

М. Е. КРАСНЯНСКИЙ

**ОГНЕ-
ТУШАЩИЕ
И ВЗРЫВНО-
ПОДАВЛЯЮЩИЕ
ПОРОШКИ**

ФФ

628.74
К-78

М. Е. КРАСНЯНСКИЙ

**ОГНЕ-
ТУШАЩИЕ
И ВЗРЫВО-
ПОДАВЛЯЮЩИЕ
ПОРОШКИ**

863656

ДОНЕЦК «ДОНБАС» 1990

Научно-техническая
библиотека МИСИ
им. В. В. Куйбышева

1

Krasnyansky M. E. Extinguishing and explosion-suppressive powders. — Donetsk (USSR), «Donbas» Publ., 1990.

The urgent problems related to the development, production and application of the explosion-suppressing and extinguishing powders are considered here. The conditions of the powder elimination of combustion and explosion are analysed. The extinguishing and explosion-suppressing powders are classified by their properties and the list of the USSR plants and foreign firms producing the powders is subjoined. All chemical and physical factors of the extinguishing (explosion-suppressing) efficiency of the powders are thoroughly analysed. Methods of studying and monitoring of the powder physical and chemical characteristics including their extinguishing (explosion-suppressing) ability are enumerated and evaluated. The main methods of the powder supply to the place of fire (explosion) as well as main production operations are considered. The ecological aspects of their application are analysed.

14 tables, 37 fig., 110 p.

ББК 38.96
К 78

Краснянский М. Е.

Огнетушители и взрывоподавляющие порошки. — Донецк: Донбас, 1990. — 110 с.
ISBN 5-7740-0406-6: 2 руб., 500 экз.

В книге рассмотрены актуальные проблемы, связанные с разработкой и применением огнетушащих и взрывоподавляющих порошков. Проанализированы условия ликвидации горения и взрывов порошков, механизмы ингибирования пламени. Приведены классификация порошков по их свойствам и методы их контроля, основные способы подачи порошков в очаг пожара (взрыва).

Для инженерно-технических работников служб пожарной охраны и ВГСЧ, инженеров по ТБ угольных шахт и объединений, специалистов НИИ и КБ.

2502040000-002
К М213(04)-90 — 90

ББК 38.96
6С9.6

Издание осуществлено на средства
НПГКО «Радиотехник»

ISBN 5-7740-0406-6

© Краснянский М. Е., 1990

ВВЕДЕНИЕ

Перестройка экономического и нравственного укладов нашего общества, переориентация официальных ценностей с интенсивного роста валовых показателей на удовлетворение потребностей рядового труженика обусловили и повышенное внимание к вопросам безопасности труда, в частности, пожаровзрывобезопасности. Однако, несмотря на принимаемые меры, пожары и взрывы на промышленных и коммунальных объектах до сих пор остаются распространенными (в ряде отраслей основными) видами аварий, а связанные с ними человеческие жертвы и материальный ущерб остаются значительными. Так, по данным [28], общее по СССР число погибших от пожаров за 1984 г. составило 10646 чел. (против 5357 для США, 887 — для Англии и 470 — для ФРГ), или 3,89 на 100 тыс. жителей (США — 2,26, Англия — 1,57, ФРГ — 0,77). Что касается числа пожаров и объема ущербов от них, то по оценкам автора [1а] в 1989 г. полное количество пожаров в СССР составило около 3,5 млн., а ориентировочный полный ущерб — около 20 млрд руб. (по данным 1984 г. ущерб США — 6,7 млрд дол., т. е. эти цифры близкого порядка). Остаются острой проблемой для ряда отраслей взрывы газов и пылей (угольные шахты, объекты Мингазпрома, элеваторы, деревообделочные и лакокрасочные цеха и др.).

Причины высоких цифр по пожарам и взрывам в СССР кроются, с одной стороны, в постоянном росте интенсификации и энерговооруженности в таких отраслях, как угольная, газовая, нефтехимическая, энергетическая и др., с другой — в недостаточной технологической и производственной дисциплине при эксплуатации пожаровзрывоопасных объектов. Кроме того, сказывается и слабая оснащенность как этих объектов, так и подразделений пожарной охраны современными автоматическими и ручными огнетушащими и взрывопредотвращающими средствами.

В топливно-энергетическом балансе страны уголь занимает одно из ведущих мест, поэтому обеспечение пожаровзрывобезопасности на угольных шахтах является важнейшей задачей. Из опубликованных в 1989 г. в печати многочисленных интервью членов горняцких стачкомов следует,

что на шахтах ежегодно происходит около 200 пожаров и несколько развившихся взрывов, общий прямой ущерб от которых составляет в среднем 20 млн руб. (это без учета консервации в среднем около 2 млн т угля, подготовленного к выемке). В 1988 г. на предприятиях Минуглепрома СССР погибло 670 чел. [106]; не менее 10% «вклада» в эту печальную цифру вносят пожары и (в основном) взрывы, такие как, например, происшедший 24.12.1986 г. на шахте «Ясиновская-Глубокая» ПО «Макеевуголь» [48] и имевший тяжкие последствия (30 погибших). По данным [66] с 1976 по 1984 гг. от взрывов на шахтах во всем мире (кроме соцстран) погибло и тяжело пострадало около 3000 чел.

Одним из современных средств борьбы с пожарами и взрывами являются огнетушащие и взрывоподавляющие порошки и соответствующие порошковые технические средства. Их преимущества: высокая эффективность, универсальность (тушат пожары всех классов), всепогодность (применяются и хранятся в диапазоне от -50 до 50°C), экологичность. Однако, если в западно-европейских странах еще 15 лет назад более 70% пожаров тушилось с применением порошковых средств [61], то в СССР сегодня — менее 3% (по Минуглепрому СССР эта цифра существенно выше). Что касается порошковой взрывозащиты, то широко применяется на отечественных шахтах лишь сланцевая (инертная) пыль, предложенная еще на заре угледобычи. В то же время в СССР больше сотни ученых из НИИ и вузов занимаются разработками в данной области, публикуя большое количество статей и изобретений. По приблизительным оценкам за последние 10—12 лет на НИР по «порошковой» тематике по стране в целом затрачено не менее 10 млн руб. Это как раз стоимость цеха производительностью 30 тыс. т огнетушащих порошков в год, который на эти деньги мог быть построен, и острота дефицита огнетушащих порошков была бы снижена еще 10 лет назад. Увы, в деле разработки и производства огнетушащих порошков (как и многих других товаров) сложилась ситуация, которую известный сатирик М. Жванецкий остроумно охарактеризовал как «бурную деятельность организма при стойком запоре кишечника». Разработок имеется множество, а порошков по-прежнему остро не хватает.

Процесс создания огнетушащих и взрывоподавляющих порошков состоит из четырех стадий: 1) разработка состава; 2) разработка технологии изготовления; 3) создание хотя бы полупромышленной установки и организация опытного производства; 4) постоянная модернизация первых трех стадий

для поддержания и повышения качества изделия. Однако, как правило, решается лишь первая из задач — разработка состава (иногда разрабатывается еще и лабораторная технология) и завершается отчетом или — в лучшем случае — приемочными испытаниями кустарно изготовленной опытной партии. А ведь если затраты на I стадию составляют 50—60 тыс. руб., то на II — 100—150 тыс., а на III — не менее 0,5 млн. руб. (и эти деньги следует планировать сразу, иначе работа «ляжет на полку»).

Однако, несмотря на объективные и субъективные трудности, отечественная теория и практика порошкового огнетушения и взрывоподавления развивается, и, думается, в 13-й пятилетке усилиями Киевского филиала ВНИИПО (КФ ВНИИПО), ВНИИ горноспасательного дела (ВНИИГД), Киевского госуниверситета (КГУ), Макеевского НИИ по безопасности работ в горной промышленности (МакНИИ), НИИ основной химии (НИОхим), заводов Минхимпрома и Агрохима, мы должны приблизиться к мировому уровню как по глубине и оснащенности исследований, так и по объему и качеству производимых порошков.

Весомый вклад в развитие теории и практики огнетушащих и взрывоподавляющих порошков вносят доктор наук В. В. Азатян [3, 4], А. Н. Баратов [7], А. П. Глазкова [20, 21], З. Г. Дзоценидзе [24] и др.; активно работают в этой области науки кандидаты наук А. В. Антонов, Г. С. Безарашвили, М. Н. Вайсман, Д. Ф. Даценко, В. В. Добриков, В. М. Жартовский, М. Е. Краснянский, В. А. Соболев, Б. А. Шихов и др. Большой вклад в практику применения огнетушащих и взрывоподавляющих порошков внесли доктор наук И. М. Абдурагимов, В. И. Водяник, А. И. Козлюк, В. В. Севриков, А. М. Чеховских; эффективно трудятся кандидаты наук В. Д. Захматов, А. И. Ивченко, А. А. Ищенко, В. И. Мамаев, М. И. Нецепляев, В. И. Стикачев, К. И. Ткаченко, В. П. Чарков, Н. Р. Шевцов и др.

УСЛОВИЯ ЛИКВИДАЦИИ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВОВ ПОРОШКАМИ

Горение, как известно, есть совокупность сложных химико-физических процессов, таких как химические реакции топливо-окислитель, теплопередача, диффузия и др. Именно передача тепла и (или) диффузия активных центров пламени (АЦП) и обуславливают процесс распространения пламени по горючей газовой смеси. Если скорость распространения пламени $v_{\text{п}}$ существенно меньше скорости звука в данной среде — это дефлаграционное горение, если больше — это детонационное горение (взрыв). Однако в реальности между дефлаграционным (ламинарным или турбулентным)¹ горением ($v_{\text{п}}=0,1\text{--}10$ м/с), когда ударная волна вообще отсутствует, и детонационным, когда фронт пламени и фронт ударной волны совмещены, находится довольно большая область так называемых «двойных нестационарных разрывов» (по К. И. Щелкину [111]), где фронт ударной волны распространяется с большей скоростью, чем фронт пламени, и между ними, следовательно, имеется разрыв. Именно в этих пределах (100—1000 м/с)² лежит, как правило, скорость распространения пламени при реальных взрывах газопылевоздушных смесей на промышленных объектах.

Самоподдерживающийся устойчивый процесс горения газопылевоздушной смеси может быть вызван двумя причинами: самовоспламенением (при достижении в любой точке смеси критических параметров нагрева и сжатия) и принудительным воспламенением от внешнего источника. Но в обоих случаях необходимо, чтобы тепловыделение экзотермических реакций горения Q_1 превышало теплоотвод из реакционной зоны Q_2 . Процесс горения переходит в режим теплового взрыва, когда не только $Q_1 > Q_2$, но и когда

¹ Реальные очаги пожара имеют, как правило, турбулентный характер.

² Нормальная скорость горения МВС (9,5% C_2H_4) равна 0,4 м/с, а детонационная — 1650 м/с.

$$\frac{\partial Q_1}{\partial T} > \frac{\partial Q_2}{\partial T},$$

т. е. когда скорость теплоприхода зависит от температуры больше, чем скорость теплоотвода [79]. Однако при наличии цепного механизма горения, который характерен для углеводородов, быстрое накопление в газовой смеси активных центров пламени делает возможным «холодное» воспламенение смеси, находящейся ниже классического предела (табл. 1).

Основными АЦП, «ответственными» за развитие цепного процесса горения, являются частицы O, H, OH, C_2H_3 , H_2CO максимальные концентрации (объемные доли V^{A} , %) которых в углеводородных пламенах достигают: H — 0,3; O — 1; OH — 1,5; C_2H_3 — 0,2; H_2CO — 0,5 [10].

Если известно кинетическое уравнение Семенова — Азатяна

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

(n — концентрация АЦП; τ — время; ω_0 — скорость первичного зарождения АЦП; f и g — константы скоростей реакций зарождения и обрыва цепей; k — константа скорости взаимодействия цепей) еще раз продифференцировать и приравнять к нулю

$$d^2n/d\tau^2 = 0,$$

то мы как раз и получим границу области цепного воспламенения [4]. Таким образом, для реакций типа $\text{C}_x\text{H}_y + \text{O}_2$ (или $\text{H}_2 + \text{O}_2$) имеется фактически три предела самовоспламенения: нижний — цепочечный, верхний — тепловой и промежуточный — цепочно-тепловой.

Таблица 1. Параметры пожаровзрывоопасности некоторых веществ

Горючий материал	Скорость выгорания (дм/мин.)		Теплота		Температура плавления, °С	Пределы взрываемости в смеси с воздухом, %		Температура воспламенения, °С
	кг/(м ² ·мин)	см/мин (м/с для газов)	сгорания, кДж/кг	пожара, кДж/(м ² ·мин)		минимальные	максимальные	
1. Водород	—	2,7 (м/с)	120500	—	2130	4,0	75,0	510
2. Метан	—	0,5 (м/с)	55500	—	1950	5,0	15,0	540
3. Пропан	—	—	50000	—	1500	2,9	9,5	450
4. Бензол	2,298	0,5	40900	79200	1300	1,3	7,9	534
5. Ацетон	2,832	0,33	20000	52700	1200	2,6	13,0	465
6. Спирт этиловый	1,80	0,25	27200	45500	1000	3,3	19,0	365
7. Бензин	2,93	0,50	41900	105000	1300	—	—	—
8. Керосин	2,298	0,40	43500	85000	1100	—	—	—
9. Дизтопливо	3,30	0,33	43000	120600	1000	—	—	—
10. Бумага	0,636	—	13400	8300	510	—	—	—
11. Древесина (влаж. 8—14%) в штабелях в изделиях	6,4	—	16600	13800	1100	12—22	—	250
12. Резинотехнические изделия	1,11	—	13800	14700	800	—	—	300
13. Полиэтилен	0,90	—	33500	27100	800	10	—	—
14. Оргстекло	0,62	—	47100	24800	1100	—	—	—
15. Магний	1,14	—	25100	25700	1100	90	—	450
16. Уголь	6,0	0,2 кг/(кг·с)	24800	—	3000	10—50	—	500—600
			25200	—	1100	100—200	До 1500	350—400

Примечания: 1. Для бензина прогрев 1,2 см/мин

2. Для поз. 11—16 предел взрываемости дан в г/м³ (в пылеобразном состоянии).

При горении очагов жидких и твердых веществ газовая фаза образуется за счет испарения (кипения) жидких или пиролиза твердых компонентов очага. При этом в случае горения твердых углеродсодержащих веществ (или, например, магниевых сплавов) источником повторных воспламенений газовой смеси может служить тлеющая (горящая) поверхность.

На рис. 1 приведена характерная кривая зависимости пределов воспламенения для водород-кислородной смеси [72].

