ТВ}} \delta_{\text{пш}} (T_{\text{пір}} - T_{\text{o}}), \quad (3.99)$$

де $H_{\text{пір}}$ – питома теплота процесу піролізу, що протікає в поверхневому шарі ТГМ, $\text{кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$.

Отже, для гасіння твердих горючих матеріалів методом охолодження поверхневого шару водою необхідно забезпечити такі умови, за яких кількість тепла, що поглинається вогнегасною речовиною, буде перевищувати кількість тепла, що необхідно відвести від поверхневого прогрітого шару ТГМ. Гасіння відбудеться за умови:

$$Q_{\text{погл}} \geq Q_{\text{відв}_{\text{ТВ}}}. \quad (3.100)$$

Розглянемо спрощену схему процесу дифузійного горіння горизонтально розташованого термічно-товстого зразка. При цьому конвекційною складовою теплового впливу від полум'я на поверхню зразка можна нехтувати. Припустимо, що процес вільного горіння продовжувався досить довго, при цьому деревина за досить великої загальної товщини зразка прогрілася на максимальну глибину (товщина прогрітого шару $\delta_{\text{пш}}$ становить величину порядку $0,01 \div 0,02$ м), а поверхневий шар досяг максимальної температури ($t_s = 500 - 700$ °С). Масова швидкість вигорання деревини v_m під час пожежі становить близько $0,01 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$, густина частково піролізованої деревини ρ становить $300 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, а теплоємність $c_p = 1,47 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Питома теплота піролізу твердих горючих матеріалів при дифузійному горінні складає малу частку від загальної кількості тепла, що виділяється при горінні більшості натуральних і синтетичних ТГМ. Як правило, для деревини $H_{\text{пір}}$ не перевищує 5-6 % робочої теплоти згорання Q_p , яка, в свою чергу, приблизно дорівнює $16800 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$.

Процес гасіння представлений таким чином, що на всю поверхню деревини рівномірно нанесений шар води певної необхідної товщини $\delta_{\text{в}}$ за достатньо короткий проміжок часу (умовно 10 с). Нанесений шар води не стікає з поверхні, тобто вся подана вода повністю бере участь в процесі гасіння (рис. 3.14).

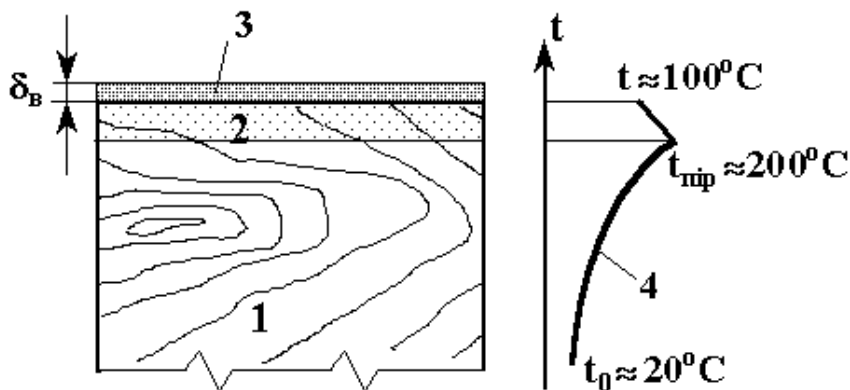


Рис. 3.14 - Схема гасіння горизонтальної поверхні твердого горючого матеріалу методом охолодження водою:

1 – твердий горючий матеріал (деревина); **2** – поверхневий прогрітий шар; **3** – шар води товщиною $\delta_{\text{в}}$, необхідною для гасіння; **4** – епюра поля температур в деревині в момент гасіння

При цьому не враховується охолоджуюча дія води і водяної пари на зону полум'я, а також ізолюючий та екрануючий вплив води, яка протягом певного часу знаходиться на поверхні деревини, вбирається в її поверхневий шар і захищає від променистого і конвекційного теплових потоків, що йдуть від зони

горіння. Ці ефекти йдуть у запас надійності процесу гасіння.

Розглядається лише домінуючий механізм охолодження поверхневого шару палаючої деревини при контакті з водою за рахунок прогрівання води до температури кипіння та її випаровування з розігрітої поверхні деревини.

Тоді задача зводиться до визначення товщини шару води на поверхні деревини $\delta_{\text{в}}$, необхідної для припинення горіння над поверхнею зразка. Питома кількість тепла, яку буде відведено від одиниці площі палаючого матеріалу водою, нанесеною на поверхню в процесі гасіння, обумовлюється тією кількістю тепла, що поглинається шаром вогнегасної речовини за рахунок нагріву і випаровування води.

Після вирішення системи рівнянь (3.99), (3.100) відносно $\delta_{\text{в}}$ і підстановки чисельних значень величина $\delta_{\text{в}} \approx (0,2 \div 0,5) \cdot 10^{-3}$ м залежно від густини карбонізованого залишку, температури поверхневого шару та інших теплофізичних параметрів поверхневого шару горючої речовини. Таким чином, в середньому питома витрата води на гасіння ТГМ методом охолодження поверхні становить близько $0,5 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2}$. Однак такими малими питомими витратами води можна згасити пожежу тільки за задалегідь визначених умов:

- поверхня, що горить, розташована горизонтально;
- розміри поверхні відносно невеликі;
- вода, яка подається на гасіння, не стікає з поверхні твердого матеріалу і повністю бере участь в охолодженні поверхневого шару.

У лабораторних випробуваннях, де виконуються такі умови, аналітично отримані значення підтверджуються

експериментально з достатньою точністю. При порушенні прийнятих умов механізм гасіння істотно змінюється, задача втрачає свою однозначність через невизначений час подачі води, неодноразовість подачі її на поверхню зразка, що горить, через інтенсивне стікання води у випадку похилого або вертикального положення палаючої поверхні.

Значення критичної витрати розпиленої води, які визначені експериментально різними авторами для гасіння деревини, на порядок більше, ніж теоретично необхідна витрата. При переході від модельних вогнищ до реальних пожеж різниця між теоретичною та фактичною витратою води зростає ще більше. Так, статистичні дані, отримані під час гасіння пожеж твердих горючих матеріалів, показують, що навіть у найбільш успішних випадках гасіння мінімальна витрата води становить близько $50 \div 100 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2}$, тобто з усієї кількості води, що подається, безпосередньо в процесі припинення горіння бере участь не більше 1%. На гасіння складних пожеж витрачається $500 \div 600 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2}$, а найбільш складні випадки гасіння тривалих пожеж на найбільш складних в пожежному відношенні об'єктах (типу лісобірж, складів лісопиломатеріалів, підвалів тощо) дають значення витрати порядку $1500 \div 2000 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2}$. Це пояснюється тим, що інтенсивність виходу летючих горючих фракцій, а, отже, розмір зони полум'яного горіння твердих горючих матеріалів значною мірою залежить від величини питомої площі поверхні горіння ($S_{\text{пит}} = S_{\text{гор}}/V_{\text{гор}}$), коефіцієнта поверхні горіння ($K_{\text{п}} = S_{\text{гор}}/S_{\text{пож}}$), температурного режиму процесу горіння, просторової орієнтації горючого матеріалу та інших чинників, що визначають режим горіння ТГМ. При збільшенні площі пожежі істотно зростає нерівномірність розподілу води по поверхні

речовини, яка горить. Нерівномірність розподілу по площі має місце, коли площа пожежі стає більшою за площу, зрошувану одним пожежним стволом або одним розпилюючим пристроєм.

Крім того, на реальних пожежах ТГМ коефіцієнт поверхні горіння становить $3\div 7$, при цьому більше за половину поверхні, що горить, недоступно для прямого нанесення на неї вогнегасних засобів, отже, різко зростає питома витрата води.

Рекомендована література: 11, 13, 15, 19, 21, 28, 30, 33, 34, 35.

§ 2 Підвищення вогнегасної ефективності води

При гасінні водою, в більшості випадків, не реалізуються її унікальні фізичні властивості внаслідок ряду причин. Широке використання води для цілей пожежогасіння і при цьому досить низький коефіцієнт її використання – усе це давно спонукало фахівців шукати способи підвищення вогнегасної ефективності води.

Найбільший ефект гасіння при подачі води спостерігається в тому випадку, коли її охолоджуючий ефект буде максимальним, тобто коли вся подана на гасіння пожежі вода випарується за рахунок відведення тепла від факела полум'я. Тому при такому механізмі припинення горіння потрібно прагнути, щоб максимально можлива кількість води випаровувалася в об'ємі факела полум'я, а не за його межами. Недосконалість техніки подачі й розпилення води багато в чому знижує ефективність об'ємного пожежогасіння.

При гасінні ж водою шляхом подачі її на поверхню горючих рідин або твердих горючих матеріалів

максимальний охолоджуючий ефект буде спостерігатися при повному випаровуванні всієї поданої на гасіння води за рахунок відбирання тепла від прогрітого поверхневого шару конденсованого горючого матеріалу.

Вогнегасна ефективність води залежить від ряду чинників, основними з яких є розмір крапель води й вплив хімічних добавок. Тому можна виділити два основних методи підвищення вогнегасної ефективності: 1) *фізичний* – зміна дисперсності й температури води, що подається на гасіння, і 2) *хімічний* – використання для цілей пожежогасіння водних розчинів різних хімічних сполук. Розглянемо ці методи більш докладно.

§ 2.1 Рідинні розпилені струмені

При оцінці вогнегасної ефективності води велике значення має спосіб подачі її в осередок пожежі – суцільним або розпиленим струменем.

Суцільні струмені являють собою нерозривний потік води, що має велику швидкість і порівняно невеликий перетин. Ці струмені характеризуються певною ударною силою і великою дальністю польоту; при цьому значні об'єми води впливають на малу площу. Компактний струмінь, пройшовши крізь зону горіння, не чинить на неї майже ніякого впливу і сам не відчує значного впливу полум'я, оскільки має невелику площу поверхні контакту з полум'ям і малий час взаємодії.

Суцільними струменями гасять великі пожежі, коли потрібно подати воду на велику відстань або надати їй значної ударної сили. Наприклад, суцільні струмені використовують при гасінні пожеж великої площі, коли через значний тепловий вплив осередку горіння до нього неможливо близько доставити пристрій для подачі води, а

також при необхідності з великої відстані охолоджувати сусідні з палаючим об'єктом будівельні конструкції, резервуари тощо. Ударну силу потужних компактних струменів води використовують під час гасіння великих розвинених пожеж штабелів деревини, при цьому, завдяки сильному натиску, вода попадає всередину штабеля, де також відбувається горіння матеріалу. Під час гасіння газових фонтанів суцільні струмені “підіймають” нижню кромку факела полум'я. Цей спосіб гасіння й охолодження є найбільш простим і поширеним. Одним із недоліків такого традиційного способу водного пожежогасіння є нерівномірне зрошування зони пожежі, при цьому далеко не вся вода, тим більше ті порції, які стікають нижче за рівень зони пожежі, впливає на процес горіння. Так, із загальної кількості води, яка подається у вигляді компактних струменів, на гасіння використовується усього від 6 до 10 % її об'єму, а в окремих випадках – не більше 1 %.

В останні роки, завдяки подальшому розвитку промисловості й науки, з'явилася реальна можливість підвищити вогнегасну ефективність води шляхом її перетворення з поверхневого в об'ємно-поверхневий засіб гасіння пожеж. При цьому вода в зону пожежі подається у вигляді розпиленого струменя, тобто одночасно впливає на факел полум'я і горючу речовину, причому практично однаково ефективно як на горизонтальну, так і на вертикальну її поверхні.

Розпилені струмені – це потік води, який складається з дрібних крапель. Розпиленість струменів поділяють на тонку дисперсність (розмір крапель становить $(10\div 100)\cdot 10^{-6}$ м), середню дисперсність (розмір крапель становить $(100\div 1000)\cdot 10^{-6}$ м), грубу дисперсність (розмір крапель становить $(1000\div 6000)\cdot 10^{-6}$ м).

