

питання щодо організації їх серійного виробництва та впровадження в практику пожежога-сіння.

Принцип гідроімпульсного диспергування та розроблені на його основі конструкції по-жежних стволів захищені патентами України та Російської Федерації.

ЛІТЕРАТУРА:

1. *І.В.Ф. Кравчуновский. Пожарные стволы-краткий анализ существующих устройств для распыления жид кости, перспективность использования гидроимпульсных систем. Пожарная безопасность, збірник наукових праць. – ЛПБ №2 – 2002. С. 73-76.*
2. *2.Протокол досліджень та випробувань з визначення тактико-технічних характеристик дослідного зразка ручного пожежного диспергуючого ствола РСД-2 від 21.11.2002р. УкрНДІПБ.*
3. *3.А.В. Антонов, В.В. Присяжнюк, В.П. Кравчуновський. Дослідження ефективності застосування дослідного зразка пожежного диспергуючого ствола РСД-2. Науковий вісник, -УкрНДІПБ, - №2(6), 2002, - С.171-174.*
4. *Иванников В.П., Клюс П.П. Справочник руководителя тушения пожара*

УДК 536.77; 536.46; 541.118 + 614.841.41

*В.В. Ощеповский, к. х. н., В.В. Ковалишин, к. т. н., С.М. Чернов
(Львовський інститут пожежної безпеки МЧС України),
С.А. Быков (УПБ и АСР в Черкасской области)*

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНЫХ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ ПРИ ПОЖАРАХ В АТМОСФЕРЕ

Проведен термодинамический анализ реакций, протекающих при пожарах в атмосфере в температурном диапазоне 800 – 2000 К. Показаны наиболее вероятные из них. Установлена уязвимость атмосферных микрокомпонентов к воздействию высоких температур. Проанализированы реакции сажеобразования. Обсуждено влияние высоких температур, а также активных молекул и радикалов на состояние озонового слоя атмосферы.

Продукты горения материалов, попадающие в организм человека либо распространяющиеся в окружающей среде в результате пожаров, представляют большую опасность в связи с большой непредсказуемостью возможных последствий, в том числе отдаленных. Известные методики оценок токсичности материалов $ИТ_{уд}$ либо их пожароопасности Ra [1] включают концентрационные параметры, заблаговременная оценка которых затруднительна по причине невозможности заранее оценить протекание процессов сгорания материалов, а также участие компонентов атмосферы в горении и сопутствующих реакциях. Так, предложенная методика оценки материалов по их удельным индексам токсичности $ИТ_{уд}$ учитывает жизненно важную и реально определенную концентрации кислорода ($[O_2]_{жв}$ и $[O_2]_t$ соответственно), а также концентрацию веществ, образующихся в конкретных стандартных условиях горения (или разложения при определенной температуре), и ПДК этих веществ в окружающей среде:

$$ИТ_{уд} = K \left[\frac{[O_2]_{жв}}{[O_2]_t} + \frac{[CO]_t}{[CO]_{пдк}} + \frac{[X]_t}{[X]_{пдк}} + \dots \right] \quad (1)$$

где X – продукт сгорания, образующийся при сгорании 1 г материала и распределении его в 1 м³ объема окружающей среды, млн⁻¹; K – константа, учитывающая выделение веществ при горении с единицы поверхности в единицу объема окружающей среды.

В свою очередь бельгийские специалисты разработали методику расчета комплексного критерия пожароопасности, названного индексом реакции на огонь Ra и учитывающего наиболее важные факторы пожароопасности материалов [1]. Формула расчета индекса Ra имеет вид:

$$Ra = \frac{k_1Q + k_2I + k_3P + k_4E + k_5F}{\sum k_n} \quad (2)$$

где Q – индекс тепловыделения; I – индекс воспламеняемости под действием пламени; P – индекс распространения пламени по поверхности материала; E – индекс воспламеняемости всей поверхности от воздействия теплового излучения; F – индекс дымоопасности, учитывающий плотность, токсичность и коррозионную способность продуктов сгорания; k_n – поправочный коэффициент, учитывающий место и способ применения материалов ($0 \leq k \leq 1$; $n = 1 \div 5$).