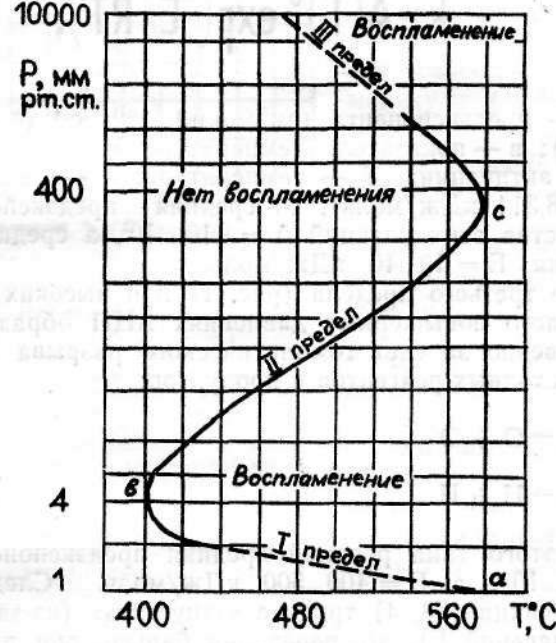


Рис. 1. «Полуостров воспламенения» для стехиометрической смеси (H₂ + O₂)

Как уже упоминалось выше, реакции, обуславливающие горение углеводородных газов и паров, имеют цепной характер. Так, процесс окисления метана кислородом состоит более чем из ста элементарных стадий [9, 104]. Однако можно выделить десяток важнейших, определяющих элементарных стадий. Для разных пределов (рис. 1) они различны. Если не рассматривать здесь процессы зарождения цепей, то для газовых систем, находящихся ниже третьего предела

воспламенения, основными поставщиками АЦП являются реакции разветвления цепи типа:

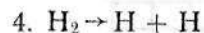
1. $H_2 + O \rightarrow H + OH$
2. $CH_4 + O \rightarrow CH_3 + OH$

Если константу скорости реакций выразить через

$$k = A(T)^b \exp(-E/RT),$$

где A — предэкспонента ($см^3/моль$) ^{$n-1$} $с^{-1}$ (n — порядок реакций); b — показатель температурной зависимости; E — энергия активации; T — температура; R — газовая постоянная (8,314 кДж/моль), то средняя предэкспонента для большинства этих реакций $A = 10^6 \dots 10^7$, а средняя энергия активации $E = 10 \dots 40$ кДж/моль.

Выше третьего предела (рис. 1) при высоких температурах и часто повышенных давлениях АЦП образуются преимущественно за счет гомолитического разрыва химических связей исходных реагентов и продуктов:



Для этого типа реакций средняя предэкспонента равна $A = 10^{14} \dots 10^{15}$, а $E = 400 \dots 500$ кДж/моль. Следовательно, группу реакций (3, 4) труднее «запустить» (из-за более высоких значений E), но, перевалив барьер, они протекают в тысячи раз быстрее реакций группы (1, 2). Группа реакций (3, 4) может протекать, например, во фронте пламени развившегося взрыва метановоздушной смеси (МВС), пределы взрываемости которой приведены на рис. 2 [100]. Из рис. 2 видно, что пределы взрываемости метана в воздухе находятся в пределах 5—15% его объемной доли (V^A), а для того, чтобы при таком содержании метана взрыва не произошло, необходимо уменьшить объемную долю кислорода в смеси с 21 до 12% и ниже (например, с помощью разбавления азотом или углекислотой).

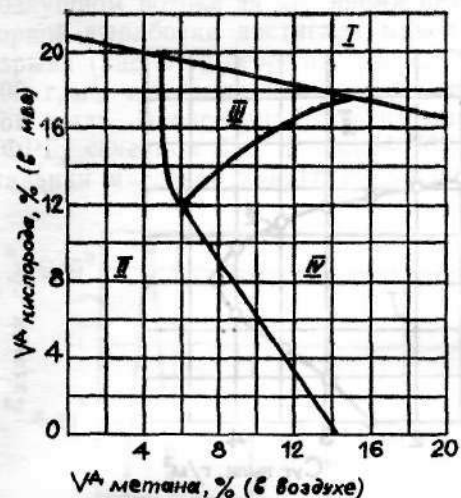


Рис. 2. Взрываемость МВС в зависимости от содержания в ней кислорода:

I — смесь метана с кислородом, которую невозможно получить смешиванием метана с воздухом; II — смесь невзрывчатые и неспособные к образованию взрывчатых при смешивании с воздухом; III — взрывчатые смеси; IV — невзрывчатые смеси, но при смешивании с воздухом образуют взрывчатые смеси

Так, при объемной доле метана в воздухе 6% верхний предел взрываемости угольной пыли повышается вдвое (с 1500 до 3000 г/м³), а наличие в воздухе, скажем, 50—100 г/м³ угольной пыли «обеспечивает» взрываемость МВС с содержанием метана всего лишь 2% [43]. Ударная волна первичного взрыва МВС, взмучивая отложившуюся угольную пыль, может создать на большом протяжении горных выработок взрывоопасную пылевоздушную (или метанопылевоздушную) смесь, которая будет подожжена идущим вслед фронтом пламени. На рис. 4 представлена зависимость времени взмучивания отложившейся угольной пыли от параметров взрыва [87] (M — число Маха, т. е. отношение скорости газовой среды к скорости звука в этой среде), а на рис. 5 — зави-

Практически мгновенное выделение при взрыве огромного количества теплоты, многократное повышение давления приводят к образованию разрушительной ударной волны, которая образуется на границе сжатого и несжатого газа и имеет ширину фронта, сопоставимую со средней длиной свободного пробега молекул (10^{-4} — 10^{-5} см). Фронт пламени, следующий за фронтом ударной волны, поджигает новые порции сжатой и подогретой газовой (пылегазовой) смеси. При достаточно сильном сжатии и разогреве она может и самовоспламениться (см. рис. 1). Интересно, что в горючих газопылевых смесях имеет место заметное взаимное понижение пределов воспламенения «чистых» газа и пыли (рис. 3).

симость концентрации угольной пыли в воздухе от времени после взрыва МВС [5].

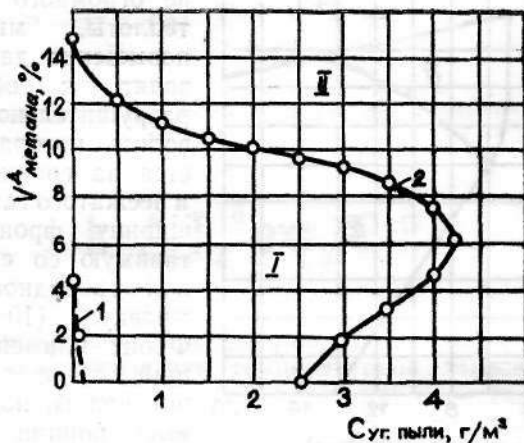


Рис. 3. Предел взрываемости для МВС с угольной пылью (размер частиц 200 мкм): I — участок взрыва; II — участок невзрываемости; 1 — нижний предел; 2 — верхний предел

Как следует из рис. 4, пыль начинала переходить во взвешенное состояние при минимальном давлении ударной волны $5 \cdot 10^3$ Па и скорости воздушного потока 11,5 м/с, достигая максимума при $P = 10^4$ Па. Хотя фронт пламени подходил

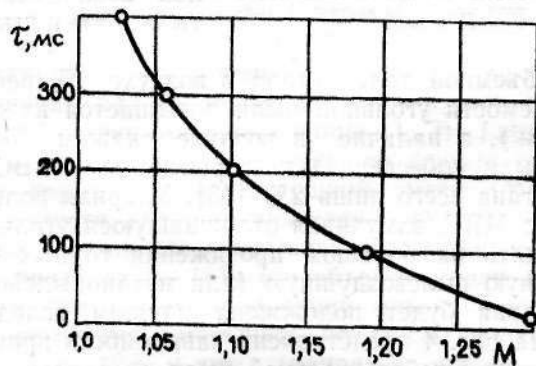


Рис. 4. Зависимость между параметром взрыва M (числом Маха) и временем образования пылевоздушного облака

к пылевому облаку через 117—478 мс, концентрация пыли в воздушном потоке за это время не снижалась. Запыленность горной выработки достигала максимума через 120 мс после взрыва (рис. 5) и через полсекунды все еще составляла 400—500 г/м³, что выше нижнего предела воспламенения угольной пыли. В экспериментах на опытной шахте «Тремения» (ФРГ) сечением 8 м² и длиной 700 м установлено, что минимальная массовая концентрация осевшей пыли, при взмучи-

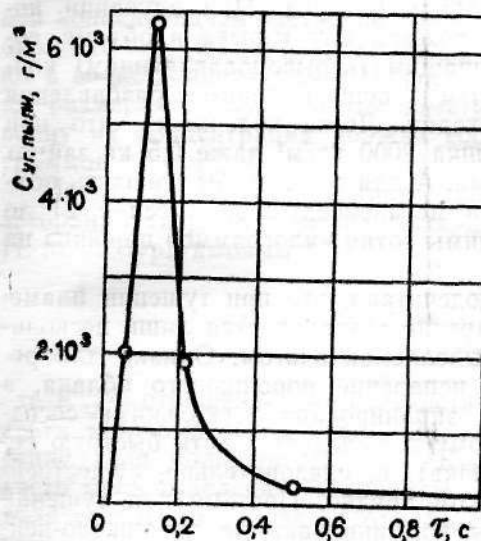


Рис. 5. Зависимость концентрации частиц угольной пыли в воздухе от времени после взрыва

вании которой взрыв распространялся по азровзвеси, составляла 100 г/м³, причем концентрация взвешенных частиц составляла 35—50 г/м³; максимальное давление взрыва пыли в опытах — $18 \cdot 10^3$ Па [59].

Ряд индивидуальных параметров различных горючих газов, жидкостей (и их паров), твердых веществ (и их пылей), характеризующих их пожаровзрывоопасность, приведены в

табл. 1 (по [32, 50, 72, 95]).

Проведенный анализ процессов горения и взрыва газов и пылей позволяет более глубоко проанализировать условия тушения (предупреждения, локализации или ликвидации) очага горения или взрыва. Существует три принципиальных способа ликвидации очага горения:

- 1) перекрыть доступ кислорода к очагу (или понизить его содержание в горючей смеси);
- 2) охладить очаг ниже температуры воспламенения;
- 3) существенно замедлить или прервать цепные реакции горения.

Как правило, воздействие порошкового средства на очаг является комбинированным. Рассмотрим в общем плане

каждый из факторов порошкового тушения, а также различия в его воздействии применительно к очагу горения или взрыва.

1. Перекрыть (затруднить) доступ кислорода к очагу с помощью огнетушащего порошка можно лишь при тушении твердых углеродсодержащих материалов (или металлов типа магниевых сплавов): при обработке горячей (тлеющей) поверхности некоторые типы порошков образуют на них вязкую полимерную пленку плава, затрудняющую доступ к горячей поверхности кислорода воздуха. При вдувании порошковых частиц в очаг пожара или взрыва в объеме, соответствующем их огнетушащим (взрывоподавляющим) концентрациям (0,05—0,5 кг/м³), существенного разбавления газовой среды не происходит. Легко подсчитать, что при истинной плотности порошка 2000 кг/м³ даже 0,5 кг займет в 1 м³ лишь 0,025% объема. А для того, чтобы понизить объемную долю кислорода в метановоздушной смеси с 21 до 12% (см. рис. 2), необходимы сотни килограммов порошка на 1 м³ газовой смеси.

2. А. Н. Баратовым подсчитано, что при тушении пламени порошком на его испарение затрачивается лишь несколько процентов теплоты, выделяемой очагом. Однако для реальной ситуации полное испарение порошкового облака, в котором каждая частица экранирована несколькими соседними, маловероятно (к тому же следует учесть быструю седиментацию частиц порошка), и, следовательно, существенно охладить очаг порошком трудно. Поэтому при тушении пламени предпочтительны комбинированные порошково-пенные средства, чтобы вслед за подавлением порошковым ингибитором пламенного горения охладить очаг пеной. Однако, если тушение очага может длиться секунды и даже десятки секунд, то на подавление (локализацию) взрыва отводится не более 100 мс. Поэтому для взрывоподавляющего порошка ингибирующие и охлаждающие свойства должны быть совмещены в одном веществе или их смеси. Кроме того, как уже упоминалось ранее, в зоне развившегося взрыва непрореагировавшая газовая смесь находится, как правило, выше третьего предела воспламенения (см. рис. 1), поэтому «чистый» ингибитор без охлаждения будет неэффективен (реакцию распада типа $N_2 \rightarrow N + N$ ингибировать бессмысленно, нужно почти мгновенно отвести тепло из зоны реакции, чтобы прекратить ее протекание). Еще одна важная деталь взрывоподавления состоит в том, что $E_{акт}$ цепных реакций примерно на полпорядка выше, чем $E_{акт}$ для реакций ингибирования, а при очень высоких температурах

это преимущество реакций ингибирования утрачивается. Следует также ясно понимать, что порошковая взрывозащита при развившемся взрыве никак не может ликвидировать образовавшуюся ударную волну, а лишь убрать фронт пламени, следующий за фронтом ударной волны, и предотвратить тем самым вовлечение во взрывной процесс новых порций непрореагировавшего газа и пыли. Как показали расчеты [16] для смеси ацетилен-кислород, заметное влияние на скорость детонационной волны оказывает порошковое облако с массовой концентрацией частиц не менее 0,5 кг/м³ и их диаметром около 10⁻⁷ м (0,1 мкм), а частицы более 1 мкм не достигают в волне температуры и скорости газа. Если же это частицы размером 50 мкм, то для заметного влияния на ударную волну их концентрация должна составлять несколько килограммов на 1 м³.

Представляет интерес критериальное уравнение тушения загораний твердых горючих материалов (ТГМ), полученное И. М. Абдурагимовым [1]:

$$K_{кр} = \frac{0,06Q_{вмд} + Q_{тгм}/\tau}{\beta Y_m Q_n},$$

где $K_{кр}$ — отношение интенсивности теплоотвода к интенсивности тепловыделения очага, при котором прекращается горение (для большинства ТГМ $K_{кр} = 0,3$); $Q_{вмд}$ — интенсивность тепловыделения с единицы поверхности ТГМ (0,06 — доля теплоты пиролиза ТГМ); $Q_{тгм}$ — приведенное количество тепла, запасенное в прогретом слое ТГМ; τ — время тушения; β — коэффициент полноты сгорания; V_m — массовая скорость выгорания ТГМ; Q_n — низшая теплота сгорания ТГМ.