Розпилені струмені характеризуються незначною ударною силою та дальністю дії, але зрошують велику поверхню. При подачі води розпиленими струменями створюються найбільш сприятливі умови для її випаровування, при цьому відбувається підвищення охолоджувального ефекту та розбавлення горючого середовища негорючою парою. Відомо, що при однаковій інтенсивності подачі води на охолодження металевих конструкцій сумарний коефіцієнт тепловіддачі в разі застосування розпилених струменів у два - три рази більший, ніж при охолодженні компактним струменем.

Підвищення охолоджувального ефекту води обумовлено зростанням тепловідведення за рахунок збільшення, в порівнянні з компактним струменем, сумарної поверхні краплин, по якій відбувається тепловіддача. Крім того, тонко розпилені струмені з краплями води діаметром приблизно $50 \cdot 10^{-6}$ м мають здатність рівномірно змочувати поверхні будь-якої складної конфігурації, проникати в об'єми й порожнини, недоступні для звичайних струменів, ефективно охолоджувати реакційну зону факела полум'я й продукти горіння. Завдяки розвиненій поверхні, потік таких крапель добре поглинає (абсорбує) частки диму. Таким чином, краплини заповнюють весь об'єм приміщення, що горить, і захоплюються газовими потоками, перешкоджаючи поширенню пожежі у напрямках цих потоків.

Відомо, що при подачі води розпиленими струменями за рахунок зменшення діаметра краплини скорочується час випаровування, збільшується коефіцієнт теплопередачі і тим самим підвищується охолоджуючий ефект. Крім того, за рахунок утворення досить великої кількості пари відбувається додаткове розбавлення горючого середовища в полум'ї. Отже, зменшивши

діаметр крапель у розпиленому струмені, можна істотно зменшити витрату води на гасіння пожежі.

Розглянемо природу цього явища.

Тепло, що відводиться із зони реакції горіння, внаслідок конвекційної дифузії підводиться до прикордонного шару краплі, а звідти переноситься всередину краплі. Кількість тепла, що відбирається тілом від газового середовища, описується рівнянням:

$$Q = \tau S \alpha (T_r - T_n), \quad (3.101)$$

де τ – час контакту тіла з газовим середовищем;

S – площа поверхні контакту тіла з газовим середовищем;

T_r – температура газового середовища;

α – коефіцієнт тепловіддачі;

T_n – початкова температура тіла.

Збільшення площі поверхні контакту розпиленої рідини з високотемпературним газом (факелом полум'я), згідно з (3.101), за інших рівних умов призводить до збільшення кількості тепла, що відводиться за одиницю часу.

При однаковій масовій витраті рідини із зменшенням діаметра крапель збільшується їх питома поверхня, а отже, збільшується поверхня контакту розпиленої рідини з розжареним газом в осередку пожежі:

$$S_{\Sigma\text{твід}} = S_k n_k = S_k \frac{m_{\text{рід}}}{M_k} = \frac{6m_{\text{рід}}}{d_k \rho_k}, \quad (3.92)$$

де $S_{\Sigma\text{твід}}$ – сумарна площа поверхонь крапель у розпиленому струмені, що бере участь у процесі

теплообміну;

S_k – середня площа поверхні однієї краплі;

n_k – число крапель у розпиленому струмені, що бере участь у процесі теплообміну;

$m_{\text{рід}}$ – маса рідини, поданої у вигляді розпиленого струменя;

M_k – середня маса однієї краплі.

Згідно (3.73), найбільш тривалим процесом, що відбувається з краплиною у факелі полум'я, є процес випаровування. Оскільки випаровування є ендотермічним процесом, отже інтенсивність відведення тепла від факела полум'я залежить від швидкості випаровування краплини. Середню інтенсивність відведення тепла одиначною масою води можна визначити зі співвідношення:

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{N_{\text{вип}}}{\tau_{\text{вип}}},$$

де $N_{\text{вип}}$ – кількість тепла, яку поглинає 1 кг води під час випаровування.

Час випаровування, за який крапля води відбере від зони горіння максимально можливу для неї кількість тепла, залежить від температури й швидкості газового потоку (див. (3.72), але найбільш суттєвий вплив чинить початковий діаметр краплі. Збільшення діаметра краплі на порядок приводить до збільшення часу випаровування на два порядки. Так, за температури 100 °С краплі води діаметром $20 \cdot 10^{-6}$ м; $40 \cdot 10^{-6}$ м; $120 \cdot 10^{-6}$ м випаровуються за 0,05 с; 0,27 с; 1,6 с відповідно. Отже швидкість відведення тепла від зони горіння також буде залежати від розміру крапель води. Враховуючи, що

$$\tau_{\text{вип}} = \frac{H_{\text{вип}} \rho_{\text{к}}}{2\lambda_{\text{Г}} (T_{\text{Г}} - T_{\text{О}})} r_{\text{к}}^2 \text{ і різницю } (T_{\text{Г}} - T_{\text{О}}) \text{ можна замінити}$$

на $T_{\text{Г}}$, отримуємо наступну залежність:

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{\lambda_{\text{Г}} T_{\text{Г}}}{2\rho_{\text{к}}} \frac{1}{d_{\text{к}}^2}.$$

Розрахунки показують, що при розпиленні 1 г води на краплини діаметром 10^{-3} м у середовищі з температурою 1000 К і $\lambda_{\text{Г}} = 9,2 \cdot 10^{-2}$ Вт·м⁻¹·К⁻¹ (швидкість газового потоку не перевищує 1 м·с⁻¹), середня інтенсивність відведення тепла буде рівна 0,5 кДж·с⁻¹. При розпиленні води на краплини діаметром 10^{-4} м $\frac{dQ}{d\tau} = 50$ кДж·с⁻¹, а розпил на краплини 10^{-5} м забезпечує

інтенсивність відведення тепла порядку 5000 кДж·с⁻¹.

Кількість тепла, що відбирається водяним струменем від зони горіння, залежить також від часу взаємодії вогнегасної речовини з полум'ям. У компактного струменя теплова й аеродинамічна взаємодія з факелом полум'я дуже мала; більша – у розпиленого струменя, ще більша – у тонко розпиленої води.

Час взаємодії крапель рідини з газовим середовищем зони горіння τ буде залежати від швидкості і траєкторії рушення краплини в об'ємі полум'я. Проникаюча здатність розпилених струменів визначається їх натиском, кутом нахилу пожежного ствола до горизонту ϕ , підйомною силою повітря і газоподібних продуктів згоряння, розміром крапель $d_{\text{к}}$. Підйомна сила полум'я зумовлена тепловою конвекцією і пропорційна висоті полум'я. Натиск струменя визначається швидкістю

рушення крапель \mathbf{W}_k і потоку повітря, що захоплюється ними; він оцінюється за реакцією насадки, із якої викидається струмінь.

Траекторія рушення краплини рідини в газовому середовищі визначається дією сили тяжіння, сили гідродинамічного опору, реактивної сили, зумовленої відтоком нагрітих газів. Рівняння рушення краплини в цьому випадку має вигляд:

$$\frac{d\vec{W}_k}{d\tau} = \vec{g} + \frac{\vec{\Pi}}{M_k} - (\vec{W}_k - \vec{V}) \frac{d \ln M_k}{d\tau}, \quad (3.103)$$

де \vec{W}_k – вектор швидкості краплини в Декартовій системі координат;

\vec{g} – вектор прискорення вільного падіння;

$\vec{\Pi}$ – сила опору повітря;

\vec{V} – вектор швидкості, із якою відтікає газовий потік від зони горіння.

Під впливом теплового потоку діаметр краплини меншає за рахунок випаровування, а температура збільшується. Тоді рівняння балансу маси й енергії записуються таким чином:

$$\frac{dd_k}{d\tau} = - \frac{2j_{\Pi}}{\rho_{\text{рід}}}, \quad (3.104)$$

$$\frac{dT_k}{d\tau} = - \frac{6(q - c_{\text{рід}} T_k j_{\Pi})}{\rho_{\text{рід}} c_{\text{рід}} d_k}, \quad (3.105)$$

де j_{Π} – густина масового потоку пари;

q – густина теплового потоку.

При вирішенні системи рівнянь (3.103) – (3.105) і траєкторних рівнянь

$$\frac{dx}{d\tau} = W_{кx}, \quad \frac{dy}{d\tau} = W_{ky}, \quad \frac{dz}{d\tau} = W_{kz},$$

можна отримати час випаровування краплини води, відстань, яку проходить крапля до повного випаровування або до осідання на поверхні палаючого матеріалу, а також зміну діаметра й швидкості краплини.

Проведені розрахунки показали, що краплини з діаметром від $200 \cdot 10^{-6}$ м до $800 \cdot 10^{-6}$ м, подані в полум'я із середньою температурою 1100 К під кутом 15° до горизонту з висоти 1,5 м із швидкістю $25 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, випаровуються цілком за час рушення у факелі полум'я, проходячи при цьому відстань від 0,6 до 5 м. Краплі з діаметром більше за 10^{-3} м не встигають повністю випаруватися й пролітають зону горіння “наскрізь”.

Із зменшенням діаметра крапель коефіцієнт корисного використання води підвищується також через те, що, згідно із залежністю Ранца–Маршала, коефіцієнт тепловіддачі між краплею і гарячим газом при цьому збільшується:

$$\alpha = \frac{\lambda_{\Gamma}}{d_{\text{к}}} \left[2 + 0,6 \left(\frac{c_{p\Gamma} \mu_{\Gamma}}{\lambda_{\Gamma}} \right)^{0,33} \left(\frac{\rho_{\Gamma} W_{\text{к}} d_{\text{к}}}{\mu_{\Gamma}} \right)^{0,5} \right], \quad (3.106)$$

де α – коефіцієнт тепловіддачі від газу до краплини рідини;

λ_{Γ} – коефіцієнт теплопровідності газового середовища;

μ_{Γ} – коефіцієнт динамічної в'язкості газового

середовища;

W_k – відносна швидкість рушення краплини в газовому потоку.

З виразу (3.106) випливає, що теплообмін між краплею і високотемпературним газовим потоком зростає із збільшенням відносної швидкості краплини і буде тим інтенсивніше, чим менше її діаметр. Зі зменшенням розмірів крапель нижче за $150 \cdot 10^{-6}$ м відбувається різке збільшення значення коефіцієнта тепловіддачі. Збільшення швидкості розпиленого струменя з $50 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ до $100 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ призводить до збільшення коефіцієнта тепловіддачі на $5 \div 10$ %.

Таким чином, кількість тепла Q , що відводиться за одиницю часу, прямо залежить від відносної швидкості краплини W_k і зворотно пропорційна квадрату розміру крапель d_k^2 . Так, 1 м^3 води, розпиленої у вигляді крапель діаметром $0,3 \cdot 10^{-3}$ м, відбирає в 5,42 рази більше тепла, ніж та ж кількість води, розпилена у вигляді крапель із діаметром $1 \cdot 10^{-3}$ м за температури газового середовища 573 К.

Таким чином, при використанні розпилених струменів створюються найбільш сприятливі умови для гасіння. Це найбільш повно відповідає поняттю об'ємної подачі рідкого вогнегасного засобу в зону горіння. При об'ємному методі гасіння найбільш доцільно подавати вогнегасний засіб у зону протікання хімічних реакцій горіння “об'ємно”, тобто, заповнюючи ним максимально можливу частину об'єму полум'я.

При гасінні твердих горючих матеріалів застосування води з більш високим ступенем дисперсності дозволяє збільшити ефективність гасіння не тільки за рахунок різкої інтенсифікації процесу охолодження зони полум'яного

горіння, але, крім того, дрібні краплини води, діаметр яких порівняний з діаметром пор і тріщин, що наявні на високотемпературній поверхні вугілля, проникають всередину вугільного шару, де й випаровуються, ліквідуючи гетерогенне горіння. Випробування імпульсного вогнегасника IFEX-3000 показали, що, завдяки високій швидкості потоку розпиленої рідини ($100\div 150$) м·с⁻¹, деревина, текстиль, бавовна, шерсть та інші волокнисті матеріали намокають на значну глибину, що істотно підвищує ефективність гасіння даних матеріалів.