Каждый из вышеуказанных индексов выражается безразмерной величиной, которая изменяется в пределах от 0 до 100. индекс Ra меняется в аналогичном интервале. Так, Ra полимерного материала на основе фенол-формальдегидной смолы с наполнителем из древесной муки (толщина материала 4 мм при объемной массе 1375 кг/м³) равен 1,54; листов полистирола (толщина 3 мм при объемной массе 100 кг/м³) – 76,1; пенополиуретаны имеют величину Ra от 65 до 88 и т.д. [1].

Как следует из анализа формул (1) и (2), обе они содержат члены, характеризующие продукты, образующиеся при горении в атмосфере с участием ее компонентов. Поскольку они должны быть постоянными, то должны быть включены в вышеупомянутые формулы расчетов индексов токсичности и пожароопасности в качестве полноправных членов.

Между тем по свидетельству Брушлинского Н.Н. [2] "...мало известными даже для специалистов остаются вопросы влияния сгорающих веществ и материалов на воду, используемую для ликвидации горения, и на атмосферный воздух, который участвует в процессе горения. В литературе, описывающей физико-химические основы развития и тушения пожаров, ликвидацию последствий и профилактику пожаров, не рассматриваются комплексно проблемы загрязнения биосферы при ликвидации пожаров нефти, газа, ядохимикатов, пластмасс...". Однако их влияние на организм человека и окружающую среду весьма велико [3]. Транспорт H_2O в зону реакции, ее потребление, тепловая и химическая роли в процессах горения также изучены явно недостаточно.

Вышеуказанные процессы сопровождаются интенсивным потреблением кислорода, выбросами раскаленных продуктов горения в атмосферу, термическим излучением, пиролизом и термоокислительными превращениями компонентов воздуха, воды (водяных паров), используемой для пожаротушения, и огнегасящих средств. С точки зрения экологии, пожар можно рассматривать как залповый выброс в атмосферу тепла, легких молекул, ионов, радикалов и аэрозоля [4]. Масштаб и влияние на окружающую среду такого явления, как пожары, показывает их зарегистрированное количество – приблизительно 7,5 миллионов ежегодно [5]. Знание закономерностей протекания данных процессов важно с теоретической точки зрения и имеет существенное практическое значение, поскольку может быть полезным для торможения горения, уменьшения количества продуктов горения и ликвидации (по крайней мере снижения) вредного влияния пожаров на окружающую среду и организм человека.

Прогноз последствий пожара представляет существенный интерес и для разработки мер по его предотвращению.

В этой связи целью нашего исследования является оценка возможности протекания высокотемпературных процессов термического разложения компонентов атмосферы, их горения, т.е. окисления кислородом, иных реакций, а также взаимодействия промежуточных продуктов этих процессов между собой и с компонентами термолиза водяного пара. Температурный диапазон исследования принят равным 800 – 2000 К (приблизительно 500 – 1700 °С), т.е. с небольшим превышением температур большинства пожаров, для большего учета вариантов образования продуктов превращений.

Учитывая сложность этих процессов, высокие температуры протекания реакций, большое количество неконтролируемых факторов и т.п., для оценки возможности реакций, которые могут идти во время пожаров в атмосфере, был использован термодинамический анализ, поскольку он позволит выявить наиболее важные и значимые из них и очертить круг последующих задач.

Основными составляющими атмосферы являются азот и кислород. Остальные компоненты представляют незначительные количества таких газов как аргон, CO₂, CH₄, H₂, диоксиды азота и серы, озон, водяной пар, формальдегид, йод, аммиак, СО, инертные газы. В связи с этим проводился термодинамический анализ реакций в системе „N – O – H – C”.

Вероятность протекания химической реакции можно оценить, опираясь на величину энергии Гиббса ΔG. Оценивая значения ΔG, можно установить, какие именно реакции идут на пожарах, а какие в данных условиях маловероятны, и ими можно пренебречь. Это позволит правильно оценить ситуацию и принять необходимые меры.