3. Гетерогенное ингибирование, несомненно, один из основных (и сложнейших) факторов воздействия порошка на пламя. Что касается вклада гомогенного ингибирования, то он напрямую зависит от степени испарения (разложения) частиц порошкового облака в очаге горения (взрыва). Идеальное порошковое облако удобнее рассматривать как решетку, «наброшенную» на пламя и воздействующую на него в качестве огнепреградителя. Огнепреграждение — довольно сложное явление, совмещающее частичный эффект охлаждения и частичный эффект гетерогенного ингибирования («эффект стенки») и также требующее отдельного обсуждения.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОГNETУШАЩИХ И ВЗРЫВОПОДАВЛЯЮЩИХ ПОРОШКОВ

Огнетушашие порошки предназначены для тушения пожаров классов А, В, С, Д, Е (табл. 2). Если порошок тушит пожары всех классов или хотя бы А, В, С, такой порошок считается универсальным. Часто выпускаются порошки только для классов В, С или только для Д—их обычно называют спецпорошками.

По области применения порошки можно разделить на две неодинаковые группы. Подавляющее большинство огнетушаших порошков используется для снаряжения герметичных корпусов порошковой пожарной техники — ручных и передвижных огнетушителей, автомобилей, стационарных установок. Средний размер частиц таких порошков — 40—80 мкм. Значительно меньшая их часть предназначена для дистанционного объемного тушения пожаров [70], когда порошок подается к очагу энергией воздушного потока (реже инертного), создаваемого мощным вентилятором, а горение происходит в замкнутом протяженном объеме (горная выработка, галерея метро, кабельный канал, насосная станция и т. д.). Средний размер частиц таких порошков 1—10 мкм (их называют тонкодисперсными).

Взрывоподавляющие порошки предназначены для предотвращения и локализации (или подавления) взрывов горючих газов и пыли на промышленных объектах. Основная область применения этих порошков — снаряжение систем автоматической взрывозащиты (АВЗ) [2]. Однако в угольных шахтах у таких порошков есть еще несколько специфических областей применения, связанных с опасностью взрыва при ведении в шахте взрывных работ [5, 82]: обработка отложившейся угольной пыли; создание предохранительных завес; забойка шпуров и скважин. В последних двух случаях (кроме скважин) взрывоподавляющий порошок помещается в специальные полиэтиленовые ампулы.

В зарубежных патентно-информационных источниках нет каких-либо сведений о серийном производстве специальных взрывоподавляющих порошков; свои системы АВЗ они снаряжают серийными огнетушашими порошками общего наз-

Таблица 2. Классификация огнетушаших порошков по назначению

863656

Класс пожара	Вид горючего материала	Необходимые физико-химические свойства порошка	Распространенные компоненты
А	Углеродсодержащие (дерево, уголь, резинотехнические изделия, пластмасса и др.)	Образование при температуре 200—250°C вязкой полимерной пленки плава	Фосфорно-аммонийные соли; натриевые соли борных кислот.
В	Горючие жидкости (бензин, спирты, лаки, растворители и др.)	Способность поверхности частицы и продуктов ее испарения (разложения) резко замедлять цепные реакции горения; способность вещества порошка быстро разлагаться при $T \geq 200^\circ\text{C}$	Фосфорно-аммонийные соли; бикарбонаты и хлориды калия (натрия)
С	Горючие газы и пары (водород, метан, пропан-бутан, пары ацетона и др.)	То же	То же
Д	Легкие металлы и их сплавы	Образование пленки плава, устойчивой при температурах 2000—3000°C	Хлорид калия (натрия); меламин; графит; криолит
Е*	Электрооборудование и кабели под напряжением до 1000—1200 В	Отсутствие электропроводности слоя порошка и порошково-воздушной струи	Из перечисленных выше — любые, кроме графита, но хорошо высушенные (до влажности не более 0.5%)

* В последних международных стандартах этот класс отсутствует.

начения [109]. Пока что нет массового серийного производства взрывоподавляющих порошков и в СССР. Сведения о производстве огнетушащих и взрывоподавляющих порошков в СССР и в европейских странах приведены в таблицах 3—5.

Кроме того, имеются авторские свидетельства и патенты на ряд огнетушащих порошковых составов, хотя и не освоенных серийно, но представляющих интерес. В частности, для повышения огнетушащей эффективности в химсостав добавляют соли органических кислот — уксуснокислый натрий [А. с. 1142128 (СССР)], трилон Б [Пат. 2118834 (Великобритания)] и другие соли [20]. В. В. Севриков и сотрудники [44] предлагают использовать в качестве огнетушащего порошка промышленные пыли крымских заводов, особенно пыль Бахчисарайского цементного завода: огнетушащая способность которой (кл. В) равна 0,7—0,8 кг/м² (т. е. как у ПСБ). Имеется тенденция наносить активные огнетушащие соли (из раствора) на пористые носители как неорганические — вермикулит, аэросил, цеолит, так и органические — пенополистирол [Пат. 4226727 (США), Пат. 77537 (ПНР)]. Наряду с эффективными порошками типа «Моннекс» (см. табл. 5) ведутся работы по получению тройных плавов типа карбамид (меламин)-фосфат-бикарбонат [Пат. 1118400 (СРР)]. Наконец, ряд авторов предлагают получать порошковый аэрозоль непосредственно в очаге горения за счет терморазложения специальных пиротехнических смесей [А. с. 192669 (СССР), 98].

Что касается добавок к порошкам для уменьшения слеживаемости и влагопоглощения, а также для увеличения виброустойчивости, то специалистам они общеизвестны: модифицированные аэросилы, амины жирных кислот, стеараты металлов, различные кремнийорганические жидкости (подробнее см. [19]), а также инертные опудривающие добавки типа флогопита, талька, шамотно-каолиновой пыли, вермикулита и др. Следует иметь в виду, что в каждом случае необходимо находить оптимальное содержание опудривающих добавок в порошке, так как недостаточная их доля приведет к ухудшению эксплуатационных свойств порошка (влагопоглощения, слеживаемости, текучести, виброустойчивости) и к сокращению гарантированного срока хранения. Их избыток в порошке приведет к ухудшению его огнетушащей эффективности (особенно по классу А, поскольку и аэросилы, и инертные добавки затрудняют образование пленки плава на тлеющей поверхности). Кроме того, излишек дорогостоящего аэроси-

ла ведет к удорожанию порошка. Избыток жидких гидрофобизирующих добавок (так называемое «перемасливание») может также привести к ухудшению текучести и огнетушащей эффективности по классам В и С — слишком плотное покрытие порошковых частиц пленкой ГКЖ (к тому же не до конца отвержденной) приводит как к усилению их когезии, так и к понижению ингибирующей эффективности их кристаллической поверхности.

Таблица 3. Сведения о серийном производстве огнетушащих порошков в СССР в 1989 г.

Марка порошка, ТУ	Классы пожаров, основное вещество (А. с.)	Назначение	Изготовитель	Объем производства т/год	Цена за 1 т, руб.	Показатели назначения и надежности
П-2АП ТУ 113-08-597—86	А, В, С, Е Аммофос (А. с. 1181672)	Для снаряжения герметичных емкостей огнетушителей, установок, автомобилей	Константиновский химзавод 342000, г. Константиновка Донецкой обл., вок, автомобиль тел. 5-33-00.	6000	560	$G=0,8$ кг/м ³ ; $\rho_n=800$ кг/м ³ ; $T_1=0,24$ кг/с; $W=0,5\%$. Фракции менее 50 мкм — 70%; срок хранения 10 лет
Пирант АН ТУ 6-18-2—88	А, В, С, Е Фосфаты аммония (А. с. 1142127).	То же	СПО «Химпром» 343204, г. Славянск Донецкой обл., тел. 3-33-49	6000	713	$G=0,8$ кг/м ³ ; $\rho_n=750$ кг/м ³ ; $T_1=0,24$ кг/с; $W=0,5\%$. Фракции менее 50 мкм 70 %; срок хранения 5 лет.
Пирант А ТУ 301-11-03—89	То же	»	ПО «Фосфорит» 188452, г. Кингисепп Ленинградской обл., тел. 9-33-16	1000	635	То же
ПСБ-3 ТУ 6-18-139—78	В, С, Е (не тушит твердые материалы: дерево, уголь, резину и др.). Бикарбонат натрия (А. с. 481290)	Для снаряжения герметичных емкостей, огнетушителей, установок, автомобилей	СПО «Химпром» 343204, г. Славянск Донецкой обл., тел. 3-33-49	3000	300	$G=0,8$ кг/м ³ ; $\rho_n=1000$ кг/м ³ . Фракции менее 125 мкм 90%; срок хранения 4 года

П-4АП
ТУ 113-08-597—86 Аммофос
(А. с. 1181672)

Для дистанционного объёмного тушения из мощных вентиляторных установок типа «Вихрь»

Константиновский химзавод 342000, г. Константиновка Донецкой обл., тел. 5-33-00

200

700

$G=0,1$ кг/м³ (объемная);
 $\rho_n=600$ кг/м³.
Фракции 5 мкм 90 %
срок хранения 10 лет.

Примечание. Принято: G — огнетушащая способность; ρ_n — насыпная плотность; T_1 — текучесть из огнетушителя; W — влажность; W_1 — влагопоглощение.

Таблица 4. Взрывоподавляющие порошковые составы

Марка порошка, ТУ; основное вещество (А. с.)	Назначение	Цена, руб./т	Показатели назначения и надежности	Сведения об объеме производства
ПВК-1, марка «А» ТУ 113-13-01-3-86 карбамид (А. с. 1167353)	Для снаряжения систем автоматической взрывозащиты (АВЗ); для обработки отложившейся угольной пыли	350	Внешний вид — тонкоизмельченный порошок. Кажущаяся плотность — 700 кг/м ³ . Взрывоподавляющая способность при развитии взрыва: метана («длина» взрыва — 25 м, скорость пламени 100 м/с) — 0,1 кг/м ³ ; отложившейся угольной пыли — 0,2 кг/кг. Грансостав — фракций менее 50 мкм — 70%. Срок сохраняемости — 4 года	Изготавливается отдельными партиями. ВНПО «Респиратор», г. Донецк, тел. 55-74-56
ПВК-1, марка «Б» ТУ 113-13-01-3-86 (А. с. 977822); карбамид (А. с. 1006777)	Для забойки шпуров и скважин	90	Внешний вид — гранулированная смесь. Кажущаяся плотность — 800 кг/м ³ . Взрывоподавляющая способность: при длине скважины 105 м и массе ВВ 210 кг (50 м) обеспечивает камуфлетное взрывание при длине забойки 44 м и массе 370 кг. Гранулы размером 0,5—5 мм	Изготавливается на шахтах по месту применения по [28]
КСВ-30 ТУ 6-18-3.087 NaHCO ₃ , NaCl (А. с. 1460331)	Для снаряжения систем АВЗ; для создания предохранительных завес	171	Внешний вид — тонкоизмельченный порошок; взрывоподавляющая способность — 0,02 кг/м ³	Готовится серийное производство на СПО «Химпром», г. Славянск, тел. 3-33-49
ЗВС-1 ТУ 6-18-2.087 NaHCO ₃ , NaCl (А. с. 1460331) <i>карбамид</i>	Для забойки шпуров и скважин		Внешний вид — гранулированная смесь	Готовится серийное производство на СПО «Химпром», г. Славянск, тел. 3-33-49
ПЗМ-3 ТУ 6-18-3.087 <i>NaCl</i>	Для забойки шпуров		Внешний вид — паста	То же

План 1990 г. по КСВ-30
и ПМЗ-3 1000 тонн

Таблица 5. Сведения о ведущих европейских фирмах, производящих огнетушащие порошки

Страна	Фирма	Наименование основного порошка; Пат.	Основные компоненты порошка	Классы пожаров	Параметры назначения и надежности
ФРГ, г. Леденбург, телекс 465020	Total (Total Walter)	Totalit-G; Пат. 1621718 (ФРГ) кл. 61 в2 (A62 d 1/00)	Фосфаты и сульфаты аммония и щелочных металлов	А, В, С, Е	$G=0,8$ кг/м ² ; $S_{ул}=0,28$ м ² /г; $\rho_n=920$ кг/м ³ (неуплотн.); $\rho_n=1300$ кг/м ³ (уплотн.); $W=0,2\%$; $T_1=0,1$ кг/с. Фракции более 40 мкм 80—90%
Франция, г. Велзи, телекс 697584-F	Секса (Сеса, дочерняя фирма концерна Pierrelite- Auby)	P-11-24	Моноаммоний-фосфат	А, В, С, Е	$G=0,1$ кг/м ² ; $\rho_n=700$ кг/м ³ (неуплотн.); $\rho_n=1000$ кг/м ³ (уплотн.); $S_{ул}=0,2$ м ² /г; $W_1=5\%$; $T_1>0,2$ кг/с. Фракции менее 200 мкм-99%
Франция, Париж, телекс 660588	Секса (Сеса SA) Биро (Biro)	Graphex-CK-23 Markalina	Графит, обогащенный H ₂ SO ₄ Бикарбонат натрия	Д В, С, Е	Расход — 20 кг на 1 м ² горящего расплава натрия $G=1$ кг/м ² ; $\rho_n=1000$ кг/м ³ (неуплотн.); $\rho_n=1100$ кг/м ³ (уплотн.). Средний гранулометр 130 мкм; течет по рукаву $\varnothing 25$ мм на 120 м.
Франция, Париж, телекс 640100-F	Рон-Пулен (Rhône- Poulenc)	Rhodiex-ABC Пат. 2313093 (Фр.) кл. A62 d1/00	Фосфаты аммония.	А, В, С	$G \approx 1$ кг/м ² ; $\rho_n=850$ кг/м ³ (неуплотн.); $\rho_n=1200$ кг/м ³ (уплотн.); $W_1=4\%$. Угол естественного откоса 30°.
Великобритания, г. Чешир, телекс 629655	Imperial Chemical Industry (ICI)	Моннекс; Пат. 1315377 (Вел.) кл. C07 g17/00	Слав карбамид с карбонатом иди бикарбонатом калия (натрия)	В, С	$G=0,4$ кг/м ²
Великобритания, г. Ливерпуль, телекс 627261	Дж. Керр (John Kerr and Co)	Сентримакс; Пат. 1410469 (Вел.) кл. A62 d1/00	Фосфаты аммония, бикарбонат калия (аммония)	А, В, С	10 кг порошка тушат очаг 55А
Бельгия, г. Брюссель, телекс (02) 11-59-40	Сольве (Solvay and Cie)	В1-ЕХ Пат. 763492 (Белг.) кл. A62 d	Фосфаты аммония, криолиты	А, В, С	Нет данных
Италия, г. Милан, телекс 36125	Сильвани (Silvani)	Производит огнетушащий порошок «Моннекс» по английской лицензии			

Примечания: 1. Обозначения те же, что и в табл. 3.
2. В табл. 5 не упомянуты фирмы «Рюль» (ФРГ, Фридрихсдорф) и «Кинд-Гравинер» (Великобритания, Норхолт) из-за отсутствия по ним достаточной информации.