Гасіння розпиленими струменями має ряд переваг:

- абсолютна екологічна чистота вогнегасної речовини, відсутність озоноруйнуючого ефекту й токсичності;
- відсутність шкідливого впливу на людей, що перебувають у приміщенні, яке захищається;
- підвищена вогнегасна ефективність за рахунок комбінованого впливу:
 - ✓ охолодження зони горіння;
 - ✓ розбавлення реагуючих компонентів у зоні горіння за рахунок збільшення повноти випаровування крапель води й утворення значної кількості водяної пари;
 - ✓ охолодження й змочування поверхні матеріалу, що горить;
- скорочення витрати вогнегасного засобу, а отже, зменшення негативного впливу води на матеріали й обладнання, що захищається;
- підвищення ефективності поглинання теплового випромінювання й адсорбційної здатності води при димоосаженні, що має першорядне значення для забезпечення безпечної евакуації людей з приміщень.

Тому в останні роки спосіб пожежогасіння мілко розпиленою водою знаходить все більше застосування. Так, у ході експериментальних досліджень було показано,

що при переході у спринклерних установках на мілко розпилену воду з $d_k \in (10 \div 100) \cdot 10^{-6}$ м вода найбільш швидко переходить у пару й її витрата на гасіння зменшується в $10 \div 20$ разів у порівнянні з існуючими аналогами.

Здавалося б, для підвищення ефективності гасіння доцільно було б максимально збільшувати питому поверхню розпиленого струменя шляхом усе більшого подрібнення крапель, оскільки питома поверхня теплообміну буде тим більшою, чим менший діаметр краплини. Однак такий шлях виправданий лише в тому випадку, коли пристрій викиду вогнегасної речовини розташований безпосередньо в полум'ї.

Якщо краплини мають дуже невеликий діаметр, то сумарна поверхня їх контакту буде досить великою, однак маса крапель при цьому буде незначною. При гасінні ж ззовні дрібні частки швидко гальмуються в газовому середовищі і не долітають не тільки до поверхні, яка горить, але й не зможуть проникнути в глибину області горіння. Вони випаровуються у зовнішніх зонах факела полум'я або несуться вгору інтенсивними конвекційними газовими потоками, практично не вплинувши на процес горіння. Отже, розмір крапель, тобто міра їх дисперсності, і одночасно час перебування їх у зоні горіння повинні бути такими, щоб добуток цих параметрів був максимальним. Ця умова забезпечує максимальне відведення тепла із зони реакції горіння. Тому існує певна межа для розміру крапель.

Є ряд теоретичних і практичних досліджень із визначення найбільш ефективних розмірів крапель. Найбільшим час контакту краплини з факелом полум'я буде за швидкості польоту краплини, близької до швидкості витання.

Для того щоб частка не підіймалася вгору, динамічний натиск висхідних струменів газу повинен урівноважуватися силою тяжіння. Знаючи швидкість висхідних газових потоків у газовій колонці над факелом полум'я, можна визначити діаметр краплини, здатної до витання, виходячи з рівняння (3.65), з урахуванням, що $\rho_k \gg \rho_r$:

$$d_k = \frac{3C_x \rho_r W_{\text{вит}}^2}{4g\rho_k}, \quad (3.107)$$

де C_x – коефіцієнт лобового опору;

$W_{\text{вит}}$ – швидкість витання краплі, яка залежить від швидкості висхідних потоків продуктів горіння.

При $\frac{\rho_r}{\rho_k} = 10^{-3}$ з рівняння (3.107) можна отримати

значення критичного діаметра, за якого час знаходження краплі в зоні полум'я буде найбільшим при різній швидкості висхідних газових потоків (табл. 3.5).

Таблиця 3.5 – Розмір краплини, здатної до витання за різної швидкості висхідних газових потоків

$v, \text{ м} \cdot \text{ с}^{-1}$	1	2	5	10
$d_k, \text{ м}$	$75 \cdot 10^{-6}$	$300 \cdot 10^{-6}$	$1875 \cdot 10^{-6}$	$7500 \cdot 10^{-6}$

У полум'ї відбувається природний розподіл крапель води: легкі несуться потоком угору, важкі – опускаються. Це сприяє збільшенню розміру розпиленої хмари в полум'ї, при цьому відбувається додаткове екранування поверхні матеріалу від випромінювання зони горіння. Для кожного конкретного полум'я є свій оптимальний спектральний набір розмірів крапель води. Максимум

розподілу часток за розмірами лежить навколо d_k , який визначається за формулою (3.107) і пов'язаний із середнім значенням величини швидкості висхідного газового потоку продуктів горіння.

Останнім часом знайшло застосування гасіння пожеж водою аерозольного розпилу, отриманого внаслідок перегріву води до температури, що перевищує температуру кипіння за нормальних умов. Перегрів здійснюється за допомогою електричного нагрівача або за рахунок проходження хімічних екзотермічних процесів. При цьому використовуються установки, які складаються з ізотермічної ємності для зберігання й нагрівання води і розводящего трубопроводу з перфорацією уздовж робочої довжини.

Процес витікання перегрітої рідини супроводжується адиабатичним скипанням, яке починається в той момент, коли тиск рідини стає нижче тиску насичення за даної температури рідини. Так, при випуску води, перегрітої до $150\text{ }^\circ\text{C}$, швидкість парорідинного потоку досягала надзвукової. При цьому відбувалося скипання струменя води по всьому її об'єму, що супроводжувалось розпадом на досить дрібні краплини з утворенням аерозольного розпилу. Вимірювання розмірів крапель показали однорідність структури потоку (близько $100 \cdot 10^{-6}\text{ м}$). Формування струменя завершується на відстані приблизно $0,2\text{ м}$ від зрізу сопла, і далі зміна розмірів крапель не відбувається. На відстані $0,5\text{ м}$ від сопла температура струменя не перевищує $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Потрібно зазначити, що гасіння водою з підвищеною температурою більш ефективно, оскільки гаряча вода, попадаючи в полум'я, відбирає тепло із зони горіння в $5\div 7$ разів більше, ніж холодна. Це пояснюється тим, що із зростанням температури зростає частка води, що

випарувалася з поверхні краплини. Нагріта вода легше переходить у пароподібний стан і при цьому забирає значну кількість тепла із зони горіння ($H_{\text{вип.}} = 2265 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$), а холодній воді необхідний більший час для попереднього нагріву й переходу в пару. При цьому краплини холодної води за час їх знаходження в полум'ї можуть не встигнути повністю випаруватися й забрати максимально можливу кількість тепла.

При проведенні експериментів і гасінні реальних пожеж встановлено, що цей спосіб найбільш ефективний при пожежогасінні в обмежених об'ємах. Так, гасіння загоряння бензину і дизельного палива в насосних станціях об'ємом 210 і 1250 м³ досягалося при інтенсивності подачі води 0,007 л·м⁻³·с⁻¹ і вище за час не більший за 70 с. Зафіксовано також швидке осадження диму, чого не відбувалося при використанні звичайних засобів пожежогасіння.

Очевидно, що застосування перегрітої води для цілей пожежогасіння вимагає певних витрат енергії для нагрівання води, однак вони можуть бути істотно знижені за рахунок використання перегрітої технологічної води, що є в ряді сучасних виробництв (теплових електростанцій, об'єктів металургії, нафтохімії та інших).

Принцип попереднього перегріву води використовується в сучасних водоаерозольних вогнегасниках російського виробництва типу ОВА-9Е із зарядом вогнегасної речовини 0,0052 м³ і потужністю нагрівача 2 кВт, а також у термохімічних пароаерозольних генераторах ТПАГ. Генерація водяної пари перегрітої води і хімічно активного аерозолу в ТПАГ здійснюється внаслідок екзотермічної реакції спеціальної енергоакуюлюючої речовини з водою.

В цілому, аналіз тенденцій розвитку техніки

пожежогасіння дозволяє зробити висновок про перспективність використання установок аерозольного розпилу води, особливо для боротьби з пожежами в житлових і адміністративних будівлях, де непрямий збиток від пожежі часто перевищує безпосередні втрати від вогню.

Таким чином за допомогою зміни дисперсності вогнегасної речовини можна змінювати умови тепломасообміну між вогнегасною речовиною й полум'ям і, отже, за рахунок збільшення загальної площі поверхні випаровування збільшувати вогнегасну ефективність речовини.

§ 2.2 Вплив хімічних добавок на вогнегасну ефективність води

Істотним недоліком води є її порівняно низька змочувальна здатність і велика текучість, які обумовлені високим значенням коефіцієнта поверхневого натягу при відносно малій в'язкості. Ці властивості води зумовлюють той факт, що поверхня зіткнення крапель води з палаючою поверхнею невелика, і при гасінні вода з них швидко стікає.

Дуже важко гасити волокнисті, пилоподібні та особливо тліючі матеріали. Тління піддаються матеріали з великою питомою поверхнею, у порах яких міститься повітря у кількості, достатній для підтримки горіння, тому такі матеріали можуть горіти при сильно зменшеному вмісті кисню в навколишньому середовищі. Проникнення вогнегасних засобів у пори тліючих матеріалів, як правило, досить ускладнено. Відомий, наприклад, випадок, коли скинена в ріку палаюча кипа бавовни продовжувала зсередини жевріти після того, як її витягли

з ріки через кілька тижнів. Великі труднощі викликає забезпечення надійного гасіння пожеж теплоізоляційних конструктивних елементів (наприклад, великих холодильників), виконаних, як правило, із волокнистих матеріалів. Нерідко в подібних випадках доводиться робити повне розбирання таких конструктивних елементів. Крім того, деревне вугілля, що утворюється на пожежах при горінні целюлозних матеріалів (деревини, бавовни, паперу, тканини, сіна, соломи та інших), має гідрофобні властивості, що не дозволяє воді проникати в пори вугілля; при цьому процес охолодження відбувається повільно.

Для збільшення площі зіткнення води з деревиною, що горить, і, отже, швидкості охолодження на практиці, в залежності від конкретних умов, використовують компактну частину суцільного струменя або розпилений струмінь. У першому випадку площа поверхні зіткнення збільшується за рахунок введення води під тиском у пори вугілля, у другому – за рахунок подачі води на велику площу поверхні. Ці прийоми прискорюють процес гасіння, але не можуть значно знизити інтенсивність подачі води на гасіння.

Таким чином, значна частина води, що подається в зону горіння для гасіння пожежі, практично витрачається дарма і, більше того, у процесі гасіння зайві протоки води наносять додатковий матеріальний збиток. Частково ці недоліки води як вогнегасного засобу компенсуються застосуванням розчинів спеціальних добавок.

У разі гасіння рідин із високою температурою спалаху й твердих горючих матеріалів велике значення має охолодження за допомогою води поверхневого шару горючого матеріалу. Кількість тепла, яка поглинається краплею води при контакті з поверхнею

матеріалу, що горить, можна виразити формулою:

$$Q = \tau S_k \alpha (T_{\text{пов}} - T_k), \quad (3.108)$$

де τ – час контакту краплі з поверхнею матеріалу, що горить;

S_k – площа контакту краплі з поверхнею матеріалу, що горить;

$T_{\text{пов}}$ – температура поверхневого шару матеріалу, що горить;

T_k – температура краплі.

Отже, збільшення часу контакту за рахунок підвищення адгезійних властивостей води і зменшення швидкості стікання (збільшення в'язкості) призводять до зростання кількості тепла, що відбирається від поверхні горіння. Цей же результат спостерігається при збільшенні площі контакту й коефіцієнта тепловіддачі. Коефіцієнт теплообміну, у свою чергу, пов'язаний з кутом змочування зворотною залежністю. Таким чином, ефективність гасіння можна підвищити, інтенсифікуючи теплообмін за рахунок зміни в'язкості, поверхневого натягнення й кута змочування вогнегасного засобу.

Змінити властивості води, наприклад, підвищити змочувальну здатність і в'язкість, знизити температуру замерзання і корозійну активність, і тим самим підвищити вогнегасну ефективність води, можна шляхом введення різних хімічних добавок.