Для расчетов величины энергии Гиббса ΔG_T использовали уравнение точного интегрирования [6]:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \int \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT + IT \quad (3)$$

где ΔH_o – энтальпия реакции. Теплоемкость реакции ΔC_p определяется по формуле:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c' / T^2 \quad (4)$$

где Δa, Δb, Δc', Δc – термодинамические параметры реакции, известные для каждого конкретного вещества; I – константа интегрирования; T – температура, К. Комбинируя уравнения (3) и (4) и интегрируя полученное выражение, получаем уравнение для расчета энергии Гиббса ΔG_T:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - \Delta a \cdot T \cdot \ln T - \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{6} \Delta c \cdot T^3 - \frac{1}{2} \Delta c' \cdot T^{-1} + IT \quad (5)$$

Теперь, зная величину энергии Гиббса ΔG_T для групп соответствующих реакций, можно делать предварительные выводы о механизме того или иного процесса. Для дальнейшей оценки прохождения реакций при температуре T на базе ΔG_T были вычислены значения константы равновесия K_p реакций по формуле

$$\ln K_p = -\Delta G_T / RT \quad (6)$$

Термодинамические данные для расчетов взяты из соответствующих таблиц физико-химических величин [6,7].

В табл. 1 приведен ряд реакций, могущих идти при пожарах и протекание которых анализировалось. Всего рассматривалось более трехсот реакций, и в предлагаемой статье докладываются некоторые предварительные результаты. Все рассматриваемые реакции можно разделить на 3 большие группы: I) термическое разложение компонентов атмосферы; II) окисление и термоокислительный пиролиз компонентов атмосферы; III) термическое разложение и термоокислительные превращения продуктов с участием воды (водяного пара) при высоких температурах.

Полученные результаты термодинамических расчетов приведены на рис. 1 и 2. Как видно из рис.1, основные ингредиенты атмосферного воздуха – азот и кислород – чрезвычайно стойки и в исследуемом диапазоне температур практически не распадаются: кривые $\lg K_p = f(T)$ для реакций их разложения находятся ниже уровня 0 (нуля). Следовательно, равновесие в них смещено в сторону исходных веществ. Однако атмосферные примеси (оксиды азота, метан, озон и др.), присутствующие в ней в незначительных количествах, достаточно легко поддаются пиролизу. Особенно это характерно для такого важного ее составляющего как озон. Метан и его производные в данном температурном диапазоне могут распадаться с образованием сажи $C_{гр}$ (рис.1).