ХИМИКО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ ПОРОШКА С ОЧАГОМ ГОРЕНИЯ (ВЗРЫВА)

Основные механизмы порошкового тушения пламени — гетерогенное ингибирование, охлаждение (включая огнепреграждение) и гомогенное ингибирование продуктами испарения (разложения). Три названных фактора не только взаимно дополняют друг друга, но и зависят друг от друга. Гомогенное ингибирование зависит, например, от степени прогрева порошковой частицы в облаке (струе), т. е. связано с фактором охлаждения пламени, а огнепреграждение вообще есть результат взаимоналожения «объемного» охлаждения и «эффекта стенки» (гетерогенного ингибирования). Да и само гетерогенное ингибирование, как будет показано ниже, есть сложный суммарный процесс, куда входят и охлаждение реакционной зоны, и эмиссия вещества охладителя и, наконец, собственно дезактивация АЦП, которая кстати, тоже состоит из нескольких стадий (адсорбция — рекомбинация — десорбция). Кроме того, при тушении твердой тлеющей поверхности порошки (преимущественно на фосфорно-аммонийной основе) образуют на ней вязкую полимерную пленку плава, препятствующую доступу кислорода. Рассмотрим подробнее каждый из факторов.

Охлаждающий эффект

Передача тепла от очага к порошковой частице происходит за счет теплопроводности, конвекции и радиации. Как уже упоминалось ранее, А. Н. Баратовым подсчитано [7], что на полное испарение огнетушащей дозы хлорида натрия ($0,1 \text{ кг/м}^3$) затрачивается лишь 8% количества теплоты, выделяемой при сгорании 1 м^3 стехиометрической метановоздушной смеси. По нашим подсчетам, 1 кг порошка П-2АП при полном разложении отбирает у очага 2000 кДж теплоты. Из полученных нами дериватограмм порошков П-2АП и ПВК-1 было установлено, что П-2АП существенно теряет массу, начиная со 180 до 520°C (за 32 мин 40% массы), а ПВК-1 в интервале 130 — 340°C за то же время теряет 60%

массы; теплопоглощение П-2АП составило около 1500 кДж/кг , ПВК-1 — около 1850 кДж/кг . Для сравнения: теплопоглощение жидкого азота составляет 1900 кДж/кг , твердой углекислоты — 1200 кДж/кг , а воды — 3600 кДж/кг . Исследования кинетики разложения П-2АП, проведенное П. И. Касьяновым (ВНИИГД), показало, что в интервале 100 — 500°C процесс протекает в кинетической области и лимитируется разложением расплавленного $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; константа скорости процесса $k=5,23 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $E_{\text{акт}}=12,5 \text{ кДж/моль}$. Теплоемкость и теплопроводность основных компонентов огнетушащих порошков невелики: для бикарбоната натрия $c_p=100 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$, а $\lambda_0=0,4 \text{ Дж/(см} \cdot \text{с} \cdot \text{K)}$; для хлористого калия — $51,5$ и $0,1$; для моноаммонийфосфата — 142 и $0,025$.

Однако весь вопрос в том, успевают ли частица огнетушащего (взрывоподавляющего) порошка в очаге прогреться, а тем более полностью испариться (разложиться), учитывая то, что она: а) находится внутри порошкового облака, где экранирована соседними частицами; б) находится в зоне нагрева короткое время из-за быстрой седиментации.

В работах [22, 27] проведены расчеты теплового взаимодействия частиц порошка с пламенем. В. В. Добриков и сотрудники [27] провели расчет испарения частиц огнетушащего порошка в пламени, решив систему уравнений баланса энергий для газовой и твердой фаз, баланса массы, а также баланса импульса. Показано, что частицы диаметром менее 10 мкм при скорости пламени менее $0,1 \text{ м/с}$ должны испаряться полностью, однако уже при скорости $0,3 \text{ м/с}$ испаряется лишь 20% их массы. Частицы же размерами более 30 мкм при таких и больших скоростях пламени (которые характерны для реальных пожаров) практически вообще не будут испаряться. Следует отметить, что эти расчеты выполнены при допущении, что «температурные и концентрационные поля частиц не перекурываются»; без этого допущения вероятность испарения частиц порошка оказалась бы еще ниже. Более строгий расчет для порошкового облака в пламени, проведенный Е. Губиным и сотрудниками [22], в целом дал аналогичные результаты: частицы диаметром 100 мкм нагреваются и разлагаются в пламени незначительно (независимо от химического состава), так как не успевают прогреться; частицы диаметром 10 мкм (особенно для легкоразлагающихся веществ) быстро нагреваются и разлагаются.

Разложение твердой частицы в пламени описывается уравнением типа Колмогорова — Ерофеева [77]. Например, для

огнетушащей соли — бикарбоната калия экспериментальная константа скорости разложения выражается уравнением [85]

$$k = 4,5 - 1300/R(T - 338).$$

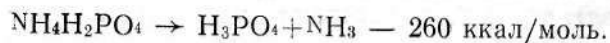
Другая огнетушащая соль — хлористый калий — испаряется (частицы диаметром 2 мкм, температура 1430°C) с экспериментально измеренной скоростью уменьшения поверхности такой частицы $6 \cdot 10^3$ мкм²/с [38]. Измерения, проведенные Д. Ф. Даценко и сотрудниками [75], показали, что скорость разложения карбамида (основы ПВК-1) и бикарбоната натрия (основы ПСБ-3) на порядок больше, чем у аммофоса (основы П-2АП) и на два порядка — чем у сульфата аммония. Именно поэтому карбамид предпочтительнее как основа взрывоподавляющего порошка (ПВК-1) — он быстрее разложится в зоне развитого взрыва и успеет отвести отсюда хотя бы часть теплоты.

Н. Р. Шевцовым [5] получена формула для расчета удельного теплопоглощения взрывоподавляющего порошка λ_n :

$$\lambda_n = 10455 / (m_n \cdot 0,75),$$

где m_n — масса распыляемого порошка, обеспечивающая охлаждение очага взрыва до 650°C.

Этот показатель, по мнению автора, коррелирует со взрывопредотвращающей эффективностью порошков D_n . Однако некоторые расчетные значения удельного теплопоглощения вызывают сомнения. Так, $\lambda_{псб-3} = 1420$ ккал/моль, а $\lambda_{п-1а}$ — лишь 930 при том, что тепла на разложение моноаммонийфосфата (основы П-1А) нужно в 1,4 раза больше, чем для разложения бикарбоната натрия (основы ПСБ-3):



Такие же вопросы возникают и по некоторым величинам D_n . Так, между D_n ПСБ-3 и D_n ПСБ-ТМ разница в 8 раз (20 и 159 г/м³), а ведь у них одинаковая химическая основа — NaHCO₃. Два порошка близкой дисперсности на основе

NaCl — ПХ-2В и ПХ-3а почему-то отличаются по D_n в 10 раз (1,9 и 19,6 г/м³).

Что касается времени пребывания порошкового облака в зоне пламени, то, по нашим оценкам [41], при запылении порошком П-4АП ($d_{ср} = 5$ мкм) лабораторной вертикальной трубы 50×500 мм с начальной массовой концентрацией 200 г/м³ (рис. 6) через 1 с последняя уменьшилась в 4 раза.

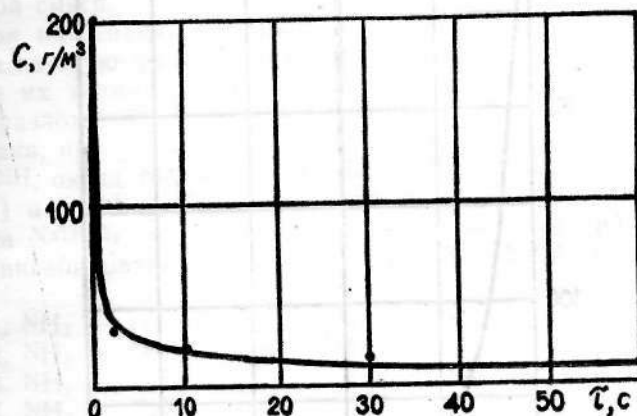


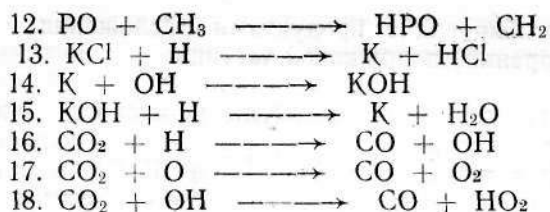
Рис. 6. Динамика оседания распыленного огнетушащего порошка П-4АП в лабораторной вертикальной трубе $\varnothing 50 \times 500$ мм

При запылении порошком П-4АП камеры объемом 100 м³ (рис. 7) с той же начальной концентрацией уменьшение ее в 4 раза произошло лишь на 40-й секунде. Концентрация порошкового аэрозоля замерялась специально сконструированными пробоотборниками [56]. Скорость оседания одиночной частицы аммофоса, рассчитанная по известной формуле Стокса, составляет: для диаметра 100 мкм — 63 см/с, для 50 мкм — 15 и для 5 мкм — 0,3. Однако оседание аэрозольного облака — более сложный процесс. Счетная концентрация частиц N в единице объема через время τ равна [76а]:

$$N_\tau = N_0 \left(1 - \frac{V \cdot \tau}{h \cdot a} \right),$$

где v — скорость оседания; h — высота объема; a — расстояние между частицами в аэрозольном облаке.

Таким образом, из вышесказанного следует, что степень прогревания и испарения частицы порошка в пламени зависит в основном от диаметра частицы и скорости пламе-



Константы скорости некоторых реакций гомогенного ингибирования приведены в табл. 6 [9, 37, 45, 96].

Таблица 6. Константы скорости некоторых реакций гомогенного ингибирования

№ по схеме	Реакция	Константа скорости
1	$\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{OH}$	$k = 10^{13,3} \exp(-4450/T) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$
2	$\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k = 10^{13,9} \exp(-4225/T) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$
3	$\text{NH}_2 + \text{O} = \text{NH} + \text{OH}$	$A^* = 14,1; v = 0,5; E = 0$
4	$\text{NH}_2 + \text{OH} = \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	$A^* = 11,7; v = 0,5; E/R = 1000$
5	$\text{KCl} + \text{H} = \text{K} + \text{HCl}$	$k = 1,75 \cdot 10^{13} \exp(-400/T) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$
6	$\text{K} + \text{OH} + \text{M} = \text{KOH} + \text{M}$	$\lg k = -26,8 - \lg T \text{ см}^6/(\text{молек.}^2 \cdot \text{с})$
7	$\text{KOH} + \text{H} = \text{K} + \text{H}_2\text{O}$	$k = 1,63 \cdot 10^{12} \exp(-1500/T) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$
8	$\text{CO}_2 + \text{H} = \text{CO} + \text{OH}$	$A = 1,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}); v = 0$ $E = 110 \text{ кДж/моль}$ $\lg k = 10$
9	$\text{PO} + \text{O} = \text{P} + \text{O}_2$	

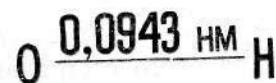
* A — в $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$

Исследования спектров излучения углеводородного пламени, ингибированного фосфорно-аммонийными солями [39], показали появление полосы 336 нм, соответствующей радикалу NH, а при тушении пламени хлористым калием — интенсивного континуума 390 нм, отнесенного авторами к реакции $\text{K} + \text{OH} \rightarrow \text{KOH}$, что подтверждает возможность протекания реакций (6б), (7а), (8б).

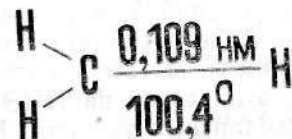
Автором совместно с М. И. Зельбертом [53] проведены качественные квантово-химические расчеты газофазных реакций ингибирования по схемам 1—8 в рамках метода INDO. Показано, что наиболее эффективно ингибируется атомарный кислород (энтальпия реакций ингибирования $\Delta H_{\text{инг}} = 16...30 \text{ эВ}$), наименее эффективно — атомарный водород ($\Delta H_{\text{инг}} = 3...8 \text{ эВ}$), гидроксил-радикал занимает промежуточное положение. Более строгий расчет реакций 5—8 про-

веден совместно с А. Ф. Дмитруком. Методом МО ССП в приближении MINDO/3 проведено сканирование поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) этих реакций. Оптимизация геометрии осуществлялась по методу Флетчера с точностью нормального градиента $1 \cdot 10^{-5}$ а.е. энергии/а.е. длины (а.е. энергии равна 27 эВ; а.е. длины равна 0,053 нм).

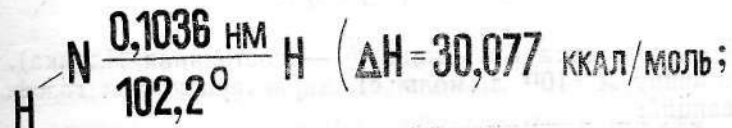
Исходные данные:



$$(\Delta H = 16,88 \text{ ккал/моль}; I = 8,09 \text{ эВ}; \mu = 1,64 \text{ Д})$$



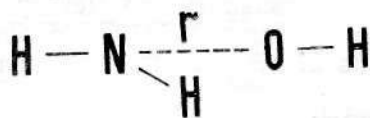
$$(\Delta H = 76,92 \text{ ккал/моль}; I = 4,22 \text{ эВ}; \mu = 1,76 \text{ Д})$$



$$I = 11,53 \text{ эВ}; \mu = 1,46 \text{ Д}$$

(ΔH — энтальпия; μ — дипольный момент; I — потенциал ионизации).

Схема сближения частиц:



Для реакций 5, 7, 8 рассчитывались ППЭ для синглетного и триплетного спинового состояния системы, для реакции 6 — дублетного состояния. Показано, что триплетное состояние является энергетически более выгодным для реализации механизма реакций с отрывом атома водорода. Синглетное состояние должно вести к механизму рекомбинации частиц, т. е. к образованию частиц присоединения (NH_3 , CH_3NH_2 , H_2O , NH_2OH). Реакции 5, 8 идут с энергетическими барьерами, а реакции — 6, 7 безбарьерно. Для переходных состояний реакций 5, 8 проверялось соответствие найденных седловых точек теореме Маррелла [105] (наличие только одной мнимой частоты, соответствующей координате реакции). Для этих точек на ППЭ получены значения ΔH и ΔS для стандартных условий. На основании этого вычислены значения энергии активации и энтропии активации ΔS^* . Энтропии активации для реакций 5, 8 оказались равными. Соответствующий пересчет на значение предэкспоненты, произведенный по формуле [93]

$$A = e^2 \left(\frac{k}{h} \right) e^{\Delta S^* / R}$$

(k — константа Больцмана, h — постоянная Планка), дает величину $A = 10^{11}$ л/(моль · с), характерную для газофазных реакций.

