7. *Жизнь и радиация / Пер. с англ. под ред. П.В, Рамзаева. М.: Энергоатомиздат, 1993.*

УДК 614.841

В.М. Баланюк, Б.Т. Грималюк, к.х.н., доцент (Львівський інститут пожежної безпеки МНС України)

МЕТОД ПОШУКУ ЕФЕКТИВНИХ ВОГНЕГАСНИХ АЕРОЗОЛЬУТВОРЮЮЧИХ СКЛАДІВ

В роботі запропоновано методику пошуку ефективних рецептур аерозольутворюючих складів, беручи до уваги теплофізичні характеристики реакцій горіння аерозольутворюючих складів.

Останнім часом все більшу увагу привертають вогнегасні аерозольні суміші (ВАС) які одержують спалюванням твердопаливних композицій (ТПК). Переваги та недоліки цих вогнегасних засобів описані в роботах [1;2]. Підвищена увага дослідників - практиків обумовлена власне тим фактом, що ВАС мають набагато вищу ефективність порівняно з існуючими засобами об'ємного гасіння. Принцип одержання ВАС базується на процесі горіння ТПК, який відбувається за типом окисно–відновних хімічних реакцій. Відновниками (або пальним) як правило є органічні горючі речовини (синтетичні смоли, каучуки і т.д.) а окисником – кисень, що виділяється при розкладі кисневовмісної сполуки. В якості окисника найчастіше пропонується KNO_3 або $KCLO_4$, або їх суміші.

На перший погляд виглядає, що складання ефективної рецептури ТПК є дуже простим, але аналіз патентних публікацій показує, що змінюючи в рецептурі ТПК співвідношення окисників і палива, а також використовуючи різні види палив, можна впливати на вогнегасну ефективність одержуваних аерозолів, бо в продуктах горіння ТПК різного складу буде знаходитись різне співвідношення газових компонентів (CO_2, CO, H_2O, N_2, N_xO_y) і твердої фази (K_2O, K_2CO_3, $KHCO_3$, KOH, KCL, KNO_2). На наш погляд, така різноманітність співвідношень складу компонентів газової і твердої фаз аерозолів може бути пояснена в першу чергу різним тепловими ефектами реакцій горіння ТПК різного складу.

Метою даної роботи є встановити можливу залежність вогнегасної ефективності одержаних ВАС від теплоти горіння заряду ТПК різного складу і тим самим визначити можливий напрямок пошуку ефективних рецептур ТПК.

Розрахунки теплових ефектів виконували на основі закону Гесса, на прикладі ТПК у яких в якості пального вибрали ідітол ($C_{13}H_{12}O_2$) і вуглець, а як окислювач - KNO_3. Горіння ТПК, із стехіометричним співвідношенням окисник /відновник можливе до CO_2 або до CO по реакціях

$$12KNO_3+C_{13}H_{12}O_2 \rightarrow 6K_2O+13CO_2+6H_2O+6N_2 + 2175{,}2 \text{ кДж} \quad (1)$$

$$6{,}8KNO_3+C_{13}H_{12}O_2 \rightarrow 3{,}4K_2O+13CO+6H_2O+3{,}4N_2 + 102{,}5 \text{ кДж} \quad (2)$$

$$0{,}8KNO_3+C \rightarrow 0{,}4K_2O+CO_2+0{,}4N_2+ 143{,}1 \text{ кДж} \quad (3)$$

$$0{,}4KNO3+C \rightarrow 0{,}2K_2O+CO+0{,}2N_2 -16{,}36 \text{ кДж} \quad (4)$$

Як видно, по-перше зменшення кількості окисника по відношенню до пального, може бути причиною наявності в газовій фазі оксиду вуглецю, що є небажаним, по-друге,

необхідно враховувати той факт що розклад KNO_3 може іти по двом основним напрямкам і є ендотермічним процесом

$$KNO_3 \xrightarrow{350-400^{\circ}C} 0{,}5K_2O+1{,}25N_2+5O_2+0{,}5N_2 \quad (316\ кДж)$$

$$KNO_3 \xrightarrow{330-350^{\circ}C} KNO_2+0{,}5N_2 \quad (100\ кДж)$$

І відповідно теплових ефектів реакцій в усіх випадках недостатньо для забезпечення повного розкладу KNO_3 до K_2O, а саме для реакцій (1) і (3)