Табл. 1. Некоторые реакции, могущие идти на пожарах в атмосфере

<p>I. Термическое разложение</p> <p>I.1. $N_2 \rightarrow 2 N$</p> <p>I.2. $O_2 \rightarrow 2 O$</p> <p>I.3. $3 O_2 \rightarrow 2 O_3$</p> <p>I.4. $O_3 \rightarrow 3 O$</p> <p>I.5. $CO_2 \rightarrow CO + 1/2 O_2$</p> <p>I.6. $CO_2 \rightarrow CO + O$</p> <p>I.7. $CO_2 \rightarrow CO + 1/3 O_3$</p> <p>I.8. $CO_2 \rightarrow C_{ар} + O_2$</p> <p>I.10. $CO_2 \rightarrow C_{ар} + 2/3 O_3$</p> <p>I.11. $CO_2 \rightarrow C_{гр} + O_2$</p> <p>I.12. $CO_2 \rightarrow C_{гр} + 2 O$</p> <p>I.13. $CO_2 \rightarrow C_{гр} + 2/3 O_3$</p> <p>I.14. $CH_4 \rightarrow C_{гр} + 2 H_2$</p> <p>I.15. $CH_4 \rightarrow C_{гр} + 4 H$</p> <p>I.16. $CH_4 \rightarrow C_{ар} + 2 H_2$</p> <p>I.17. $CH_4 \rightarrow C_{ар} + 4 H$</p> <p>I.18. $CH_4 \rightarrow 1/2 C_2H_4 + H_2$</p> <p>I.19. $CH_4 \rightarrow 1/2 C_2H_4 + 2 H$</p> <p>I.20. $CH_4 \rightarrow 1/2 C_2H_2 + 3/2 H_2$</p> <p>I.34. $H_2 \rightarrow 2 H$</p> <p>I.35. $NO_2 \rightarrow NO + 1/2 O_2$</p> <p>I.36. $NO_2 \rightarrow NO + O$</p> <p>I.46. $NO_2 \rightarrow 1/2 N_2 + 2/3 O_3$</p> <p>I.56. $O_3 \rightarrow O_2 + O$</p> <p>II. Окисление и термоокислительный пиролиз компонентов атмосферы</p> <p>II. 1. $N_2 + O_2 = 2 NO$</p> <p>II. 4. $N_2 + 2 O_2 = 2 NO_2$</p> <p>II. 5. $N_2 + 2 O_2 = N_2O_4$</p>	<p>II. 6. $N_2 + 2 O_2 = N_2O + O_3$</p> <p>II. 8. $N_2 + 2.5 O_2 = 2 NO + O_3$</p> <p>II. 9. $N_2 + 3.5 O_2 = 2 NO_2 + O_3$</p> <p>II. 17. $CH_4 + 3/2 O_2 = CO + 2 H_2O$</p> <p>II. 18. $CH_4 + 2.5 O_2 = CO + 4 OH$</p> <p>II. 19. $CH_4 + 0.5 O_2 = CO + 2 H_2$</p> <p>III. Пиролиз и превращения продуктов с участием H_2O</p> <p>III. 1. $H_2O = 2 H + O$</p> <p>III. 2. $H_2O = H_2 + O$</p> <p>III. 3. $H_2O = H_2 + 1/2 O_2$</p> <p>III. 4. $H_2O = H_2 + 1/3 O_3$</p> <p>III. 5. $H_2O = 2 H + 1/3 O_3$</p> <p>III. 6. $H_2O = 2 H + 1/2 O_2$</p> <p>III. 7. $H_2O = H + OH$</p> <p>III. 13. $OH = H + 1/3 O_3$</p> <p>III. 14. $OH = 1/2 H_2 + 1/3 O_3$</p> <p>III. 15. $2 OH = H_2O + O$</p> <p>III. 16. $2 OH = H_2O + 1/2 O_2$</p> <p>III. 17. $2 OH = H_2O + 1/3 O_3$</p> <p>III. 19. $N_2 + 2 H_2O = 2 NO + 2 H_2$</p> <p>III. 21. $N_2 + 4 H_2O = 2 NO_2 + 4 H_2$</p> <p>III. 49. $N_2 + 7 OH = 2 NO_2 + O_3 + 3.5 H_2$</p> <p>III. 50. $N_2 + 10 OH = 2 NO + O_3 + 5 H_2O$</p> <p>III. 82. $O_3 + H_2O = H_2 + 2 O_2$</p> <p>III. 83. $O_3 + OH = 1/2 H_2 + 2 O_2$</p> <p>III. 87. $O_3 + H_2 = H_2O + O_2$</p> <p>III. 94. $O_3 + CH_4 = 2 H_2O + CO$</p> <p>III. 102. $O_3 + CO = CO_2 + O_2$</p> <p>III. 103. $O_3 + CO_2 = CO + 2 O_2$</p>
---	---

- ◆ I. 2
- I. 4
- △ I. 5
- × I. 7
- △ I. 14
- I. 18
- + I. 20
- I. 23
- I. 34
- ◆ I. 35
- I. 37
- △ I. 39
- × I. 40
- * I. 43
- I. 46
- + I. 55
- I. 56
- III. 3
- ◆ III. 3
- III. 4
- △ III. 15