Физический смысл энтропии активации состоит в том, что она пропорциональна отношению W числа способов ориентации реагирующих частиц, приводящих к взаимодействию, к общему числу возможных способов их ориентации:

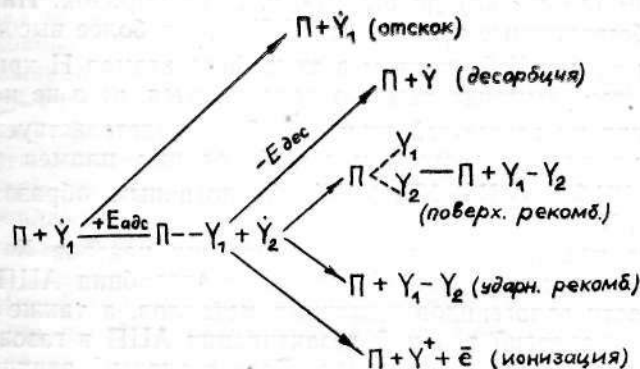
$$\Delta S^* = R \ln W,$$

т. е. предэкспонента A в значительной степени является «стерическим» множителем константы скорости реакции.

А. Н. Баратов и сотрудники [8] провели тщательное численное моделирование процессов гомогенного ингибирования горения стехиометрической метановоздушной смеси парами хлористого калия и гидроксида калия (расход 5 г/м³). Показано, что такой расход ингибитора снижает скорость пламени с 33,5 до 21—25 м/с; при этом ведущая роль принадлежит реакциям ингибирования $\text{KOH} + \text{H} \rightarrow \text{K} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{KOH} + \text{M}$. Поскольку экспериментальная скорость пламени при введении 5 г/м³ частиц KCl (диаметром 5 мкм) составляет лишь 10—12 м/с, авторы делают вывод о существенном вкладе гетерогенного ингибирования.

Гетерогенное ингибирование

В общем случае возможны несколько принципиальных вариантов взаимодействия АЦП (\dot{Y}) с кристаллической поверхностью ингибитора (П):



Количественно этот процесс характеризуют с помощью коэффициента гетерогенной рекомбинации γ , который является отношением количества эффективных столкновений \dot{Y} с П к общему числу столкновений. По [33]

$$\gamma = (2kr) / \bar{c},$$

где k — константа скорости рекомбинации радикала; $2r$ — расстояние между ингибирующими «стенками»; \bar{c} — тепловая скорость радикалов.

Измерения γ для различных солей и различных АЦП (Н, О, ОН и др.) показали [11, 24, 33, 84а], что для большинства изученных солей значения γ лежат в области: $\gamma_{\text{H}} = (10 \dots 100) \cdot 10^{-3}$; $\gamma_{\text{O}} = (1 \dots 20) \cdot 10^{-3}$; $\gamma_{\text{НО}_2} \approx 0,1 \cdot 10^{-3}$; $\gamma_{\text{ОН}_2} \approx 10^{-3}$. Недостатком этих в целом очень интересных исследований является то обстоятельство, что значения γ не дифференцированы в зависимости от типа поверхностного активного центра — нужно научиться измерять, скажем, не γ для соли NaCl, а γ отдельно для иона Na^+ и иона Cl^- в кристаллической решетке NaCl. В этой связи полезны были бы представления координационной химии о «лььюисовских» и «бренстедовских» центрах и корреляции их реакционной способности с энергиями низшей свободной и высшей заполненной молекулярных орбиталей ($E_{\text{НСМО}}$ и $E_{\text{ВЗМО}}$) [54].

Проведенные нами [34а] измерения γ_{H} и γ_{O} для солей NaCl, NH_4Cl , Na_2CO_3 показали, что сильное влияние на величину γ оказывает адсорбированная на поверхности соли вода: после вакуумной сушки образца NaCl его γ_{H} уменьшилась с $3,5 \cdot 10^{-3}$ (до сушки) до $5,7 \cdot 10^{-4}$, т. е. на порядок. Интересно, что обезвоженные кристаллы NH_4Cl имеют более высокие значения γ , чем NaCl, причем в атмосфере атомов Н кристаллы хлористого аммония заметно разрушаются, чего не наблюдается при их взаимодействии с О. Это свидетельствует о протекании при гетерогенном ингибировании пламен реакций типа $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$. Аналогичным образом ведет себя и Na_2CO_3 .

Без идентификации кристаллических центров Na^+ (K^+) и Cl^- проведен и расчет [64] энергии адсорбции АЦП на поверхности галогенидов щелочных металлов, а также сравнительных энергий реакций дезактивации АЦП в газовой фазе и на поверхности галогенида. Расчет энергий этих реакций показал, что поверхность галогенида оказывает влияние на этот процесс. Так, энтальпия реакции $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$ в газовой фазе равна 3236 кДж/моль, на поверхности NaCl — 34256, а KCl — 87519. Однако в работе [29] ионы M^+ и X^- (как в кристаллической, так и в газовой фазах) такое же влияние оказывают на реакции разветвления цепей: энтальпия реакции $\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ (—3 ккал/моль) в присутствии одновалентного иона любого заряда (K^+ , Na^+ , Cl^- и др.) изменяется до 20—21 ккал/моль¹. Кроме того, в этой работе приведены результаты обширных расчетов энергий кулоновско-

го взаимодействия в ион-молекулярных комплексах типа $\text{K}^+ \dots \text{H}$ как в газовой фазе, так и на кристаллической поверхности с идентификацией и по тилу АЦП, и по типу иона. Общий вывод: ионы и атомы, входящие в состав неорганических солей, избирательно катализируют гибель АЦП как по гомогенному, так и по гетерогенному механизму (к сожалению, эти расчеты выполнены в весьма грубом кулоновском приближении).

Попытка идентифицировать отдельные поверхностные центры дезактивации АЦП оценочными квантовохимическими расчетами сделана в работе [51]. Показано, что атомарный кислород эффективнее дезактивируется на кристаллических центрах типа Na^+ , а атомарный водород — типа Cl^- . Модельные расчеты, проведенные Г. С. Безарашвили и сотрудниками [80] в ТБГУ, показали, что при концентрации порошка в зоне горения стехиометрической метановоздушной смеси 1,5 кг/м³ происходит эффективная гибель (гетерогенная) радикалов CH_3 , О и Н, и горение прекращается даже без учета термических факторов (правда, следует отметить, что принятая концентрация порошка почему-то, по крайней мере, в 10 раз превышает огнетушащую). Однако при расчетах порошкового ингибирования бедной водородно-воздушной смеси выявилось, что оно много менее чувствительно к гетерогенной гибели АЦП и гораздо более чувствительно к термическому фактору, т. е. к охлаждению порошковым облаком. Эти данные подтверждают сделанный нами ранее вывод о том, что системы, находящиеся близко к III пределу самовоспламенения, малочувствительны к ингибиторам из-за протекания реакций типа $\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}$.

При анализе вышесказанного возникает ряд вопросов:

1. Ингибитор горения должен замедлять реакции разветвления цепей и (или) ускорять реакции рекомбинации АЦП, но не может на те и другие действовать одинаковым образом.

2. Почему при оценке воздействия порошка на пламя рассчитывается энтальпия реакций, т. е. «равновесный» параметр — ведь в пламенах протекают неравновесные процессы и оценивать нужно энергии активации и предэкспоненты.

3. Не ясен механизм катализа (или ингибирования) реакций горения ионами типа K^+ и Cl^- в газовой фазе. Он должен отличаться от воздействия этих ионов в узлах решетки, но в расчетах, имеющихся в литературе, этого не видно.

¹ Непонятно, почему в двух работах разных авторов значения энтальпий сходных реакций разнятся на порядок.

4. При расчетах процессов ингибирования необходимо соотносить скорости диффузии АЦП и время жизни ион-молекулярных комплексов типа $K^+ \cdots H$ со скоростями реакций разветвления и обрыва цепей, а также со скоростью разложения (испарения) твердого ингибитора (а не с энталпией!).

В работе [6] исследовано взаимовлияние разных гетерогенных ингибиторов при тушении пламенного горения их смесями. Установлено, что для различных комбинаций порошковых ингибиторов имеют место как взаимоусиление, так и взаимоослабление огнетушащей эффективности смеси, причем для одних — аддитивно, для других имеет место синергический эффект. Так, в смеси $KCl - (NH_4)_2SO_4$ огнетушащий эффект суммируется аддитивно, для $KCl - NaHCO_3$ наблюдается эффект синергизма, а для $KCl - NH_4H_2PO_4$ имеет место антагонизм.

Приведенные выше расчетные и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что поверхность порошкового ингибитора предположительно «работает» как: адсорбент, временно удаляющий АЦП из реакционной зоны; ингибитор реакций разветвления цепей; катализатор реакций рекомбинации АЦП. Правда, по данным [11] для того, чтобы «чистая» адсорбция АЦП порошковыми частицами без химического ингибирования по реакциям (см. схему с. 35) существенно понизила скорость пламени МВС, ее вероятность ε (в кинетической области) должна на несколько порядков превышать значения $\gamma = 10^{-2} \dots 10^{-1}$, т. е. $\varepsilon \geq 0,1$ (константа скорости гетерогенной гибели АЦП $k \geq 10^9 \text{ с}^{-1}$), а время жизни такого комплекса (порошковая частица — АЦП) должно быть хотя бы на 0,5 порядка больше времени протекания основных реакций разветвления цепи. При этом скорость пламени МВС становится ниже 0,1 м/с, т. е. процесс горения близок к затуханию.

Однако акт гетерогенного ингибирования является гораздо более сложным явлением и не сводится лишь к рекомбинации АЦП. Есть еще, по крайней мере, два важнейших физических процесса, которые сопряжены с гетерогенным ингибированием. Прежде всего, в работе В. В. Азатяна и сотр. [13а] экспериментально установлено, что при взаимодействии атомов водорода с поверхностью реактора, покрытой $NaCl$, концентрация атомов натрия в объеме реактора составила 10^{11} частиц/см³, т. е. при гетерогенной рекомбинации атомов H происходит довольно обильная эмиссия атомов натрия из поверхностных узлов кристаллической ре-

шетки $NaCl$ в газовую фазу. Поэтому кроме испарения (разложения) частиц огнетушащего порошка в пламени существует еще один важный источник поступления в газовую фазу «осколков» вещества твердого ингибитора — их эмиссия с поверхности частицы порошка. Как следует из [78], для появления физической эмиссии необходима энергия атакующей частицы (в данном случае H) около 100 эВ, что в условиях пламени вполне достижимо.

Поверхностная рекомбинация АЦП «наряду с обрывом цепей представляет собой также важный канал энергоотвода из реагирующего газа, поскольку выделяющаяся в ходе гетерогенной гибели энергия поглощается твердой частицей» [4], т. е. порошковое облако отводит тепло из важнейшей зоны пламени — реакционной! При этом, во-первых, не следует путать этот теплоотвод с охлаждением пламени вследствие обычного теплообмена, во-вторых, необходимо ясно понимать, что «при этом отводится наиболее ценный для химической реакции вид энергии — химическая энергия свободных атомов, радикалов» [4], которая и обуславливает их высокую реакционную способность и, наконец, в-третьих — поглощение частицей именно этой, «наиболее ценной» (по небольшой по величине) энергии, вследствие огромной разницы в плотностях газа и твердых частиц, несущественно повышает температуру последних.

Роль заряженных частиц

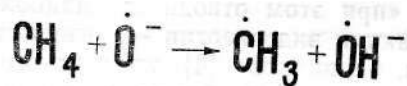
Исследованиями заряженных частиц в пламени успешно занимаются Б. С. Филалков и сотрудники [103]. Ими установлено наличие в различных зонах пламени анионов S^- , OH^- , NO_2^- , $C_2H_3^-$, катионов OH^+ , CHO^+ , O^+ , CO^+ , H_2O^+ , $C_2H_3^+$ и др.

Попытка исследования влияния ионообразования на процесс самовоспламенения газовых смесей предпринята Ю. Н. Шебеко и сотрудниками [107]. Показано, что отрицательные ионы (искусственно генерируемые) типа O_2^- , OH^- , CHO^- приводят к уменьшению периода индукции за счет понижения энергии активации реакций разветвления цепей с участием этих ионов, например:



Хорошо известно также, что важнейшую роль в реакциях горения играют радикалы (атомы) типа H, O, OH, CH₃ и др. Их зарождение, разветвление и гибель достаточно хорошо объясняются в рамках теории цепных процессов Н. Н. Семёнова. Однако остается пока неясным: как зарождаются и погибают заряженные частицы в пламени и какую роль они играют в его распространении; могут ли заряженные частицы переходить в радикальные и наоборот; могут ли существовать в пламени ион-радикальные частицы типа OH⁻ или CH₃⁺?

Предположение о существовании таких «комбинированных» частиц высказал несколько лет назад О. Ю. Охлобыстин [74]. Не исключено, что в пламени возможны газофазовые реакции типа



а гетерогенное ингибирование может протекать по схемам типа:



(электрон адсорбируется поверхностью порошковой частицы).

В частности, в [103] отмечается, что картина распределения в пламени иона NO₂⁻ напоминает картину распределения в пламени радикала NO₂. Так, может быть, это одна и та же ион-радикальная частица NO₂⁻, зафиксированная разными исследователями с помощью разных методов (масс-спектрометром и ЭПР-спектрометром)?

Эффект огнепреграждения

Если рассматривать порошковое облако как сетку, «на-

брошенную» на пламя, то пламя должно погаснуть при расстоянии между частицами порошка [79]:

$$d_{\text{кр}} = \frac{Re_{\text{кр}}}{c_{\text{г}} \lambda_{\text{г}} \rho_{\text{г}}} \cdot v,$$

где $Re_{\text{кр}}$ — критерий Пекле ($Re_{\text{кр}} = 30 \dots 100$); $c_{\text{г}}$, $\lambda_{\text{г}}$, $\rho_{\text{г}}$ — теплоемкость, теплопроводность и плотность газа; v — скорость пламени. Для 9,5%-ной МВС $d_{\text{кр}} = 3,6$ мм.