Відсутність теоретичних досліджень механізму вогнегасної дії різних добавок до води не дозволяє досить точно кількісно прогнозувати результат впливу тієї або іншої добавки на вогнегасну ефективність води. Тому в розв'язанні питання щодо ефективності добавок основна увага приділяється експериментальним дослідженням.

За показники вогнегасної ефективності добавок, що застосовуються, взято коефіцієнти K_1 і K_2 . Коефіцієнт K_1 показує, у скільки разів час ліквідації полум'яного горіння водою більше, ніж розчинами добавок. Коефіцієнт K_2 показує, у скільки разів час повного припинення горіння (включаючи і гетерогенне у разі горіння твердих горючих матеріалів) водою більше, ніж розчинами добавок:

$$K_1 = \frac{\tau_{1\text{вод}}}{\tau_{1\text{розч}}}, \quad K_2 = \frac{\tau_{2\text{вод}}}{\tau_{2\text{розч}}}, \quad (3.109)$$

де $\tau_{1\text{вод}}$, $\tau_{1\text{розч}}$ – час ліквідації полум'яного горіння водою й розчином добавки відповідно;

$\tau_{2\text{вод}}$, $\tau_{2\text{розч}}$ – час повної ліквідації горіння водою й розчином добавки відповідно.

§ 2.2.1 Підвищення вогнегасної ефективності води при використанні змочувачів

Для поліпшення вогнегасних властивостей води необхідно зменшити її поверхневий натяг і підвищити змочувальну здатність. У цьому випадку при зіткненні з матеріалом, що горить, вона буде розтікатися по його поверхні, покривати велику площу, легше проникати в пори матеріалу й охолоджувати його, і, отже, можна швидше досягти ефекту гасіння. Для зменшення поверхневого натягу води при гасінні пожеж горючих речовин, що погано змочуються водою, застосовуються водні розчини змочувачів. Завдяки цьому краплі води втрачають кулеподібну форму, легко розтікаються та проникають у капіляри й пори твердих горючих матеріалів, витісняючи з них повітря.

Змочувачі, що застосовуються для зменшення поверхневого натягнення води, є **поверхнево-активними речовинами (ПАР)**.

Поверхнево-активними називаються речовини, здатні при розчиненні у воді накопичуватися на поверхні, зменшуючи поверхневий натяг на межі з повітрям або іншим середовищем і, головним чином, здатні різко змінювати коефіцієнт поверхневого натягу залежно від концентрації.

Як правило, ці речовини мають асиметричну будову і є дефільними, тобто складаються з короткої полярної та довгої неполярної частини. Полярна частина молекули ПАР, яка добре гідратується, визначає розчинність її у воді. Неполярна вуглеводнева частина молекули ПАР розташовується в повітрі або в іншій неполярній речовині, що межує з водним розчином ПАР.

Властивості ПАР залежать від хімічної природи та будови молекул. ПАР умовно можна розділити на дві великі групи.

До першої групи відносяться речовини, які розчинні у воді, але не дисоціюють і не утворюють іонів, – **неіоногенні ПАР**. До неіоногенних речовин можна віднести поліоксисполуки, прості поліефіри, поліаміни. Розчинення таких сполук у воді зумовлено створенням між атомами кисню цих сполук і молекулами води водневого зв'язку й утворенням гідратів. Вуглеводнева частина, що входить у сполуку, зумовлює її гідрофобні властивості.

Як подібні змочувачі при пожежогаєсінні використовуються змочувач ДБ, емульгатор ОП-4, допоміжні речовини ОП-7 і ОП-10, що є продуктами приєднання 7÷10 молекул етиленоксиду до моно- і діалкілфенолів, алкільний радикал яких містить 8÷10

атомів вуглецю.

У другу групу входять речовини, молекули яких при розчиненні у воді дисоціюють на іони. Такі ПАР називають *іоногенними*. Залежно від заряду вуглеводневих іонів, їх ділять на дві підгрупи:

- *катіоноактивні*, при дисоціації яких утворюється позитивно заряджений вуглеводневий іон і, як правило, невеликий неорганічний аніон, що зумовлює розчинність молекули у воді (солі високомолекулярних органічних азотовмісних сполук);
- *аніоноактивні*, при дисоціації яких утворюється негативно заряджений вуглеводневий іон і невеликий катіон, що зумовлює розчинність ПАР у воді (мила, органічні сульфати і сульфонати, відомі як “миючі засоби”).

Найбільш широко в пожежній охороні застосовуються аніоноактивні сполуки. До них відносяться:

- алкілсульфати первинних і вторинних жирних спиртів;
- алкіларилсульфонати (сульфоноли НП-1 і НП-3, які синтезують із бензолу й полімерів пропілену з подальшим сульфатуванням і нейтралізацією алкілбензолсульфокислот, змочувач дибутилнафталін сульфонат НБ);
- алкілсульфонати (утворюються сульфохлоруванням парафінових вуглеводнів);
- змочувач РАС (отримують з фракції гасу з температурою кипіння 160-310 °С із подальшим сульфуванням сірчаним ангідридом).

Серед змочувачів можна виділити окремо групу плівкоутворюючих фторвмісних поверхнево-активних речовин, які використовують в основному для гасіння пожеж класу **В**. Вони знижують поверхневий натяг водного розчину до величини, меншої, ніж у органічного розчинника, забезпечуючи умову плавучості плівки, що утворюється на поверхні органічної рідини. Прикладом

таких речовин можуть бути піноутворювачі, що випускаються в Російській федерації, такі як Форетол (суміш фторованих і нефторованих ПАР із добавками) і ПОФ-9М, піноутворювач “ППЛВ-(Універсал)”, який розроблений в Україні.

Розчинені у воді молекули ПАР адсорбуються на поверхні води і концентруються з утворенням мономолекулярного шару, при цьому розташовуючись на межі розділу фаз “вода-повітря” певним чином: частина молекули, яка відштовхується водою, розташовується над поверхнею води та утворює мономолекулярний шар; інша частина, притягнута водою, забезпечує зниження її поверхневого натягу. Концентрація ПАР у поверхневому шарі значно більше, ніж в об’ємі.

Парафінова частина молекули змочувача добре контактує з водонерозчинними органічними речовинами. Тому коли водний розчин попадає на поверхню важко змочуваної речовини (наприклад, гуми, кам’яновугільного пилу, вуглецю), гідрофобна частина молекул змочувачів притягується до цієї поверхні. Гідрофільна частина змочувачів направлена у воду, завдяки чому молекули змочувача стають ніби посередниками контакту між молекулами води та важко змочуваної речовини.

Кількість змочувача в розчині повинна бути такою, щоб його молекули надійно забезпечували утворення мономолекулярного шару на поверхні води. У сильно розбавлених розчинах молекули змочувача роз’єднані, але з підвищенням їх вмісту в розчині при певній концентрації, яка має назву **критична концентрація міцелоутворення (ККМ)**, в системі з окремих молекул ПАР починають утворюватися міцели. Вони являють собою агрегати, в яких молекули злипаються вуглеводневими кінцями і звернені до води сильно

полярними групами. Для більшості розчинів змочувачів при концентрації 0,5÷2 % досягається граничне значення поверхневого натягнення, яке при подальшому збільшенні концентрації змінюється незначною мірою (рис. 3.15).

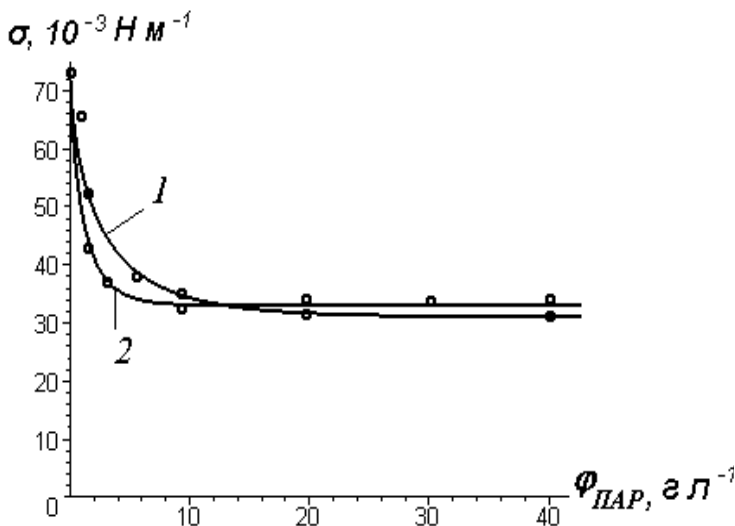


Рис. 3.15 – Залежність поверхневого натягу розчину від концентрації поверхнево-активних речовин:

- 1 – водний розчин алкілсульфатів натрію фракції С₆–С₁₆;
- 2 – водний розчин бутилнафталінсульфонату натрію

Найбільш широко водні розчини змочувачів застосовуються для гасіння пожеж твердих горючих матеріалів. У таблиці 3.6 наведені результати порівняльної оцінки ефективності води без добавки та з добавкою 0,2 %-го розчину сульфонату під час гасіння модельного осередку пожежі класу 1А.

Таблиця 3.6 – Параметри пожежогасіння модельного осередку пожежі класу **1А** водою й розчином сульфонату

Параметр пожежогасіння	Вода	
	без добавки	з добавкою
Час гасіння, с	206	90
Питома витрата, л м ⁻²	25	5,6
Критична інтенсивність подачі, л·м ⁻² ·с ⁻¹	0,12	0,06

З цих даних видно, що при введенні добавки сульфонату витрата води на гасіння знижується в чотири рази, а час гасіння – більше, ніж у два рази. При цьому, згідно (3.109), значення K_1 дорівнює 2,3.

У дослідях із гасіння ряду пожеж класу **A2** застосування змочувачів також приводить до істотного зниження критичної інтенсивності подачі вогнегасного розчину й часу гасіння. Наприклад, під час гасіння 1 т текстоліту витрата води з добавкою 3,5 % ПО-6 знижується приблизно в 1,5÷2 рази. Гасіння автомобільних шин (пожежне завантаження становить 100 кг·м⁻²) із застосуванням 2 %-го розчину змочувача ДБ здійснюється в 1,7 рази швидше. При гасінні каучуку (декілька штабелів розміром 4x4x2 м) 5 %-им розчином алкіларилсульфонату горіння було ліквідоване за 2 хвилини, тоді як суцільним і розпилим струменями чистої води за тих же умов гасіння домогтися не вдалося.

Найбільший ефект добавки змочувача виявляється під час гасіння таких матеріалів як бавовна, купи паперу, деревний пил, лісовий ґрунт. У таких випадках для практичного застосування рекомендуються 0,75 % розчини змочувачів.

Досліди з гасіння полум'я горючих рідин водними

розчинами змочувачів також показали їх більш високу ефективність в порівнянні з чистою водою. Результати дослідів по гасінню трансформаторного масла водними розчинами різних ПАР представлено на рис. 3.16. Пунктирною лінією позначено величину критичної інтенсивності подачі чистої води на гасіння модельного осередку класу **13В**.

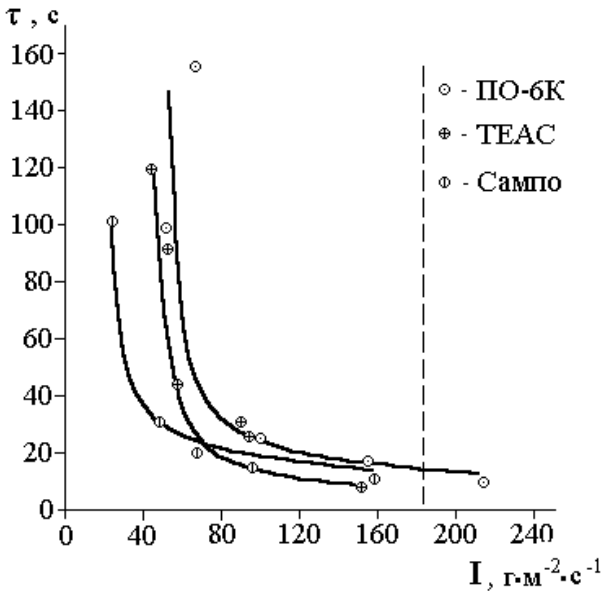


Рис. 3.16 – Залежність часу гасіння трансформаторного масла від інтенсивності подачі водного розчину

Найменшу критичну інтенсивність подачі має 2 % розчин змочувача Сампо, при цьому коефіцієнт ефективності $K_1 \approx 7$ (для 2 % розчину змочувача ТЕАС коефіцієнт $K_1 \approx 4$, для 4 % розчину ПО-6К коефіцієнт $K_1 \approx 3$).