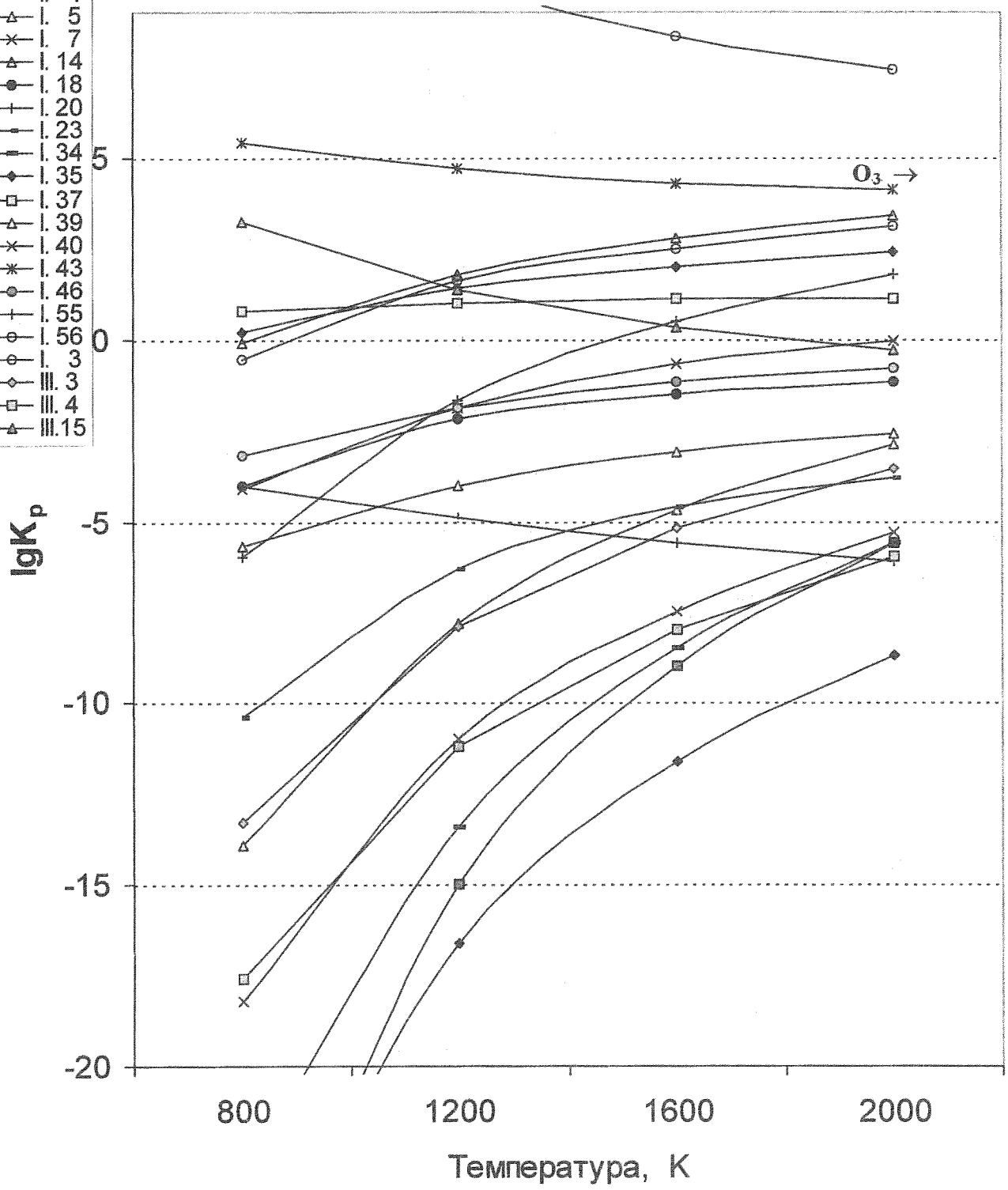
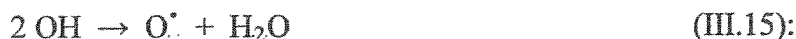


Рис. 1. Термический распад компонентов атмосферы.

Из этого вытекает, что при исследовании влияния на окружающую среду продуктов горения с участием компонентов атмосферного воздуха основное внимание должно быть сосредоточено на атмосферных примесях и веществах, которые могут образоваться вследствие высокотемпературного окисления горящего материала.