Важно обратить внимание, что в этой формуле есть только параметры газа, а параметров материала сетки (в нашем случае — частиц порошка) нет. Это объясняется как раз приведенным выше (с. 39) рассуждением о важной функции энергоотвода «стенкой» (порошком) химической энергии АЦП и малозначительным нагревом при этом самой стенки. Так, по подсчетам [79] при сгорании метановоздушной смеси с температурой пламени 1700 °С в стеклянном капилляре, его стенки нагрелись лишь на 7 градусов. Эти подсчеты показывают, что частицы порошка внутри облака вряд ли успевают полностью прогреться и испариться, находясь в факеле пламени (разве что в зоне развившегося взрыва). Интересно, что при масс-спектрометрическом исследовании гасящего действия стенки реактора на пламя обнаружено [34], что действие охлаждения сказывается на максимальном расстоянии 10⁻² м от стенки, а действие рекомбинации — лишь на 10⁻³ м, причем с ростом температуры и давления эта разница быстро увеличивается.

Таким образом, эффект огнепреграждения состоит из энергоотвода химической энергии из реакционной зоны и мгновенной (и одновременной!) по всему объему порошкового облака «тепловой» гибели АЦП. При этом свойства материала порошка особой роли не играют. Однако если поверхность частиц порошка еще и химически активна, к «тепловой» гетерогенной гибели АЦП добавляется и их химическая гетерогенная дезактивация, т. е. собственно гетерогенное ингибирование.

Изоляция твердой тлеющей поверхности

На рис. 8 приведена дериватограмма аммофоса (основа огнетушащего порошка П-2АП), которая получена на дериватографе Q-1500, Венгрия (масса навески 0,5 г, скорость

нагрева 1 град/мин) [73]. Из рис. 8 следует, что до 180 °С заметных потерь аммиака и воды не наблюдается, так как

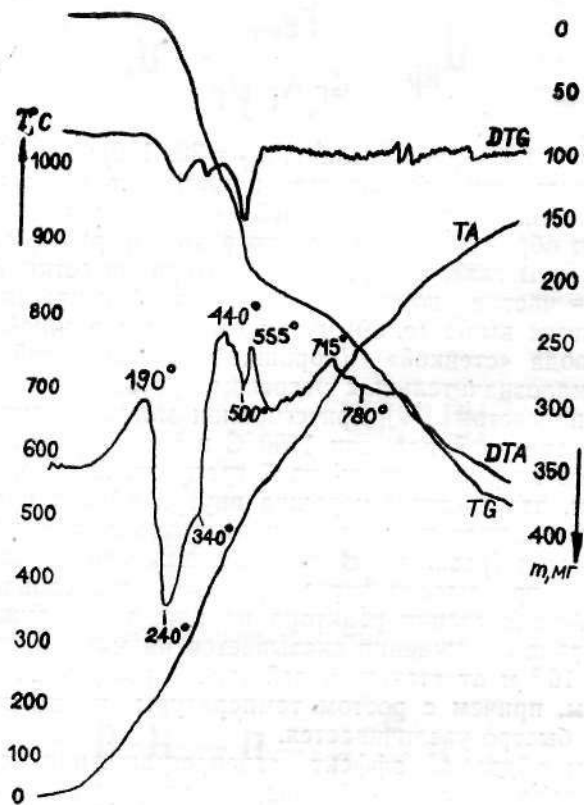
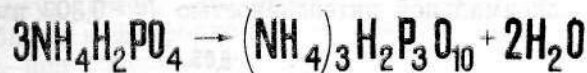


Рис. 8. Дериwаtограмма аммофоса

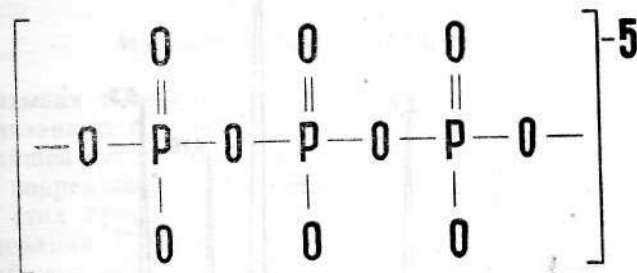
аммофос прошел предварительную сушку при 140 °С, и содержащийся в нем диаммонийфосфат практически весь перешел в моноаммонийфосфат. Экзоэффект при 190 °С относится к процессу образования пирофосфата аммония из моноаммонийфосфата:



После 200 °С в расплаве начинается полимеризация мономерных фосфатов с образованием триполифосфата аммония:



имеющего структуру [57]



С этими же процессами связан эндоэффект при 240 °С (идет дальнейшая потеря аммиака и воды). Экзоэффекты¹ при 440, 555 и 715 °С свидетельствуют о дальнейшей полимеризации низших фосфатов до соединений типа $\text{NH}_4\text{H}_6\text{P}_5\text{O}_{16}$ и т. д. Именно эти соединения и образуют на тлеющей поверхности вязкие пленки, затрудняющие доступ к ней кислорода воздуха. Общая потеря массы аммофоса составила 73%.

На рис. 9 представлены дифрактограммы аммофоса. Исходный аммофос состоит преимущественно из моноаммонийфосфата, имеющего тетрагональную решетку с параметрами $a_0 = 0,7499$ нм и $c_0 = 0,7648$ нм. В порошке также содержится небольшая доля сульфата аммония, о чем свидетельствует слабый пик на дифрактограмме 1 с углом отражения 4,68°. Это отражение соответствует межплоскостному расстоянию $d = 0,433$ нм и имеет максимальную интенсивность для данной фазы. Решетка $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — орторомбическая с параметрами $a_0 = 0,599$ нм, $b_0 = 0,1064$ нм и $c_0 = 0,780$ нм. На дифрактограмме расплава 3 нет четких пиков, что свидетельствует об отсутствии кристаллических фаз. «Галлообразный» максимум дифрактограммы в области малых углов ($\theta \sim 6,5^\circ$) возникает за счет ближнего порядка в расположении атомов аморфной фазы. Максимум интенсив-

¹ Эндоэффект при 500 °С связан, видимо, с отщеплением аммиака от сульфата аммония, входящего в состав аммофоса.

ности «галло» соответствует отражению кристаллической фазы с максимальной интенсивностью ($d = 0,303$ нм).

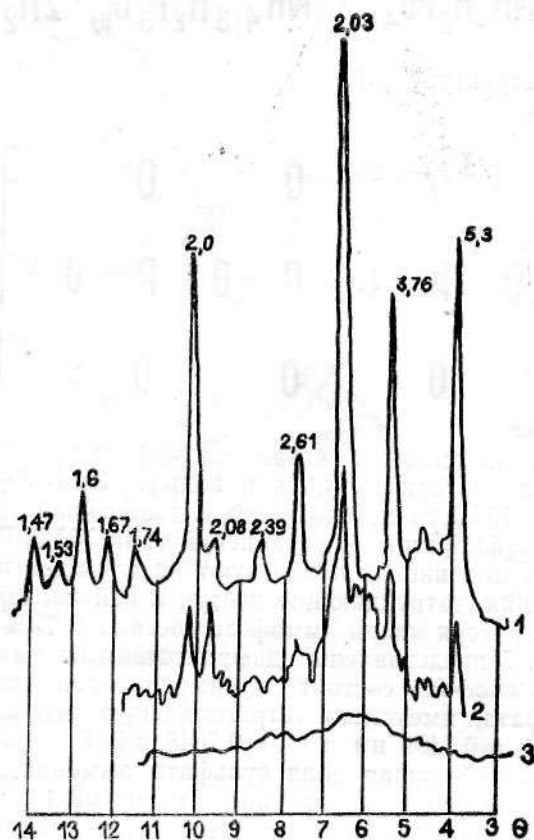


Рис. 9. Дифрактограммы аммофоса:
1 — при 20 °С; 2 — после нагревания до 180 °С; 3 — после нагревания до 600 °С.

Дифрактограмма 2 образца, выдержанного один час после плавления, наряду с размытыми, содержит четкие пики, отвечающие наиболее интенсивным отражениям исходного аммофоса. Но интенсивность их значительно ниже, что свидетельствует о еще не закончившемся процессе кристаллизации.

С введением в порошок аммофоса инертных добавок и аэросила способность порошка образовывать сплошную пленку плава (это свойство иногда называют коалесценцией)

заметно ухудшается, что ограничивает общее содержание таких добавок в фосфорно-аммонийных солях на уровне 10%. Так, при содержании в измельченном аммофосе 7,5% пирофиллита увеличение содержания в нем аэросила АМ-1-300 с 0,5 до 1,5% в 5 раз увеличивает время сплавления порошка (с 30 до 150 с).

Математическое моделирование

Учитывая сложный комплекс физико-химических процессов, связанных с тушением пламени порошковым облаком, высочайшей сложностью, а часто и невозможностью постановки корректного эксперимента, математическое моделирование этих процессов является эффективным средством их исследования. Попытки моделировать те или иные составляющие общего эффекта порошкового ингибирования осуществлены в работах [8, 22, 27, 35, 80]. Основываясь на них, можно вывести некую общую схему модели.

Первая задача — моделирование горения газовой смеси. Для этого необходимо выбрать схему окисления горючего (обычно водорода или метана) и подобрать константы скорости соответствующих стадий, а также создать алгоритм расчета энергетических характеристик пламени. В [8] приведена корректная схема окисления метана из 23 стадий, однако в принципе можно ограничиться 9—10 стадиями, которые приведены в табл. 7. Там же приведены их константы скорости.

Таблица 7. Основные стадии окисления метана

Стадия	$A, (\text{см}^3/\text{моль}) \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (n—порядок реакции)	ν	E, кДж/моль
$\text{O}_2 + \text{H} = \text{O} + \text{OH}$	$1,2 \cdot 10^{17}$	-0,9	69,1
$\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$	$1,2 \cdot 10^7$	2,1	31,9
$\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1,6 \cdot 10^9$	2,1	10,3
$\text{CH}_3 + \text{O} = \text{H}_2\text{CO} + \text{H}$	$7 \cdot 10^{13}$	0	0
$\text{H}_2\text{CO} + \text{H} = \text{HCO} + \text{H}_2$	$2,5 \cdot 10^{13}$	0	16,7
$\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	10^8	1,6	13,8
$\text{HCO} + \text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}$	$3,0 \cdot 10^{13}$	0	0
$\text{CH}_3 + \text{H} + \text{M} = \text{CH}_4 + \text{M}$	$6,0 \cdot 10^{16}$	-1,0	0
$\text{O}_2\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{M}$	$1,4 \cdot 10^{13}$	0	0
$\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$	$3 \cdot 10^{12}$	0	0

Законы сохранения энергии, массы и импульса выписаны в [22, 27, 35]. Термодинамические данные для 20 газовых

частиц, которые могут быть использованы в расчетах, приведены в табл. 8 [13 и др.]. К законам сохранения энергии и массы, из которых «вытекает» нагревание и испарение частицы порошка, необходимо добавить уравнение Колмогорова — Ерофеева (с. 28) для случая разложения порошковой частицы. Для того чтобы различать горение и взрыв, необходимо плотность газа ρ_g записывать с поправкой на параметры пламени:

$$\rho_g = \rho_0 \left(\frac{T}{T_{пл}} \right) \left(\frac{P_{пл}}{P_0} \right),$$

а также использовать в системе уравнение Навье — Стокса. Затем необходимо присовокупить к стадиям окисления горючего стадии гомогенного ингибирования с соответствующим набором параметров (это успешно проделано в работе [8]). Параметры стадий гомогенного ингибирования приведены ранее в табл. 6. И наконец — это самое сложное — необходимо записать аналитическое выражение стадии гетерогенного ингибирования.

Попытка создать полную математическую модель процесса взаимодействия порошкового облака с очагом горения (взрыва) предпринята автором совместно с М. И. Зельбертом [52]. Для этого рассмотрена решетчатая модель двухфазной системы. Принято, что твердые частицы порошка — сферические, с равными радиусами и с центрами, расположенными по узлам простой кубической решетки. Выделена элементарная ячейка, имеющая вид куба, в котором находится твердая сферическая частица; центры куба и сферы совпадают.

Для газовой фазы основная система уравнений состоит из уравнений баланса, массы, импульса и энергии. Уравнение баланса импульса — это обычное уравнение Навье — Стокса:

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + (v \nabla) v \right) = - \text{grad} P + \eta \Delta v,$$

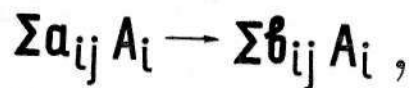
где ρ — плотность; v — скорость; P — давление; η — вязкость. Последний член значим только вблизи поверхности частицы, а в остальных случаях может быть отброшен.

Таблица 8. Теплофизические параметры исходных, промежуточных и конечных продуктов окисления метана

Химическая формула частицы	Молекулярная масса, M	Теплопроводность λ_0 , Дж/(м·с·К)	$D_0 \cdot 10^4$, м ² /с	Теплота образования ΔH , кДж/моль	Теплоемкость C_p , Дж/(кг·К)	Средний диаметр, м	Суммарный заряд Z
CH ₄	16	0,029	0,19	-75	2238	2,5	10
O ₂	32	0,024	0,18	0	919	1,9	16
OH	17	0,027	0,26	136	1529	1,6	9
O	16	0,029	0,29	250	1369	1,3	8
H	1	0,21	1,06	218	20800	0,7	1
CH ₃	15	0,029	0,28	147	1867	2,2	9
HO ₂	33	0,02	0,20	-22	1061	2,8	17
H ₂ O ₂	34	0,020	0,19	-128	1268	3,0	18
CH ₂	14	0,026	0,28	376	1429	1,9	8
H ₂ O	18	0,024	0,22	-242	1867	2,1	10
CO ₂	44	0,014	0,14	-394	843	2,0	22
H ₂ CO	30	0,021	0,13	-118	1500	3,1	16
CO	28	0,020	0,18	-110,5	1050	2,0	14
N ₂	28	0,024	0,22	0	1043	1,8	14
HCO	29	0,020	0,19	-10	1278	2,14	15
Cl	35,5	0,029	0,20	121	615	1,98	17
HCl	36,5	0,027	0,15	-331	800	3,08	18
K (пар)	39	0,024*	1,0	89	510	4,54	19
KCl (пар)	74,5	10 ⁻² *	0,5	-210	487	5,24	36
KOH (пар)	56	10 ⁻² *	0,5	-226	673	5,15	28

* Вт/(м·К) при 1773 К.

Для газовой фазы система стехиометрических уравнений химических реакций имеет вид:



где i — номер частицы; j — номер реакции; A — частица, участвующая в реакции; a_{ij} , b_{ij} — стехиометрические коэффициенты.