Однак, пояснення підвищення вогнегасної

ефективності водного розчину під час гасіння горючих рідин із залученням механізму дії добавки при гасінні твердих горючих речовин (тобто поліпшення змочувальної здатності води) неправомірно. Так, гасіння горючих рідин із низькими температурами спалаху відбувається завдяки охолодженню газової фази (зони горіння), а гасіння горючих рідин із високими температурами спалаху – за рахунок охолодження поверхневого шару.

Ефективність гасіння в газовій фазі обумовлена підвищеною проникаючою здатністю потоку розпиленого розчину в зону горіння, оскільки наявність шару ПАР на поверхні краплі ускладнює випаровування води. Так, швидкість випаровування крапель розчину, що містить 0,1 % олеату натрію, знижується на 20÷40 %. З іншого боку, процес дроблення краплі в газовому потоку і при ударі об поверхню розділу фаз, який характеризується критерієм Вебера We , визначається поверхневим натягненням рідини σ . Якщо критерій Вебера перевищує деяке критичне значення, відбувається дроблення краплі. Отже, зниження коефіцієнта поверхневого натягу при введенні добавок ПАР за однакової величини крапель та їх швидкості в момент зіткнення призводить до більш інтенсивного дроблення крапель із зменшенням розмірів “осколків”. При цьому питома поверхня теплообміну збільшується в 3÷5 разів.

Крім того, краплі розчину, попадаючи на поверхню горючої рідини, можуть розтікатися по ній і створювати додатковий ізолюючий ефект за рахунок зниження інтенсивності випаровування горючої речовини через шар водного розчину. Найбільш ефективно з цієї точки зору проявили себе фторовмісні ПАР. Так, добавки у воду фторованих поверхнево-активних речовин, таких як

Сампо, Форетол, ПОФ-9 (у кількості 0,5 %), під час гасіння горючих рідин дрібно розпиленими струменями скорочують час гасіння у три рази. Розчини фторованих ПАР мають здатність розтікатися тонким шаром по поверхні горючих вуглеводневих рідин, густина яких на 15-20 % нижче за густину розчину, при цьому на поверхні рідини утворюється стійка плівка. Така плівка тривалий час ізолює дзеркало рідини від навколишнього простору, перешкоджаючи виходу її пари. Навіть механічне руйнування (зсув, видалення) частини цієї плівки шляхом інтенсивного перемішування лише ненадовго “оголює” дзеркало горючої рідини. Після припинення механічного впливу плівка водного розчину знову швидко затягується, знов покриваючи всю поверхню суцільним шаром. Для успішного гасіння плівкоутворюючими складами струмів вогнегасної речовини необхідно подавати під невеликими кутами до горизонту, оскільки при цьому знижується динамічний вплив струменя на зрошувану поверхню, що сприяє утворенню стабільної плівки і перешкоджає її руйнуванню.

Таким чином, механізм дії добавок ПАР до води при гасінні полум'я горючих рідин полягає у зниженні інтенсивності випаровування горючої рідини, збільшенні проникаючої здатності розпиленого струменя в полум'я, зміні ступеня дисперсності крапель як у газовій фазі, так і в об'ємі горючої рідини (“вносок” цього ефекту у вогнегасну здатність розчину в газовій фазі в 3÷7 раз нижче, ніж у рідкій фазі).

Аналізуючи результати гасіння різних за характером пожеж із використанням розчинів ПАР, можна зазначити, що у всіх випадках різко скорочується час гасіння, інтенсивність подачі вогнегасного засобу, зменшуються збитки від пожеж. Як правило, при використанні

змочувачів інтенсивність подачі водних розчинів коливається від 0,01 до 0,06 л·м⁻²·с⁻¹. Враховуючи високу змочувальну здатність розчинів ПАР, для їх подачі необхідно використовувати тільки прогумовані рукави.

Розчини ПАР можна використовувати також для захисту від займання твердих горючих матеріалів, особливо волокнистих, сипучих і пористих, обробляючи їх розпиленими струменями розчину.

Як недолік потрібно зазначити, що введення добавок іоногенних ПАР викликає корозію пожежного обладнання.

§ 2.2.2 Підвищення вогнегасної ефективності води при використанні згущувачів

Крім великого поверхневого натягу вода має незначну в'язкість, що негативно позначається на її вогнегасній здатності. Під час гасіння лісових пожеж, пожеж у приміщеннях (на вертикальних або горизонтальних поверхнях) вода легко стікає, не затримуючись на поверхні, яка горить, і швидко випаровується, внаслідок чого вогнегасний ефект води буває невисоким.

В'язкість розчинів є характеристикою сил когезії, тобто сил взаємодії макромолекул у рідині. При підвищенні в'язкості підвищуються і сили адгезії – сили взаємодії між двома фазами. Внаслідок зростання сил когезії і адгезії швидкість стікання вогнегасної рідини з об'єкта зменшується, що повинно призвести до збільшення часу контакту її з поверхнею горючої речовини і, отже, згідно (3.108), до підвищення вогнегасної здатності води.

Втрати води, пов'язані з розтіканням, можна зменшити підвищенням її в'язкості за допомогою введення згущуючих добавок. При розчиненні невеликої кількості полімерів в'язкість розчинів підвищується на

2÷3 порядки, при цьому величина в'язкості залежить не тільки від природи полімеру, але й від його молекулярної маси. Встановлено, що підвищення динамічної в'язкості водного розчину до $1,0\div 1,5 \text{ Н}\cdot\text{с}\cdot\text{м}^{-2}$ дозволяє скоротити час гасіння приблизно в 5 разів.

Найкращими добавками в якості згущувачів є альгінат натрію, натрій карбоксиметилцелюлоза (Na-КМЦ), поліакрилова кислота (ПАК), поліоксетилен (поліокс), карбамідоформальдегідна смола (КФС), метилцелюлоза, полісилікат натрію, поліакриламід (ПАА), полівінілпіролідон (ПВП) і полівініловий спирт (ПВС).

Зміна часу гасіння від в'язкості розчинів деяких добавок представлена на рис. 3.17.

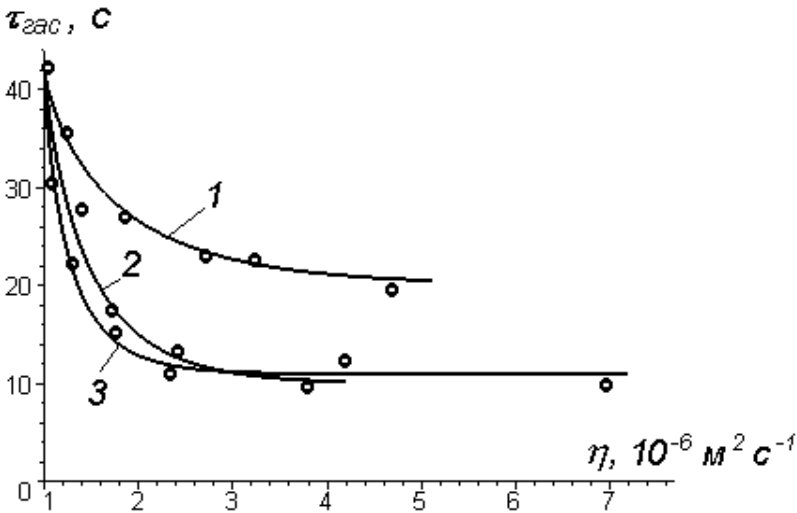


Рис. 3.17 - Залежність часу гасіння від в'язкості розчинів: **1** – натрієва сіль поліакрилової кислоти; **2** – метилцелюлоза; **3** – натрій карбоксиметилцелюлоза

Вогнегасну ефективність розчинів деяких полімерів можна оцінювати за часом гасіння зразка компактним струменем із постійною інтенсивністю і за коефіцієнтом K_2 , відповідно до формули (3.109). Дані експериментальних досліджень наведено до табл. 3.7.

Таблиця 3.7 – Час гасіння модельного осередку 1А і коефіцієнт підвищення вогнегасної ефективності при розчиненні у воді згущувачів

Згущувач	Концентрація згущувача, %	В'язкість розчину η , $10^6 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Час гасіння τ , с	Коефіцієнт підвищення вогнегасної ефективності K_2
Na-КМЦ	1,0	1,8	50	1,32
	2,0	5,7	46	1,43
	2,5	8,0	49	1,35
	4,5	45	59	1,12
	8,0	190	72	0,92
	10,0	270	103	0,64
Метилцелюлоза	0,125	1,7	35	1,89
	0,5	2,8	31	2,13
	0,75	3,4	35	1,89
	1,0	6,5	37	1,78
ПАК	2,0	2,0	45	1,47
	4,0	3,1	68	0,97
	7,0	4,8	81	0,81
Поліокс	0,125	2,4	69	0,96
	0,25	3,7	58	1,14
	0,5	13	93	0,71
Полісілікат	1,5	2,04	35	1,89
	7,5	6,8	55	1,2

Вогнегасна здатність води при розчиненні згущувачів зростає, причому ефективність гасіння

доходить до певного значення, а потім убуває – це свідчить про наявність оптимальної в'язкості для підвищення вогнегасної здатності води. Найбільший вогнегасний ефект досягається при збільшенні в'язкості всього лише до $(2-3) \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Таке збільшення в'язкості сприяє прилипанню досить тонкого шару води до твердого матеріалу й утриманню цього шару на поверхні. Крім охолоджуючої дії (зниження температури поверхневого шару речовини, що горить), плівка “в'язкої” води чинить додаткову ізолюючу й екрануючу дію. Погіршення вогнегасної ефективності розчину при подальшому підвищенні в'язкості пов'язано з тим, що велика частина розчину залишається у верхніх шарах горючого завантаження, тоді як нижні шари продовжують горіти.

Численні натурні дослідження показали, що 0,05 % розчин натрій карбоксиметилцелюлози забезпечує істотне скорочення витрати води на пожежогасіння. Якщо при гасінні звичайною водою її витрата становить $40 \div 400 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2}$, то при використанні “в'язкої” води з 0,05 % Na-КМЦ витрата зменшується в $5 \div 8$ разів (від 5 до $85 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2}$). Середній збиток від пожежі (у тому числі внаслідок впливу води на матеріали) знижується на 20 %. Негативного впливу на роботу пожежної техніки й матеріали, що гасяться, а також повторних загорянь матеріалів при застосуванні розчину Na-КМЦ не спостерігалося.

Підвищену вогнегасну ефективність мають розчини таких полімерних добавок, які не тільки згущують, але здатні при підвищенні температури до *гелеутворення* або утворення на поверхні горючої речовини негорючого покриття, яке, у свою чергу, виконує ще й вогнезахисну функцію. При змішуванні з водою гелеутворюючі добавки

набухають, поглинаючи при цьому значну кількість води, випаровування сповільнюється, в'язкість розчину зростає, що позитивним чином впливає на його вогнегасну здатність. Завдяки введенню подібних добавок, водний розчин добре прилипає до вертикальних поверхонь та утримується у вигляді плівки товщиною не менше за 10^{-3} м. Теплова енергія абсорбується водною плівкою, вода переходить у пару, яка віддаляється через зовнішню поверхню плівки. Через 0,5 с після контакту розчину з поверхнею, що горить, відбувається гелеутворення. Однак в'язкість розчину повинна бути такою, щоб забезпечити можливість його транспортування до осередку пожежі по трубопроводах і шлангах.