Как видно из рис.2, термическое разложение молекулы воды (водяного пара) во всем температурном диапазоне термодинамически запрещено. Однако ее производное – радикал OH, который может образоваться вследствие других процессов уже при 900 К, – способен достаточно активно распадаться с образованием кислорода, а также озона. При температурах 800 – 1700 К (500 – 1400 °С) гидроксил достаточно легко может распадаться по реакции (III.15):



образуя водяной пар и атомарный кислород O^{\bullet} , который, как известно, сам является весьма активным окислителем, инициатором радикально-цепных реакций.

Расчетным путем доказано, что окисление с помощью кислорода основных компонентов атмосферы, в первую очередь молекулярного азота, является маловероятным: значение энергии Гиббса ΔG_T во всех случаях больше нуля, и, соответственно, величины константы равновесия оцениваемых реакций чрезвычайно малы, и ими практически можно пренебречь.

Этого, однако, нельзя сказать об окислении атмосферных примесей, газов, содержание которых намного меньше, чем N_2 и O_2 .

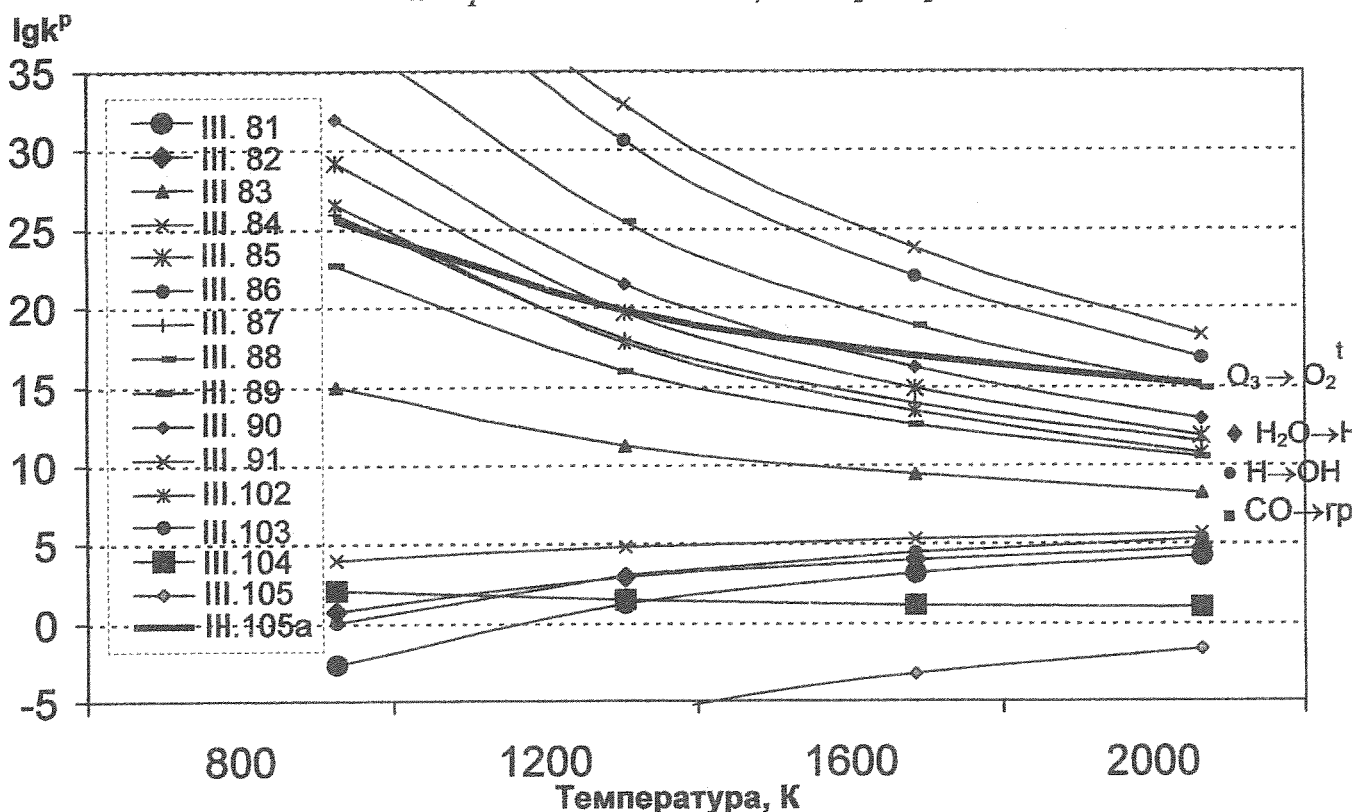


Рис. 2. Термодинамическая оценка реакций разрушения озона.

Озон под воздействием тепла, поступающего в стратосферу, легко распадается с образованием кислорода (рис.2). Радикалы, оксиды азота и метан разрушают O_3 с образованием молекулярного кислорода во всем температурном диапазоне. Из рисунка также можно видеть, что продукты горения – CO_2 и CO – также разрушают озон, начиная от температур 600 – 900 °С.

Разрушает озон и водяной пар (начиная от 800–1100 К), который образуется вследствие испарения воды, используемой для тушения пожаров. Вспомним – их приблизительно 7,5 миллионов ежегодно [5]. При этом образуются молекулярные кислород и водород либо радикалы. Водяной пар, образовавшийся вследствие самого горения, безусловно, также вносит свой вклад в отрицательные последствия пожаров для атмосферных процессов и способен нанести ущерб окружающей среде.

Таким образом, данные расчетов прямо указывают на весьма отрицательную роль пожаров, продуктов горения на озон, содержащийся в атмосфере. Вместе с сильными восходящими потоками они легко могут достигнуть стратосферы, и их взаимодействие с O₃ будет способствовать увеличению “озоновой дыры”.