В уравнении баланса массы сохраняются только члены, описывающие химическое порождение вещества и диффузию

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{R_i}{\rho_g} + D_i \Delta c_i,$$

где c_i — концентрация i -го реагента; R_i — химический источник; ρ_g — плотность газовой фазы; D_i — коэффициент диффузии.

Для химических источников имеется соотношение

$$R_i = \sum k_j (-a_{ij} + b_{ij}) P c_k^{a_{ij}},$$

здесь k_j — константа скорости j -й химической реакции;

$$k_j = A_j \cdot e^{-E_j / kT},$$

где T — температура; A_j — предэкспонента; E_j — энергия активации, которая вычисляется методами квантовой химии.

Уравнение баланса энергии в газовой фазе примет вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{Q_{\text{хим}}}{c_{vг} \rho_g} - \frac{\lambda}{c_{vг} \rho_g} \Delta T_g,$$

где $Q_{\text{хим}}$ — химический источник энергии, который выражается через R_i ; $Q_{\text{хим}} = \sum h_i R_i$, h_i — энтальпия образования; $c_{vг}$ — теплоемкость; λ_g — теплопроводность; ρ_g — см. формулу (с. 46)

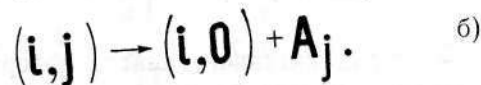
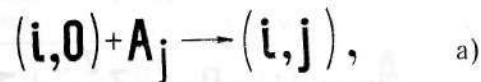
Уравнение баланса энергии в твердой частице имеет вид

$$\frac{\partial T_T}{\partial t} = - \frac{\lambda_T}{c_{vг} \rho_T} \Delta T_T,$$

где T_T — температура твердой фазы; λ_T — теплопроводность; $c_{vг}$ — теплоемкость; ρ_T — плотность.

Для формулировки граничных условий на поверхности будем считать, что поверхность покрыта «поверхностными центрами», плотность которых обозначим θ . Будем различать свободные и занятые центры. Свободные — это находящиеся на поверхности узлы кристаллической решетки, а занятые — это такие узлы, которые удерживают вблизи себя адсорбированные активные центры пламени. Считаем, что возможен лишь один слой адсорбированных частиц.

Обозначим θ_{ij} концентрацию поверхностного центра типа (i, j) . При $i=0$ — это свободный центр i -го типа, при $i>0$ — центр i -го типа с адсорбированным центром j -го типа. В результате поверхностных реакций типы центров могут изменяться. Возможны два типа поверхностных реакций



(а) — реакция захвата активного центра пламени A_j свободным поверхностным центром (i, o) , в результате которой образуется центр (i, j) ; (б) — обратная реакция освобождения поверхностного центра.

Поверхностные реакции изменяют концентрации поверхностных центров $\theta_{(i,j)}$ и концентрации активных центров пламени вблизи поверхности. Выведем закон изменения этих концентраций. Для занятых центров имеем

$$\frac{d\theta_{ij}}{dt} = \theta_{i,o} N_j A_{\text{эфф}}(ij) \gamma_{\text{захв}}(ij) - \frac{d\theta_{ij}}{dt} (t - \tau_{ij}), \quad (6)$$

где N_j — частота соударений; $A_{\text{эфф}}(ij)$ — эффективное сечение рассеяния; $\gamma_{\text{захв}}(ij)$ — вероятность реакции в результате соударения, при условии, что соударение имело место; $\tau_{(ij)}$ — время жизни адсорбированного состояния.

Из кинетической теории газов известно, что

$$N_j = N_{\text{ав}} \rho c_j RT / [\mu_j \sqrt{2\pi\mu_j RT}],$$

где $N_{\text{ав}}$ — число Авогадро; ρ — плотность; R — универсальная газовая постоянная; μ_j — молекулярная масса; T — температура.

Сечение рассеяния запишем в виде

$$A_{\text{эфф}}(ij) = a_0 / \sqrt{Z_i^{2/3} + Z_j^{2/3}},$$

где Z_i — заряд активного центра поверхности; Z_j — заряд ядра активного центра пламени.

Время жизни адсорбированного состояния определяется из выражения

$$\tau_{ij} = \tau_j \exp(E_{ij}/RT),$$

где τ_j — период нормального колебания центра поверхности; E_{ij} — энергия адсорбированного состояния.

Аналогичные рассуждения приводят нас к уравнению для свободных центров (свободный центр появляется при уничтожении любого занятого центра):

$$\frac{d\theta_{i,o}}{dt} = - \sum \frac{d\theta_{ij}}{dt}. \quad (7)$$

Для концентрации активного центра пламени вблизи поверхности частицы имеем

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial t} \right|_n = - \lambda_{\text{св}i} \sum \frac{d\theta_{ij}}{dt}, \quad (8)$$

где $\lambda_{\text{св}i}$ — длина свободного пробега.

Начальными условиями для соотношений (7) и (8) являются следующие соотношения: $\theta_{(i,j)}(0) = 0$; $\theta_{(i,o)}(0) = \theta_{(i,o)}$

Отметим, что при $t < \tau_{(i,j)}$ второй член в правой части соотношения (в) отсутствует.

Температурные граничные условия получим из закона Ньютона для теплообмена с учетом вклада излучения

$$\lambda_{\Gamma} \frac{\partial T_{\Gamma}}{\partial \tau} = \lambda_{\tau} \frac{\partial T_{\tau}}{\partial \tau} + \epsilon \sigma T_{\Gamma}^4 = \alpha (T_{\Gamma} - T_{\tau}),$$

где λ_r — теплопроводность газа; λ_t — теплопроводность твердого тела; ε — степень черноты поверхности; b — коэффициент; α — коэффициент теплоотдачи.

Таким образом, следует признать, что порошковое ингибирование пламенного горения есть сложный комплекс ряда параллельных и взаимосвязанных процессов; так, акт гетерогенного ингибирования одновременно является каналом теплоотвода энергии свободных радикалов и одновременно же он вызывает эмиссию вещества твердого ингибитора в газовую фазу, т. е. гомогенное ингибирование, и т. д. Кроме того, при соударении с атомами Н некоторые соли (карбонаты, сульфаты, фосфаты, соли аммония) подвергаются деструкции. Обсуждение «отдельных вкладов» каждого из факторов, видимо, является некорректным подходом.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВЫХ СОСТАВОВ

В сущности, от огнетушащего (взрывоподавляющего) порошка требуется всего лишь две вещи: 1) вытечь (выброситься) из емкости; 2) потушить (локализовать) очаг. И все! Что касается второго пункта, то здесь дело более или менее ясно — необходимо подобрать такой химсостав и грансостав, чтобы обеспечить максимально высокую огнетушащую способность по тому или иному классу пожара. Что же касается текучести из емкости, здесь дело сложнее. Еще перед затариванием порошок, двигаясь по технологической схеме во влажном воздухе цеха (как правило, неотапливаемого), может поглотить до 5—10% влаги, если его не защитить от влагопоглощения специальными добавками. Будучи засыпан в емкость огнетушителя, он подвергается при транспортировке потребителю длительной тряске и вибрации (а если установлен на транспорте или на оборудовании, то его «трясет» почти круглые сутки). Подвергается он, как правило, и воздействию циклической смены температур (тепло-холод). И вот после всего этого порошок должен сохранить текучесть из емкости. Решить такую комплексную задачу намного сложнее, так как нужно решать «подзадачи» влаго-, термо- и виброустойчивости порошка, его антислеживаемости и ряд других. А здесь много значит уже не только химсостав порошка, т. е. спецдобавки к основному веществу, но и технология его изготовления.

Основные физико-химические параметры огнетушащих (взрывоподавляющих) порошков, которые, на наш взгляд, необходимо рассмотреть в этой главе — это влагопоглощение (гигроскопичность), слеживаемость, грансостав (дисперсность) и удельную поверхность, качество гидрофобизации, текучесть.

Гигроскопичность (влагопоглощение) и влажность

Влагопоглощение и влажность твердого образца связаны друг с другом следующим образом: влагопоглощение (W')

есть максимально возможная влажность образца при данной относительной влажности воздуха, т. е. влагопоглощение — это свойство образца, а влажность — его состояние на данный момент.

Известно, что гигроскопические свойства кристаллического вещества определяются свойствами его насыщенного раствора, образующегося на кристаллической поверхности. Давление паров воды над насыщенным раствором (P^0) соответствует относительной влажности воздуха (φ): $\varphi = P/P^0 \cdot 100\%$ (P — текущее давление паров воды).

Огнетушащие порошки не являются чистыми веществами, а состоят из основного химического вещества (для П-2АП это моноаммонийфосфат — основной компонент аммофоса) с одной или несколькими примесями (в аммофосе основная примесь — сульфат аммония). При этом примеси, как правило, гетерогенные, т. е. не дающие с основным веществом твердого раствора.

В [97] приведен расчет влагопоглощения технического KCl, содержащего примесь $\Pi = 0,5\%$ NaCl при относительной влажности воздуха $\varphi = 80\%$. Так как при поглощении влаги на поверхности кристалла технического KCl образуется раствор, насыщенный по KCl, но не насыщенный по NaCl (т. е. по примеси), по справочным данным (например, по [65]) можно найти молярную концентрацию в нем NaCl (m_1); при данных условиях $m_1 = 2,4$ молей на 1 кг H₂O. Тогда равновесное влагопоглощение технического KCl равно

$$W' = \frac{1000}{M_{\text{NaCl}} m_1} \Pi = \frac{1000 \cdot 0,5}{58,5 \cdot 2,4} = 3,5\%$$

На рис. 10 [60] представлены кривые сорбции аммофоса и хлористого калия. Из рис. 10 следует, что чем меньше гигроскопичность соли, тем меньше ее $W'_{\text{кр}}$ и больше $\varphi_{\text{кр}}$, являющиеся координатами точки «перелома» кривой сорбции, которая соответствует изменению механизма сорбции воды данной солью.

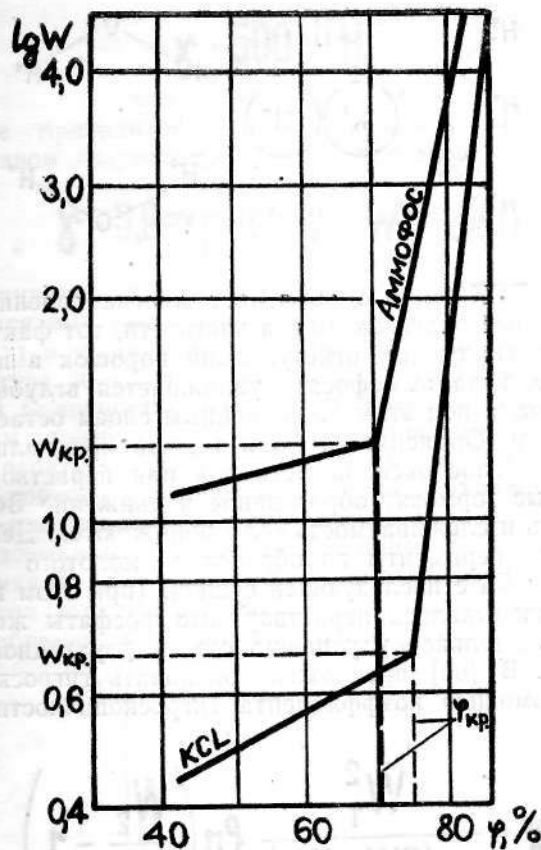
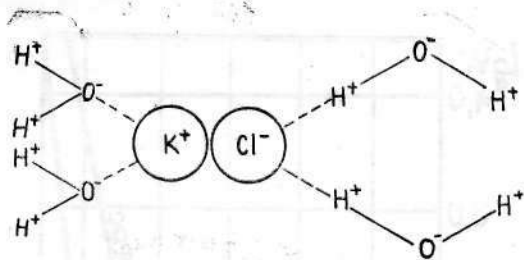


Рис. 10. Изотермы сорбции воды гранулированными удобрениями (в логарифмических координатах)

И. М. Кувшинников [60] разработал теорию водно-солевых комплексов (ВСК), в виде которых молекулы воды и продвигаются в глубь кристалла соли (а не в виде паров, как это принято считать). Если учесть полярность молекулы воды, то водно-солевой комплекс для KCl должен выглядеть так:



Теория ВСК хорошо объясняет многие явления, связанные с сорбцией влаги солями, в частности, тот факт, что слой сухой соли (например, огнетушащий порошок в поврежденном мешке, куча аммофоса) увлажняется вглубь лишь на 10% высоты, а под этим увлажненным слоем остается совершенно сухим. Объясняется это и то, что при наличии в поверхностном слое оксидов металлов или нерастворимых солей, которые тормозят образование и движение ВСК, гигроскопичность и слеживаемость соли понижаются. Действительно, наши эксперименты по обработке молотого аммофоса раствором FeCl₃ с последующей сушкой (при этом на поверхности образовывались нерастворимые фосфаты железа) показали значительное улучшение его эксплуатационных качеств [55]. В [60] предложено оценивать гигроскопичность солей с помощью коэффициента гигроскопичности γ :

$$\gamma = \frac{W_1^2}{\tau_1(2W_1 - W_2)} \ln \left(\frac{W_2}{W_1} - 1 \right),$$

где W_1 и W_2 — влажность соли после выдержки ее над раствором H₂SO₄ τ_1 и τ_2 часов ($\tau_2 = 2\tau_1$; обычно $\tau_1 = 0,5 \dots 1,5$ ч; γ измеряется в е. г.; 1 е. г. = 1 моль H₂O / (кг · ч)

Результаты измерений (для частиц 0,5—3 мкм): γ (NH₄H₂PO₄) = 2,5; γ (аммофос) = 1,2 (из апатита) и 3,5 (из Каратау); γ (NH₄)₂SO₄ = 0,25; γ (карбоаммофоска) = 6,0. Там же отмечается, что гигроскопичность фосфатов аммония резко увеличивается с ростом кислотности образцов по эмпирическому уравнению:

$$\gamma = 500 \sqrt{[H^+]},$$

а также приводится связь γ с влагопоглощением W' и грансоставом (пористостью Π , %) для аммофоса:

$$\gamma = 0,9 \exp(0,2W' + W'^{0,1} 2,8\Pi).$$

Практически гигроскопичность огнетушащих порошков измеряется при выдерживании тонкого слоя сухого образца (10—15 г) в эксикаторе при 80%-ной влажности воздуха и температуре 20—25 °С в течение 24 ч по разности двух взвешиваний (с точностью 0,001 г). Влажность измеряется общепринятым способом: взвешивание → сушка до постоянной массы (температура сушки должна быть на 20 °С ниже самого термостойкого компонента порошка) → охлаждение в эксикаторе → взвешивание. Однако оба эти метода очень длительны, трудоемки и весьма примитивны. Л. Г. Березкиной и сотрудниками [12] разработан хроматографический импульсный метод экспрессной оценки гигроскопичности минеральных удобрений на серийном отечественном хроматографе

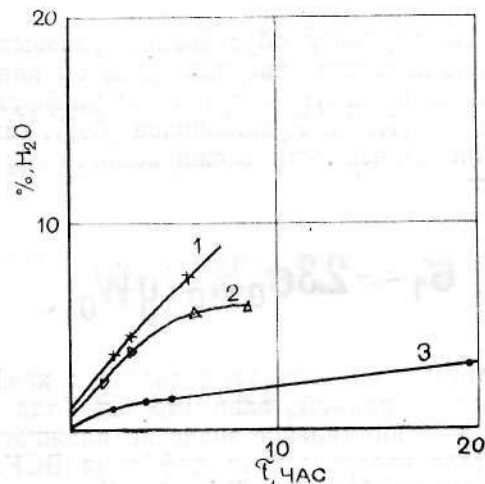


Рис. 10'. Кинетические кривые увлажнения порошков ($\varphi = 80\%$): 1 — аммофос; 2 — П-2АП; 3 — аэрозил АМ-1-300

«3700» с детектором-катарометром. Совместно с ВНИИГД этот метод приспособлен для экспресс-измерения влажности и влагопоглощения огнетушащих порошков (навеска порошка — 2 г, время анализа — 30 мин). На рис. 10' приведены полученные данным методом кинетические кривые увлажнения образцов П-2АП и его компонентов в статических условиях при выдержке в атмосфере с 80%-ной влажностью; результаты весьма наглядны и комментариев не требуют.