Вогнегасна ефективність розчинів гелеутворюючих добавок залежить від в'язкості, структури й міцності гелю, що утворюється, які у свою чергу визначаються властивостями гелеутворювача та його концентрацією, характером поверхні горючої речовини й розміром осередку горіння. В середньому застосування розчинів гелеутворюючих добавок підвищує вогнегасну ефективність води в 1,5-2 рази.

Найбільш широко для гасіння в якості гелеутворювачів використовуються полісилікат натрію, поліакриламід і метилцелюлоза. Так, при гасінні розчинами полісилікату, крім підвищення в'язкості, відбувається утворення негорючого покриття SiO_2 на поверхні речовин, що горять.

Підвищена вогнегасна здатність розчинів метилцелюлози обумовлена впливом двох чинників. По-перше, будова метилцелюлози найбільш близько повторює будову клітковини деревини, тому сили адгезії й когезії повинні бути максимально близькі, що сприяє утриманню розчину на дерев'яних конструкціях, які

горять. По-друге, при підвищенні температури відбувається гелеутворення розчину метилцелюлози, при цьому з більш гарячої поверхні розчин стікає повільніше, ніж із холодної. Треба зазначити, що при повторному запалюванні покриття, що утворилося в процесі гасіння, перешкоджає запаленню оброблених горючих речовин.

Для підвищення вогнегасної ефективності до гелеутворюючих складів додають солі, наприклад, хлорид натрію, карбонат амонію, бікарбонат калію. Так, товщина гелевого покриття, що утворюється на вертикальній поверхні при гасінні розчином полісилікату натрію та бікарбонату калію, може досягати $2,5 \cdot 10^{-3}$ м залежно від температури горіння.

Натурні досліди з гасіння лісових пожеж водою з добавками таких згущувачів, як діамонійфосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і амонійфосфат $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ показали, що завдяки цим добавкам вода прилипає до рослин і віднімає більше тепла, ніж звичайна вода. Як недолік такого гасіння можна відмітити погану здатність до розпилення вогнегасного засобу.

Якщо зіставити вогнегасні та вогнезахисні властивості досліджених полімерів, то можна сказати, що полімери, які мають високі вогнезахисні властивості, мають також більш високу вогнегасну здатність.

При гасінні пожеж значної площі потрібна підвищена витрата води і можливість подачі її на великій відстані. При цьому актуальною стає задача подачі великої кількості води без зміни діаметра напірних труб та рукавів і робочого тиску в гідравлічних системах. Для вирішення цієї задачі на стінки трубопроводів наносять спеціальні покриття, що зменшують коефіцієнт гідравлічного опору й турбулентність потоку в трубах. Ця задача може бути також вирішена за рахунок уведення у

воду спеціальних гідродинамічно активних полімерних композицій. В якості згущувачів використовуються деякі високомолекулярні сполуки, що являють собою зшиті поліелектроліти, наприклад, поліетиленоксид, рідкосшиті сополімери акрилових кислот і поліфункціональних зшиваючих агентів, поліакрилат натрію.

Особливий інтерес із точки зору пожежної охорони ці сполуки являють собою з декількох причин.

По-перше, малі їх концентрації (порядку 0,5 – 1 %) підвищують в'язкість води в сотні й навіть у тисячі разів. Так, коефіцієнт динамічної в'язкості водного розчину, який містить 2 % поліакрилату натрію, при 20 °С становить приблизно 3000 МПа·с. Причиною високої згущуючої здатності таких полімерів є специфічна особливість їх будови. Основним компонентом є полікислоти, які у воді не розчинні, але при введенні в полярні рідини відбувається сильне набухання цих сполук, полімер набухає до повної своєї абсорбційної здатності й поглинає при цьому до 100 величин власної ваги води. Це приводить до виключно високого ефекту згущення.

По-друге, в'язкість цих розчинів значно менше знижується під дією високих температур, що особливо важливо в умовах гасіння пожежі твердих горючих матеріалів. Так, при підвищенні температури розчину до 70 - 80 °С в'язкість знизиться усього на 10 % від первинної в'язкості при 20 °С, в той же час в'язкість розчину Na-КМЦ при такому підвищенні температури знижується приблизно в 3 - 4 рази.

По-третє, розчини згущувачів подібного роду мають змінну в'язкість залежно від величини градієнта швидкості. Так, при русенні розчинів по трубах із швидкістю 5 - 10 м·с⁻¹ їх в'язкість буде на 1-2 порядки

нижче, ніж у вільному спокійному стані на поверхні твердих горючих матеріалів, де значення в'язкості повинно бути максимально можливим.

Зменшення опору при русенні води в трубопроводах при додаванні малих концентрацій високомолекулярних полімерів відбувається за рахунок того, що молекули полімеру, які сильно розбухають у воді, мають ниткоподібну будову і під дією потоку рідини витягуються вздовж потоку (*ефект Томаса*). Макромолекули, у свою чергу, орієнтують молекули води вздовж стінок труб, завдяки чому знижується інтенсивність турбулентних пульсацій у пристінному шарі, зменшується турбулентне тертя, знижуються гідравлічні втрати в трубопроводах, що веде до збільшення витрат рідини через них. Вода з добавками подібних речовин отримала назву "*слизька*" вода. Сформовані в насадках струмені відрізняються підвищеними компактністю й далекобійністю. Так, при добавці 1 г окислу поліетилену до 1 м³ води опір у промислових трубопроводах знижується на 50 – 80 %, а в'язкість змінюється настільки, що довжина струменя збільшується від 36 до 54 м. При концентраціях поліакриламід у водних розчинах порядку сотих часток відсотка (від 0,005 до 0,015 %) можна знизити гідравлічний опір більш ніж у три рази.

Зниження втрат тиску в пожежних рукавах і трубопроводах і збільшення дальності польоту струменя при збереженні заданого початкового тиску – актуальна проблема, рішення якої дозволить знизити вагу і підвищити ефективність пожежно-технічного озброєння, спростити його обслуговування. Застосування полімерних добавок дозволяє подавати до місця пожежі більшу кількість води, скорочуючи час гасіння, а, отже,

зменшуючи збитки, що заподіюються вогнем. Тому перспективи застосування цих згущувачів для гасіння найбільш складних пожеж твердих горючих матеріалів типу деревини, гуми, синтетичного й натурального каучуку дуже великі.

Однак, незважаючи на очевидні переваги, застосування мікродобавок поліетиленоксиду (ПЕО), поліакрилату натрію (Na-ПА) або поліакриламідю (ПАА) стримується складністю приготування з них однорідних розчинів необхідних концентрацій. Спроби використати ці полімери у вигляді порошків, що випускаються промисловістю, або заздалегідь приготовлених розчинів виявилися малоефективними. У зв'язку з цим інтенсивно ведуться роботи зі створення швидкорозчинних полімерних композицій, розробки технологічного обладнання для подачі, розчинення і дозованого введення гідродинамічно активних речовин у трубопроводи. У пожежній техніці можна застосовувати рідкі, пастоподібні і тверді водорозчинні полімерні композиції (РВПК, ПВПК, ТВПК). Для стаціонарних систем пожежогасіння краще використовувати РВПК і ПВПК, а для мобільних – ТВПК. Для дозованого введення в трубопровід РВПК і ПВПК необхідно використовувати спеціальний пристрій. Застосування ТВПК не вимагає спеціального обладнання, оскільки приготування розчину відбувається при розмиванні потоком води твердої композиції, заздалегідь нанесеної на армуючу вставку, яка встановлюється в проточну касету. Установлено, що застосування однієї проточної касети з ТВПК із поліетиленоксиду з молекулярною масою $4,8 \cdot 10^6$ а. о. призводить до збільшення витрати вогнегасної рідини по рукавній лінії майже на 40 % і збільшенню дальності струменя на 30 %, при цьому втрати тиску в рукавній лінії знизилися на 17 %.

Потрібно зазначити, що всі органічні синтетичні полімерні згущувачі мають досить високу вартість. Існують розробки, в яких у якості згущувача пропонуються відносно дешеві колоїдні сорти глини: атапульгіт, каолін, бентоніт. Від виду і кількості цих компонентів, а також способу подачі вогнегасного складу залежить кінцева в'язкість суспензії.

При гасінні складів лісопиломатеріалів ефективними є водні розчини бішофіту та бентоніту. Вони у два рази перевищують за своєю ефективністю воду. Одним з істотних недоліків бентонітових розчинів є те, що глинопорошок випадає в осадок. В якості стабілізаторів в'язкості до розчинів згущувачів додають 5-10 % хлориду кадмію або сульфату марганцю.

§ 2.2.3 Підвищення вогнегасної ефективності води при використанні низькомолекулярних сполук.

Підвищити вогнегасну ефективність води можна при введенні різних низькомолекулярних добавок. Усі низькомолекулярні добавки умовно можна поділити на дві великі групи: органічні водонерозчинні речовини, які в суміші з водою утворюють емульсії, та неорганічні (солі, кислоти та ін.).

В якості органічних домішок використовують *пропеленти* – низькокиплячі рідини, температура кипіння яких менша, ніж температура кипіння води за атмосферного тиску. При потраплянні в зону горіння емульсії таких органічних речовин у воді відбувається перегрів добавки, що призводить до вибухового пароутворення пропеленту та дроблення краплі водної емульсії. Це сприяє більш інтенсивному випаровуванню

“осколків” краплі вогнегасного засобу, а, отже, інтенсивному охолодженню парогазової фази й зриву полум'я. Іншими словами, ефект емульгування впливає на гасіння в газовій фазі.

Якість виготовлення емульсії впливає на її вогнегасну ефективність. Найбільшу ефективність мають емульсії, виготовлені ультразвуковим методом. Для таких емульсій є характерними рівномірність та монодисперсність включень (крапель пропеленту у воді) та зменшення їх розмірів. Крім того, для підвищення ступеню дисперсності добавки у водному розчині і більш рівному її розподілу по об'єму емульсії, а, отже, покращення розпилювання вогнегасного засобу, застосовують додаткове введення емульгатора (до 2 %), в якості якого використовують піноутворювач.

Так, при гасінні гептану водно-брометиловою емульсією спостерігалось зниження часу гасіння і, згідно з (3.109), збільшення коефіцієнта вогнегасної ефективності K_1 . Збільшення концентрації брометилу (з 2 до 10 %) забезпечує більш високу ефективність гасіння, спричиняє істотне зниження мінімального значення часу гасіння з 25 до 3 с, знижує критичну інтенсивність подачі, при цьому підвищує коефіцієнт ефективності K_1 з 1,2 до 2,3. Виявлена перевага емульсій є результатом двох ефектів – інтенсивне охолодження зони горіння за рахунок збільшення дисперсності вогнегасного засобу та інгібування парогазової фази парами брометилу. Таким чином, якщо для емульсії із вмістом брометилу 2 % підвищення ефективності гасіння емульсією є наслідком ефекту дроблення крапель водного розчину, то для емульсії із вмістом 10 % брометилу виявляється й починає домінувати інгібуючий ефект.

Неорганічні добавки за домінуючим впливом на

підвищення вогнегасної ефективності водних розчинів умовно можна поділити на антипірени та солі, які інгібують полум'яну фазу горіння.

При гасінні деревини ефективним є застосування водних розчинів *антипіренів*. Найбільш широко в якості антипіренів використовується хлорид магнію $MgCl_2$, фосфорна кислота H_3PO_4 , та її солі – діамонійфосфат $(NH_4)_2HPO_4$ і амонійфосфат $NH_4H_2PO_4$.

Під час гасіння водними розчинами антипіренів важливим є їх здатність при нагріванні вступати в хімічну реакцію з целюлозовмісними матеріалами або утворювати на поверхні горючої речовини захисні плівки. При цьому спостерігається велике зростання коефіцієнта вогнегасної здатності K_2 (зменшується час повного гасіння), в порівнянні з коефіцієнтом K_1 (припинення полум'яного горіння). При цьому час гасіння полум'яної фази й час повного гасіння виявляються приблизно рівними. Така зміна коефіцієнтів, а також закінчення гасіння деревини одночасно із згасанням полум'я свідчить про важливий внесок у гасіння деревини процесів, пов'язаних із зміною реакції піролізу. Поліпшення гасіння деревини пов'язане з гідролітичним розкладанням целюлозовмісних матеріалів, при якому підвищується вихід карбонізованого залишку, води та знижується кількість горючих газів піролізу.