Полученные результаты будут полезны для последующей оценки опасных факторов пожаров, вредных продуктов процессов горения, экологических последствий их влияния на биосферу, флору, фауну, здоровье людей и, возможно, для дальнейшего совершенствования средств пожаротушения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. *Горение полимерных материалов*. – М., Наука, 1981. – 280 с.
2. *Системный анализ и проблемы пожарной безопасности народного хозяйства / под ред. Брушлинского Н.Н.* – М., Стройиздат, 1988. – 413 с.
3. Будыко М.И. *Глобальная экология*. – М., Мысль, 1977. – 327 с.
4. V.V. Oshchapovsky, V.V. Kovalyshyn, S.L. Kuskovets et al. *Proceedings. 6th International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe (September 1-4, 2003, Prague). Abstract No 237. Prague, 2003. P.147.*
5. Брушлинский Н.Н., Соколов С.В., Вагнер П. *Проблема пожаров в мире в начале XXI столетия. // «Пожаровзрывобезопасность», 2003, т. 12, № 1, с.7-14.*
6. Карпетьянц М.Х. *Химическая термодинамика*. – М., Химия, 1975. – 584 с.
7. Киреев В.А. *Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций*. – М., Химия, 1975. – 536 с.

УДК 614.895:5.622.445.1

А.А.Гаврилко, Б.В.Болибрух

(Львовский институт пожарной безопасности МЧС Украины),

В.В.Карпенкин (НИИ горноспасательного дела и пожарной безопасности «Респиратор»)

ДОПУСТИМАЯ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ РАБОТЫ ПРИ ЭРГОТЕРМИЧЕСКИХ НАГРУЗКАХ

В статье рассматриваются вопросы допустимой продолжительности работы членов аварийно-спасательных команд при эрготермических нагрузках. Рассматривается математическая модель, на базе которой составлена компьютерная программа «Термоэкстрем», позволяющая учитывать 13 исходных параметров (факторов) и получать в результате расчета значения восьми параметров, в том числе значения тепловых потоков, участвующих в процессе теплообмена человека.

В современном производственном процессе, а тем более при возникновении аварийных ситуаций, человеку нередко приходится работать в микроклиматических условиях, существенно отклоняющихся от нормальных. Это относится, прежде всего, к членам аварийно-