1. 2175-12•316= - 1617 кДж

2. 143,1 – 0,8•316= -109,7 кДж

З огляду на те, що для розкладу KNO_3 до KNO_2 (реакція 6) потрібно затратити втричі менше тепла (100 кДж) то в продуктах горіння таких ТПК можна очікувати також наявність KNO_2, що є небажаним, і що можливо буде зменшувати вогнегасну ефективність за рахунок зменшення кількості K_2O, яке є одним з основних діючих вогнегасних компонентів аерозолю. Компенсувати втрати тепла, для забезпечення повного розкладу KNO_3 до K_2O, можливо збільшуючи кількість пального при умові що його надлишок буде доокислюватись киснем повітря, тобто створювати ТПК з від'ємним кисневим балансом, або використовувати одночасно з KNO_3 більш енергійний окислювач $KClO_4$ який не потребує затрат, а тепло горіння пального буде достатнім для розкладу KNO_3 до K_2O (тепло горіння ідітолу =5933 кДж/моль) а ще й виділяє незначну кількість тепла під час свого розкладу.

$$KClO_4 \rightarrow KCl+2O_2 + 0{,}8 \quad кДж$$

Тоді рівняння реакцій горіння ТПК за участю $KClO_4$ і тепловий ефект процесу буде мати вигляд

$$7{,}5KClO_4+C_{13}H_{12}O_2 \rightarrow 7{,}5KCl+13CO_2 + 6\ H_2O \quad (5904{,}8\ кДж) \quad (5)$$

Відповідно враховуючи затрати тепла на розклад KNO_3 до K_2O рівняння реакцій можуть бути записані в такому вигляді

$$12KNO_3+1{,}3C_{13}H_{12}O_2+4{,}5O_2 \rightarrow 6K_2O+16{,}9CO_2+7{,}8H_2O+6N_2 \quad (3955\ кДж) \quad (6)$$

$$12KNO_3+2{,}025KClO_4+1{,}27C_{13}H_{12}O_2 \rightarrow 6K_2O+2{,}025KCl+16{,}51CO_2+7{,}624H_2O+ +6N_2 \quad (3800\ кДж) \quad (7)$$

Як бачимо, дійсно застосовуючи прийоми які приводять до збільшення теплового ефекту можна сподіватись підвищення ефективності утворених АВС як завдяки зменшенню імовірності утворення KNO_2, так і через збільшення кількості газової фази, що має сприяти підвищенню процесу виносу аерозолю із об'єму назовні. З другої сторони, збільшення теплоти горіння тягне за собою підвищення температури горіння, крім того, збільшення об'єму газів в цьому випадку буде призводити до утворення більш потужного відкритого факела (форсу). Якщо порівняти реакції (6) і (7), то видно, що при введенні додатково $KClO_4$ процес горіння ТПК може відбуватись без залучення атмосферного кисню, а об'єм газів в одного грама цього ТПК – (0,38 л/гр) менший ніж у реакції (7) -(0,48 л/гр.), отже і форс полум'я може бути менший.

В даних реакціях не відображена ще одна суттєва проблема. Відомо, що чим більша молекулярна маса полімеру, тим більш термостабільніший є цей полімер. Отже при створенні ефективної рецептури ТПК можна орієнтуватись на тепловий ефект реакції горіння ТПК але необхідне експериментальне підтвердження.

Для перевірки даного припущення нами були проведені експериментальні дослідження ефективності вогнегасних аерозолів одержаних із ТПК різного складу. В якості пального використовували епоксидну смолу (ЕДС) та ідітол. Досліди проводили в камері об'ємом 12 л по методиці описаній в [2]. Окремо визначали степінь перетворення зразків як відношення ваги вихідного до залишку після спалювання наважки ТПК (К; %). Вогнегасною концентрацією вважали таку мінімальну концентрацію аерозолю, при якій час горіння модельного осередку горіння (факелу метану) не перевищує одну секунду. Мінімальна вогнегасна концентрація аерозолю Св.=Мв·0,01·К Мв = мінімальна маса заряду ТПК. Результати дослідів представлені в таблиці.

Вогнегасна ефективність аерозолів одержаних спалюванням ТПК на основі ЕДС та ідітолу.