При зміні концентрації нелеткої кислоти H_3PO_4 у розчині від 1,5 до 15 % спостерігається зменшення часу гасіння, причому коефіцієнт K_2 (повне гасіння) вище, ніж коефіцієнт K_1 (гасіння полум'яної фази). При застосуванні 10 %-ої концентрації H_3PO_4 час повного гасіння співпадає з часом гасіння полум'я (див. табл. 3.8).

Таблиця 3.8 – Час гасіння модельного осередку 1А і коефіцієнт підвищення вогнегасної ефективності водних розчинів

Речовина	Концентрація добавки в розчині, %	Час гасіння τ , с		Коефіцієнт підвищення вогнегасної ефективності	
		гасіння полум'я	повне гасіння	K_1	K_2
вода	–	185	270	–	–
MgCl ₂	2,5	165	235	1,12	1,15
	5,0	150	200	1,23	1,35
	10	140	190	1,32	1,42
	15	134	134	1,38	2,01
	20	87	87	2,13	3,1
H ₃ PO ₄	1,5	175	245	1,06	1,10
	5	175	240	1,06	1,13
	10	165	165	1,12	1,64
	15	165	165	1,12	1,64
NH ₄ H ₂ PO ₄	5	170	170	1,09	1,59
	10	155	155	1,19	1,74
	15	105	105	1,76	2,57
	20	90	90	2,06	3,0

Аналогічно фосфорній кислоті діють її солі, що виділяють кислоту при гідролізі. При гасінні деревини розчинами фосфату амонію час повного гасіння й гасіння полум'я співпадають (див. табл. 3.8). Це пов'язано із синергетичним внеском у дію фосфоровмісних речовин атомів азоту через утворення при термоокислювальному розкладанні речовин, які є більш ефективними каталізаторами термічної дегідратації целюлози (при цьому зменшується теплота піролізу деревини та каталізується процес коксування).

При гасінні розчинами $MgCl_2$ (концентрація змінювалася від 2,5 до 20 %) зменшується час гасіння полум'яної фази й час повного гасіння. Коефіцієнт підвищення вогнегасної здатності K_1 менше коефіцієнта для повного гасіння K_2 (табл. 3.8), що вказує на основний внесок в гасіння ефекту хімічної взаємодії з деревиною продуктів гідролізу хлориду магнію. У той же час не треба повністю виключати внесок у гасіння ефекту інгібування солями в полум'яній фазі. Так, час гасіння полум'яної фази розчином H_3PO_4 більше, ніж у хлориду магнію, що підтверджує додатковий внесок у гасіння інгібіруючої дії $MgCl_2$.

Дифузійне горіння газів, що виділяються з деревини при піролізі, може бути припинене за рахунок гальмування реакції горіння за допомогою введених у воду *хімічноактивних інгібіторів*. Інгібіторами можуть виступати галогеніди лужних металів, азотовмісні речовини (аміни, сечовина) та їх солі.

На прикладі галогенів лужних металів можна в “чистому” вигляді спостерігати інгібіруючу дію солі, оскільки в даному випадку відсутня її хімічна взаємодія з деревиною.

Добавки хлориду натрію в концентрації від 5 до 25 % до води зменшують час гасіння деревини неоднаково для кожної стадії гасіння. Для полум'яної стадії коефіцієнт вогнегасної ефективності K_1 майже для всіх концентрацій хлориду натрію більше, ніж коефіцієнт повного гасіння K_2 (табл. 3.9). Це пов'язано зі здатністю галогенів лужних металів гасити полум'яну фазу горіння і мало впливати на фазу тління.

Таблиця 3.9 – Параметри гасіння модельного осередку 1А водою з добавками хлориду натрію

Речовин а	Концентра ція добавки в розчині, %	Час гасіння τ , с		Коефіцієнт підвищення вогнегасної ефективності	
		гасіння полум' я	повне гасіння	K_1	K_2
вода	–	185	270	–	–
NaCl	5,0	165	265	1,12	1,02
	10	125	210	1,48	1,29
	15	125	197	1,48	1,37
	20	115	180	1,61	1,5
	25	101	150	1,83	1,8

Це видно так само зі збільшення часу гасіння вугілля для 5 % хлориду натрію, коли при близькому часі повного гасіння для розчину і води зменшується час гасіння полум'я. При гасінні розчином солі більшої концентрації висота полум'я швидко зменшується, що вказує на інгібування горіння хлоридом натрію, що виділився з води при проходженні краплями полум'яної фази. Подальше інгібування проходить за рахунок солей, що випарувалися з поверхні деревини.

При гасінні пожежі нафтопродуктів у резервуарі діаметром 1 м водним розчином 5 % карбонату натрію або бікарбонату калію гасіння досягалося за 8-10 с, в той час як при подачі чистої води успішного гасіння не спостерігалось.

Таким чином, підвищення вогнегасної ефективності води за рахунок добавок солей пояснюється тим, що при проходженні крапель через зону горіння починається випаровування розчинів солей, в полум'я виділяється вільна сіль. Під її дією відбувається інгібування радикалів, що відповідають за підтримку процесу горіння,

ланцюгова реакція обривається, горіння припиняється.

§ 2.2.4 Добавки проти замерзання

До недоліків води, що обмежують область і умови її застосування як вогнегасного засобу, відноситься порівняно висока температура замерзання. Для пониження температури замерзання застосовують спеціальні добавки – *антифризи*. Як добавки частіше за все використовуються неорганічні солі (поташ K_2CO_3 , хлористий магній $MgCl_2$, хлористий кальцій $CaCl_2$) або органічні речовини, наприклад, спирти, похідні гліцерину CH_2OHCH_2OH .

Зниження температури замерзання води залежить від кількості введеної речовини. Евтектичну точку (найнижчу температуру замерзання) водно-гліцеринові розчини мають при вмісті 60 % спирту. При більш високому вмісті спирту температура замерзання знову підвищується.

При добавці гліколей потрібно враховувати, що через їх горючість неможливо застосовувати розчини з концентрацією більше за 30 %. У табл. 3.10 приведені результати дослідів по гасінню пожеж штабелю деревини морозостійким розчином, що містить спирт.

Таблиця 3.10 – Залежність ефективності гасіння від вмісту гліцерину в морозостійкому розчині

Вміст спирту, %	Температура замерзання розчину, °C	Час гасіння, с
0	0	15
10	- 4	25
20	- 9	35
30	- 16	55
40	- 25	Не гасить
60	- 49	Не гасить

Зниження температури замерзання при добавці солей відбувається таким чином. При додаванні невеликої кількості якої-небудь нелеткої речовини знижується концентрація молекул розчинника в суміші, отже, зменшується число молекул розчинника, що переходить у газоподібний стан із поверхні рідини в одиницю часу. Тиск насиченої пари над розчином завжди менше, ніж над чистим розчинником. Чим більше концентрація розчину, тобто чим менше молекул розчинника міститься в одиниці об'єму, тим менший тиск насиченої пари. Таким чином, за рахунок розчинення солі число молекул води у поверхні рідини стає меншим, завдяки чому зменшується пружність пари.

На рис. 3.18 представлена фазова діаграма води, яка доповнена кривою OC' , що характеризує тиск пари води над розчином нелеткої речовини. Крива пружності пари розчину розташована нижче кривої пружності пари чистої води.

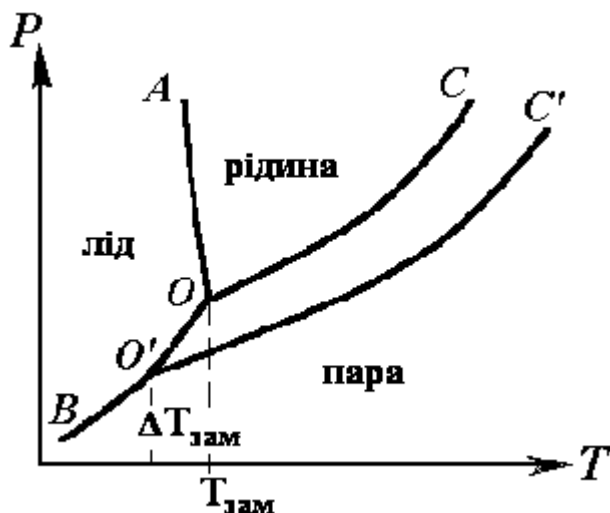


Рис. 3.18 – Зниження температури замерзання води при розчиненні в ній нелеткої солі

З графіка видно, що пружність пари води зменшується, що призводить до зниження температури замерзання та підвищенню температури кипіння. Величина зниження точки замерзання й підвищення точки кипіння пропорційна числу молей розчиненої недисоціюємої у воді речовини (закон Рауля).

Якщо розчинити 1 моль недисоціюємої солі в 1 кг води, температура замерзання води знизиться на $1,86\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для зниження температури замерзання на $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ знадобиться, отже, $30:1,86 = 16$ молів недисоціюємої солі. Для дисоціюємих солей (поташу, хлористого магнію і т. д.) цей розрахунок непридатний. Необхідна кількість солі в цих випадках визначається емпірично.

Однак мінеральні солі підвищують корозійну здатність води, тому в ручних вогнегасниках хлористий магній і хлористий кальцій як морозостійкі добавки не використовують.

Таким чином, антифризи, що використовуються як добавки у воду проти замерзання, впливають великим чином на підвищення ефекту гасіння.

§ 2.2.5 Використання композицій різних добавок

Великий вогнегасний ефект може бути досягнутий при використанні композицій різних добавок. Розчини композицій мають властивості, що відрізняють від властивостей розчинів індивідуальних речовин. Так, розчини композицій полімерів із змочувачем мають одночасно високу в'язкість, досить високу змочувальну здатність і низький поверхневий натяг.

Було проведено ряд робіт, в яких досліджувалися вогнегасні властивості композицій різних добавок, що включають високомолекулярні сполуки (згущувачі),

змочувач і антипірен.

Для підвищення вогнегасної ефективності в гелеутворюючі склади вводять вогнегасні солі (наприклад, хлорид натрію, карбонат амоній, бікарбонат лужного металу, кислий фосфат лужного металу або їх суміші). Багато які склади містять також поверхнево-активні речовини.

У склад для пониження точки замерзання додається 0,5 – 3 % суміші, що складається з 60 – 80 % ізопропилового спирту і 15 – 20 % етиленгліколю, або 1 % хлориду натрію й калію.

Для підвищення вогнегасних і вогнезахисних властивостей води в ряді робіт пропонувалося вводити згущуючі добавки, в тому числі високомолекулярні сполуки, а також низькомолекулярні добавки.

Вогнегасні властивості розчинів композицій визначали за часом гасіння штабеля деревини компактним струменем із постійною інтенсивністю.

Як згущувачі використали натрієву сіль карбоксиметилцелюлози та поліакрилову кислоту, як змочувач – піноутворювач ПО-6К, як антипірен – однозаміщений фосфат амоній ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$).

Добавка змочувача до розчину карбоксиметилцелюлози підвищує його вогнегасну здатність у порівнянні з водою в 1,6 рази. Додання до розчинів сполук антипірену, що викликає гідролітичне розкладання деревини, збільшує вогнегасну здатність води в 2,4 рази. Потрійна ж композиція підвищує вогнегасну здатність в 3,5 рази.

При використанні композицій, які містять у якості згущувача поліакрилову кислоту (ПАК) та антипірен, додавання змочувача не впливає на їх вогнегасну здатність. До деякого підвищення вогнегасної здатності

розчинів ПАК проводить також добавка сечовини, що грає роль інгібітора горіння.

Особливий інтерес представляють вогнезахисні властивості розчинів досліджених композицій. Подвійні композиції “полімер – антипірен” або “полімер – змочувач” по вогнезахисним властивостям мало відрізняються від розчинів полімерів, тоді як при використанні потрібної композиції “антипірен – згущувач – змочувач” зразки втрачають здібність до запалення. Пов’язане це з тим, що при обробці деревини потрібною композицією антипірен внаслідок високої в’язкості розчину довше контактує з деревиною, а змочувач сприяє більш швидкому й повному проникненню антипірену в деревину. Обидва чинники, діючи спільно, підвищують ефективність вогнезахисної дії розчину.

Для захисту від корозії пожежного устаткування звичайно застосовують неорганічні сполуки (кислі фосфати, карбонати, силікати лужних металів, окислювачі типу хромату натрію або калію, нітриту натрію), які утворюють на металевій поверхні захисний шар, або органічні сполуки (аліфатичні аміни й інші речовини), здатні абсорбувати кисень, розчинений у воді. Найбільш ефективним інгібітором корозії є хромат натрію, але він є токсичним, тому в більшості випадків використовують полімерні покриття.

Таким чином, значне підвищення ефективності використання води при гасінні пожеж може буде досягнуто в результаті комплексного дослідження технічних та теоретичних проблем. До них слід віднести розробку пристроїв, які розпилюють і забезпечують рівномірний розподіл води по площі горіння при заданому ступені дисперсності, визначення оптимальної

дисперсності води для кожної характерної групи речовин і матеріалів, вибір відповідного типу домішки до води (змочувач, згущувач, інгібітор, антипірен або їх композиція), визначення оптимальних концентрацій цих домішок і способу їх введення в струмінь розпиленої рідини, розробка тактичних заходів оптимального застосування струменю розпиленої води, визначення нормативних показників для проектування систем пожежогасіння водою та водними розчинами.

Рекомендована література: 11, 13, 15, 19, 21, 32, 33, 35.

Питання для самоперевірки:

1. Механізм вогнегасної дії води та водних розчинів. Переваги та недоліки води як вогнегасного засобу.
2. Пояснити механізм припинення горіння при охолодженні водою зони горіння.
3. Пояснити закономірності зміни температури та розмірів краплі при її русленні через зону горіння.
4. Як впливає розмір краплі на коефіцієнт використання води під час гасіння полум'я?
5. Розкрити механізм припинення горіння при охолодженні водою поверхневого шару горючої рідини.
6. Розкрити фактори, що впливають на коефіцієнт використання води при охолодженні поверхневого прогрітого шару рідини.
7. Розкрити механізм та умови припинення горіння водою твердих горючих матеріалів.
8. Від яких факторів залежить вогнегасна ефективність води? Назвіть основні методи підвищення вогнегасної ефективності води.
9. Розкрити вплив розміру крапель на вогнегасну

ефективність води.

10. Розкрити механізм підвищення вогнегасної ефективності води при використанні змочувачів.

11. Розкрити механізм підвищення вогнегасної ефективності води при використанні згущувачів.

12. Розкрити механізм підвищення вогнегасної ефективності води при використанні пропелентів.

13. Розкрити механізм підвищення вогнегасної ефективності води при використанні антипіренів.

14. Розкрити механізм підвищення вогнегасної ефективності води при використанні композиції різних добавок.

Літэратура

1. Киселев Я.С. Физические модели горения в системе предупреждения пожаров. Санкт-Петербургский университет МВД РФ, 2000.- 264 с.
2. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. М.: Химия, 1979. – 423 с.
3. Розловский А.Н. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М.: Химия, 1980. -376 с.
4. Соколик А.С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. – М.: Изд-во АН СССР, 1960.- 427 с.
5. Хитрин Л.Н. Физика горения и взрыва. – М.: МГУ, 1957.- 442 с.
6. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1967.- 491 с.
7. Щелкин К.И., Трошин Я.К. Газодинамика горения. М.: Изд. Ак. наук СССР, 1963.- 255 с.
8. Иванов Е.Н. Противопожарная защита открытых технологических установок. М.: Химия 1986.
9. Драйздейл Д. Введение в динамику пожаров. Пер. с англ. М.: Стройиздат, 1990.- 422 с.
10. Астапенко В.М., Кошмаров Ю.А., Молчадский И.С. и др. Термогазодинамика пожаров в помещениях. - М.: Стройиздат, 1988.
11. Блинов В.И., Худяков Г.Н. Диффузионное горение жидкостей. - М.: РИСО АН СССР, 1961. - 210 с.
12. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. - М.: Наука, 1980.- 480 с.
13. Бесчастнов М.В. Взрывобезопасность и противоаварийная защита химико-технологических

процессов. М.: Химия .- 1983.- 469 с.

14. Теория горения и взрыва., М.: Наука, 1981.- 412 с.

15. Бахман Н.А., Беляев А.Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. – М.: Наука, 1967.- 226 с.

16. Померанцев В.В. Основы практической теории горения. Л.: Энергоатомиздат, 1986.- 312 с.

17. Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кошпоров Л.Я. Основные характеристики горения. - М.: Химия, 1979.- 320 с.

18. Таубкин С.И., Таубкин И.С. Пожаро- и взрывоопасность пылевидных материалов и технологических процессов их переработки. – М.: Химия, 1976.- 421 с.

19. Асеева Р.М., Зайков Г.Е. Горение полимерных материалов. – М.: Наука, 1981.

20. Исаев С.И. Курс химической термодинамики. М.: Высшая школа, 1986.

21. Баратов А.Н., Иванов Е.Н. Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Наука, 1979.

22. Баратов А.Н., Иванов Е.Н., Корольченко А.Я и др. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. Справочник., М.: Химия 1987.

23. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. Пер. с англ. М.: Мир, 1968.- 592 с.

24. Ксандопуло Г.И. Химия пламени., М.: Химия, 1980.- 256 с.

25. Ф.А. Вильямс. Теория горения. Пер. с англ. М.: Наука, 1971.- 615 с.

26. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики., М: Высшая школа, 1969.- 431 с.

27. П. Ашмор. Катализ и ингибирование

химических реакций. Пер. с англ. М.: Мир, 1966. – 507 с.

28. Рябова І.Б., Сайчук І.В., Шаршанов А.Я. Термодинаміка і теплопередача у пожежній справі: Навчальний посібник - Харків, АПБУ, 2002. –352 с.

29. Кошмаров Ю.А. Прогнозирование опасных факторов пожара в помещении: Учебное пособие. – М.: Академия ГПС МВД России, 2000.- 118 с.

30. Д.Г. Пажі, В.С. Галустов. Основы техники распыливания жидкостей. - М.: Химия, 1984.-286 с.

31. Агафонов В.В., Копылов Н.П. Установки аэрозольного пожаротушения: элементы и характеристики, проектирование, монтаж и эксплуатация. – М.: ВНИИПО, 1999. – 232 с.

32. Казаков М.В. Применение поверхностно-активных веществ для тушения пожаров. М., Стройиздат, 1977.- 184 с.

33. Шрайбер Г. М. Огнетушащие средства: Химико-физические процессы при горении и тушении. – М.: Стройиздат, 1975. – 240 с.

34. Абрамов Ю.А., Росоха В.Е., Шаповалова Е.А. Моделирование процессов в пожарных стволах. – Харьков: Фолио, 2001. – 195 с.

35. Тарахно О.В., Шаршанов А.Я. Фізико-хімічні основи використання води в пожежній справі: Навчальний посібник - Харків, 2004. –254 с.

36. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. – М.: Энергоиздат, 1981.- 486 с.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

А

абляція
автокаталіз
автоокислення
автотурбулізація горіння
адіабата Гюгоніо
активні центри
– критична концентрація
антипірен
антифриз

В

вибух
– автокаталітичний
– адіабатичний
випромінювання полум'я
– вироджений
– ланцюговий
– тепловий

Г

гасіння
– аерозолеутворюючими
складами (АУС)
– водою
– – охолодженням зони
горіння
– – охолодженням поверхні
конденсованої речовини
– інгібіторами

– негорючими газами
– у вузьких каналах
гелеутворення
горіння
– адіабатичне
– гомогенне
– детонаційне
– дефлаграційне
– дифузійне
– кінетичне
– ламінарне
– стаціонарне
– турбулентне
– – великомасштабне
– – дрібномасштабне
– – макродифузійне
– – мікродифузійне
– – параметри
горючість
– потенціал

Д

детонація
– виникнення
– – внаслідок накладання
хвиль стиснення
– – самовільне
– період
(переддетонаційний
розгін)
дефлаграція

діаметр каналу критичний

Е

ентальпія

- горючої системи
- системи повна
- продуктів згоряння
- флегматизатора

ефект

- антагонізму
- синергізму
- Томаса

З

закон

- Арреніуса
- динамічної адіабати
- косинуса
- площ

згущувач

змочувач

зона підготовча у фронті
полум'я

зона реакції у фронті полум'я

І

інгібітор

інтенсивність

- тепловиділення
- тепловіддачі

інтервал температури
характеристичний

К

критерій

- Вебера
- Пекле
- Прандтля
- Рейнольдса

коефіцієнт

- неадитивності
- опору
- поверхневого
натягнення

концентрація

- вогнегасна
- критична
міцелоутворення
- флегматизуюча
- – безпечна

Л

ланцюг

- довжина
- розгалужений
- нерозгалужений
- зародження
- обрив
- – гомогенний
- – гетерогенний
- – при взаємодії з
інгібітором
- продовження
- розгалуження

М

масштаб турбулентності
межа

- дифузійного горіння
- існування сферичного полум'я
- кінетичного горіння
- концентраційна поширення горіння

метод

- Боденштейна
- квазістаціонарних концентрацій
- стаціонарних концентрацій

модель пожежі

- диференціальна (польоваі)
- зонна
- інтегральна

молекула

- валентнонасичена
- збуджена

Н

небезпечні фактори пожежі (НФП)

О

окислення

- високотемпературне
- низькотемпературне

П

період індукції

- теплового самоспалахування

- ланцюгового самоспалахування
- холодного полум'я перетворення
- мономолекулярне
- Франк-Каменецького поверхневе натягнення поверхнево активні речовини (ПАР)

пожежа

полум'я

- ламінарне
- турбулентне
- поширення
- – теорія
- –– теплова
- –– дифузійна
- – швидкість
- –– нормальна
- –– видима
- фронт
- – структура
- – трьохзонна модель припинення горіння
- фізико-хімічні основи
- критичні умови пропелент

Р

радикал

- вільний
 - вуглеводню
 - малоактивний
 - стабільний
- #### реакція

- автокаталітична
- ланцюгова
- – зародження (ініціювання)
- – – гомогенне
- – – гетерогенне
- – – швидкість
- – квадратична
- – продовження
- – розгалуження
- – – фактор
- – – вироджене
- – – швидкість
- – рекомбінації
- – обриву
- – – гомогенне
- – – гетерогенне
- – швидкість

речовини

- вогнегасні
- гідродинамічно активні
- поверхнево активні
- – іоногенні
- – неіоногенні

рівняння

- диференціальні пожежі
- – енергії пожежі
- – матеріального балансу
- Міхельсона
- ізотермічного поширення полум'я
- Сазерленда
- теплового балансу процесу горіння

розпад

- термічний

- мономолекулярний

С

самоспалахування

- теплове
- – критерій
- ланцюгове
- – межі
- – – верхня (друга)
- – – нижня (перша)
- – – термічна (третя)
- – умови виникнення
- – швидкість
- ланцюгово-теплове

самоприскорення

суміш

- горюча
- гранична за горючістю
- негорючих газів

Т

твердопаливні композиції

температура

- піролізу
- погасання
- самоспалахування

теорія

- теплового самоспалахування Семенова
- самоспалахування Франк-Каменецького
- ланцюгового самоспалахування

сенсифілізатор

Ф

флегматизатор

- тепловий
- – простий інертний
- – складний
ендотермічний
- хімічно активний

флегматизація

- точка

фронт полум'я

Х

хвиля

- стиснення
- детонаційна
- ретонаційна
- ударна

хемілюмінесценція

Ч

число

- Архімеда
- Нуссельта

Ш

швидкість

- детонаційної хвилі
- поширення полум'я
- – видима
- – нормальна
- пульсаційна
- – середньоквадратична
- витання краплі
- осідання краплі