№ п/п	Вміст компонентів ТПК, (% мас.)			$C_в \cdot 10^3$, (кг/м^3)	$M_в \cdot 10^3$, (кг/м^3)	К, (%)
	Окисники		Пальне			
	$KClO_4$	KNO_3	ЕДС			
1	80	–	20	28,5	39,6	72,0
2	–	80	20	21,3	40,9	52,1
3	60	20	20	20,0	27,3	73,3
4	40	40	20	18,5	21,5	86,0
5	20	60	20	16,5	23,9	69,0
6	30	30	40	16,0	21,4	74,8
7	20	20	60	17,6	26,1	67,0
			ідітол			
8	–	80	20	16,5	22,6	73,0
9	40	40	20	17,3	19,7	87,8
10	20	60	20	14,3	17,4	82,2
11	60	20	20	22,1	24,6	89,8

Як видно з цих дослідів, вогнегасну дію проявляють всі зразки і ті що містять тільки KNO_3 і ті, що містять тільки $KClO_4$, але більшу ефективність проявляють зразки, які містять одночасно і $KClO_4$ і KNO_3, чим власне і підтверджується наше припущення про роль теплового ефекту реакції горіння ТПК. Крім того досліди показали що природа пального також суттєво впливає на вогнегасну ефективність одержаних аерозолів, а саме з точки зору висунутого нами припущення. Тобто чим більші затрати енергії на розклад пального, тим менш ефективні одержуються аерозолі. Крім того очевидно одночасне використання $KClO_4$ і KNO_3 призводить до утворення хлоридів та карбонатів, які підсилюють вогнегасну дію один одного тобто проявляється ефект синергізму.

Отже, ці досліди показали, що змінюючи співвідношення окисників і пального можна суттєво впливати на вогнегасну ефективність аерозолів керуючись тепловим ефектом реакції горіння ТПК того чи іншого складу.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Тарадайко В. Особенности аерозольного пожаротушения // Бюлетень пожежної безпеки. 1999. № 1.с. 24-36.*

2. *В.В. Агафонов, Н.П. Копылов., Установки аэрозольного пожаротушения. Основные характеристики. Учебно – методическое пособие. Москва 2001.*

УДК 539.3

Т.Б. Юзьків, к.т.н, А.Р. Дзюбик, к.т.н. (Львівський інститут пожежної безпеки МНС України)

ПРОГНОЗУВАННЯ НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ В НАДЗЕМНИХ ПЕРЕХОДАХ ТРУБОПРОВІДНОГО ТРАНСПОРТУ

У статті розглядається методика прогнозування надзвичайних ситуацій в надземних переходах трубопровідного транспорту на основі їх комп'ютерного моделювання та розрахунку методом скінченних елементів напружень і деформацій в матеріалі труб. Можливість створення анімаційних картин зміни напружено – деформованого стану трубопроводу в передісторію виникнення надзвичайної ситуації дає змогу оперативно оцінити ймовірність її виникнення. Показано можливість використання методу при оцінці напружено-деформованого стану в околі локальних дефектів труб.

Україна має розвинуту мережу магістральних трубопроводів, яка за останнє десятиліття перетворилася з частини трансєвропейської системи колишнього СРСР у самостійний комплекс транзитних та розподільчих трубопроводів, який постійно оновлюється та розбудовується. Трубопровідна галузь – один із стратегічних об'єктів нашої держави, тому забезпечення його стабільного функціонування через запобігання виникненню на ньому надзвичайних ситуацій є необхідним та актуальним завданням.

Безпечна експлуатація можлива при допустимому рівні фізичних і технічних параметрів матеріалу труб, які з урахуванням умов експлуатації визначають залишковий ресурс трубопроводу. При цьому одним із вирішальних моментів є знання дійсного напружено-деформованого стану у матеріалі труб. Перевищення його критичного рівня призводить до руйнування трубопроводу та попадання продуктів транспортування в навколишнє середовище. Надзвичайні ситуації пов'язані із розгерметизацією трубопроводу завдають значної шкоди екології навколишнього середовища та економічних збитків транспортним підприємствам. Особливо це стосується відкритих ділянок трубопроводів, які трапляються при подоланні природних та техногенних перешкод.

Для оцінки напружено-деформованого стану матеріалу труб використовують різноманітні експериментальні та розрахункові методи. При цьому експериментальні не завжди достатньо інформативні через обмеженість методики або складність її реалізації в польових умовах, потребують постійного моніторингу трубопроводів та спеціально підготовлених і оснащених фахівців. Розрахункові методи в більшості ґрунтуються на класичних положення теорії пружності та містять в своїх підходах ряд спрощень [1]. Тому з їх допомогою складно повністю враховувати геометрію труби при наявності локальних дефектів на її поверхні, наприклад, дефекти типу корозія, задири, вм'ятини. Якщо ж вони розташовані компактно та необхідно оцінити їх взаємовплив, то трудність задачі значно