Слеживаемость

Под слеживаемостью обычно понимают потерю текучести гранулированного или порошкового материала, связанную с образованием контактов сцепления между гранулами или частицами порошка. Известно, что такие контакты могут быть трех видов: адгезионные, жидкофазные и фазовые. Адгезионные возникают при уплотнении сухого порошка, жидкофазные — при слипании увлажненного порошка ($W > W_{кр}$) и фазовые (наиболее прочные) — при подсыхании уплотненного увлажненного порошка: в последнем случае, собственно, и возникает явление, называемое слеживаемостью и характерное для солей с коэффициентом диффузии в растворе $D_p > 10^{-9}$ м²/с [60] (KCl, NH₄NC₃, карбамид и др.).

Имеются два варианта образования фазовых контактов: 1) путем кристаллизации твердой фазы из поверхностного раствора (общепринятый); 2) путем самодиффузии ВСК на поверхности зерен (И. М. Кувшинников [60]). Там же приведено выражение зависимости слеживаемости σ_1 от влажности продукта

$$\sigma_1 = -2,3\sigma_0 W_0 \lg W_0,$$

где σ_0 — фактор слеживаемости; связан с коэффициентом гигроскопичности γ прямой зависимостью (для порошков): $\sigma_0 = 0,05 \gamma$; W_0 — минимальное значение влажности, при котором начинается поверхностная диффузия ВСК; для многих минеральных удобрений $W_0 = 0,5...1\%$; отсюда следует, что $W_0 \lg W_0 = 0,15$. Тогда $\sigma_1 = 0,017 \gamma$.

Практически слеживаемость огнетушащих порошков может определяться тремя методами — методом раздавливания цилиндрического образца, методом иглы (пенетрации) и методом измерения напряжения сдвига.

Метод раздавливания цилиндра заключается в формировании в специальной матрице цилиндрического брикета из увлажненного (примерно до 3%) порошка (10—15 г), уплотнении его (масса груза 2 кг), высушивании его (уже вне матрицы) до постоянной массы и определении усилия раздавливания полученного «цилиндрика» на гидравлическом прессе, снабженном манометром. Слеживаемость определяется

$$\sigma = [(n - n_0) K S_0] / S_1,$$

где n_0 — «холостое» число делений манометра; n — число делений манометра в момент, предшествующий разрушению образца; K — цена деления манометра, МПа; S_0 — площадь поршня, м²; S_1 — площадь торца цилиндрического образца, м².

Метод иглы отличается тем, что сперва уплотненный, а затем увлажненный порошок (100—150 г), помещенный в тигель, высушивают, а затем определяют глубину проникновения в него свободно падающей стандартной иглы.

Наиболее распространенный метод измерения сопротивления сдвигу порошков — это метод Дженике [23], заключающийся в запрессовке сухого или влажного порошка в цилиндрическую обойму, состоящую из двух колец, лежащих друг на друге пришлифованными торцами; затем одно из колец смещается в горизонтальной плоскости относительно другого, и верхняя половина образца порошка сдвигается относительно нижней. Усилие сдвига и характеризует силу сцепления частиц порошка:

$$\sigma = \sigma_0 + k P_n,$$

где σ_0 — начальное сопротивление сдвигу; P_n — нормальное напряжение в плоскости сдвига; k — коэффициент внутреннего трения ($\lg \varphi$).

Имеется большое количество публикаций по различным усовершенствованным приборам по методу Дженике. На рис. 11 приведены результаты испытаний аммофоса и порошка П-2АП на приборе [А. С. 1160273 (СССР)], разработанном Донецким подитехническим институтом, из которых

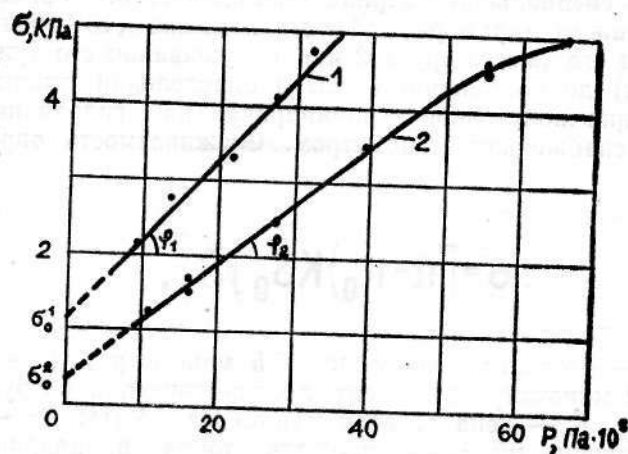


Рис. 11. Зависимость сопротивления сдвигу (σ) от усилия прессования (P) порошка: 1 — аммофос; 2 — П-2АП

следует, что для П-2АП $\sigma_0 = 0,35$ кПа, коэффициент внутреннего трения $k = \operatorname{tg} \varphi_2 = 0,89$, в то время как для аммофоса $\sigma_0 = 1,2$, а $\operatorname{tg} \varphi_1 = 1,1$.

Основными недостатками этих методик являются большая трудоемкость, длительность, низкая сходимость. Кроме того, современные огнетушащие порошки имеют малую слеживаемость, поэтому ее фиксация происходит на начальных делениях шкалы приборов, фиксирующих усилие раздвигания (или сдвига) образца, что дополнительно снижает точность измерений.

Дисперсность

Дисперсность огнетушащих и взрывоподавляющих порошков оценивается либо по фракционному (гранулометрическому) составу, либо по удельной поверхности. В свою очередь грансостав можно измерять ситовым анализом, седиментационным анализом, микроскопическим анализом; удельная поверхность измеряется методом БЭТ (на хроматографе) или методом фильтрации.

Ситовый анализ огнетушащих порошков ведется, как правило, на двух сетках: № 02 (200 мкм) — остаток на них либо отсутствует, либо составляет не более 5% и № 005 (50 мкм) — здесь остаток составляет 10—50% (т. е. значительная часть частиц порошка имеет размер менее 50 мкм). Иногда используют и промежуточное сито № 01 (100 мкм).

В СССР серийно выпускается механический прибор для ситового анализа (тип 029) заводом литейного оборудования г. Усманы Липецкой области (к сожалению, весьма примитивный). Современное аналитическое оборудование для дисперсного анализа выпускают две западно-германские фирмы — «Рёч» и «Фриш». Так как в СССР не производят сеток с размером ячеек меньше 50 мкм, требующих сложной гальванической технологии, исследование этой фракции огнетушащих порошков, составляющей от 50 до 90% их массы, можно провести микроскопическим способом при увеличении в 900—1350 раз.

Огнетушащие порошки можно смотреть в простом проходящем свете, но лучше — в поляризованном, а еще вернее — при фазовом контрасте. В качестве суспензионной среды хорошо использовать чистые (без растворителя) кремнийорганические жидкости и масла (ГКЖ, ПМС и др.), в качестве иммерсионной — кедровое масло. На рис. 12 представлены фотографии фракции менее 50 мкм порошка П-2АП (б), измельченного в шаровой мельнице (средний размер частиц всего порошка 40 мкм), и порошка П-4АП (а), измельченного в струйной мельнице (средний размер частиц 5 мкм). Цена малого деления шкалы — 5 мкм. Для определения грансостава необходимо подсчитать количество частиц фракций 0—10, 11—20, 21—30, 31—40 и 41—50 мкм минимум на 10 таких полях, какие изображены на рис. 12. Для анализа можно использовать отечественные микроскопы типа МБИ, а также «Лабовал» (ГДР).

Проведенные нами (совместно с НИУИФ) электронно-микроскопические исследования порошка П-2АП (а также отдельно аммофоса и аэросила АМ-1-300) показали (см. рис. 12, в), что частица аммофоса (на снимке хорошо видна кристаллическая структура ее поверхности) не очень равномерно покрыта частицами (точнее, их агрегатами) аэросила (в виде белых облачков), имеющих глобулярную структуру. Фотоседиментационный анализ требует сложного оборудования, серийного производства которого в СССР опять-таки нет. В Киевском филиале ВНИИПО для этих целей приспособлен прибор ФС-112, предназначенный для анализа чистоты авиатоплива: в качестве суспензионной жидкости используется

очищенный керосин. В работе [58] для аналогичного исследования измельченного аммофоса также выбран керосин.

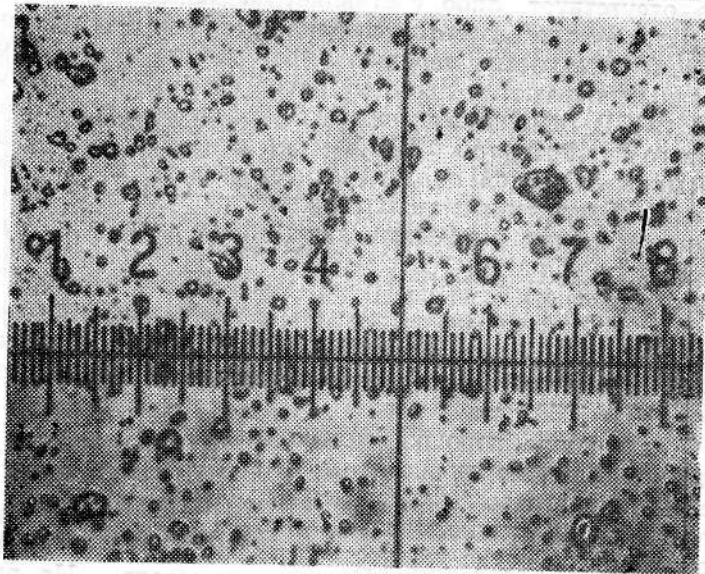
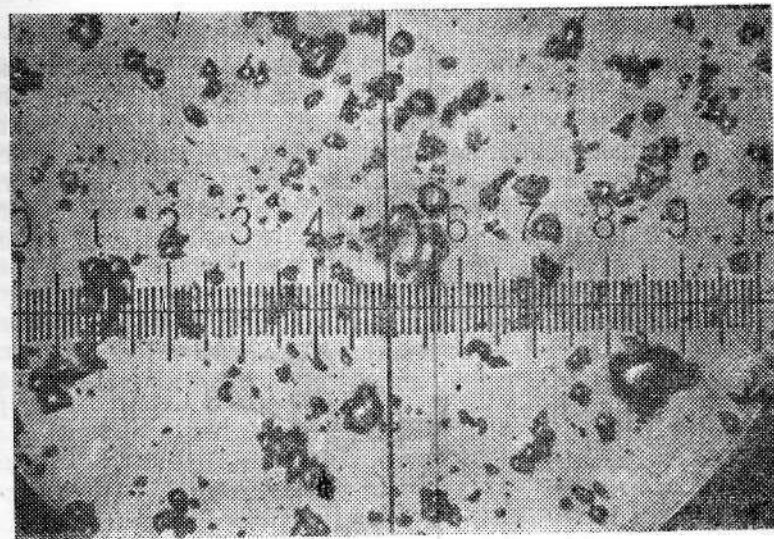
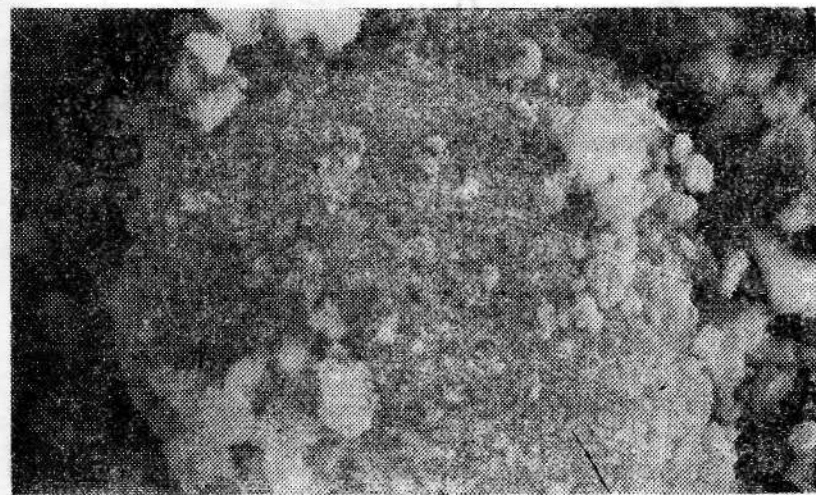


Рис. 12. Огнетушащий порошок (фракция менее 50 мкм) под микроскопом (общее увеличение для а, б — 945 раз, цена малого деления шкалы — 5 мкм):
а — измельчение в струйной мельнице П-4АП



б — измельчение в шаровой мельнице П-2АП;

В заключение хотелось бы отметить, что проблема измерения дисперсности порошков решается каждым НИИ и ведомством кустарно, поэтому отечественных серийных приборов, соответствующих мировому уровню, мы не имеем.



в — электронно-микроскопическая фотография фрагмента поверхности частицы аммофоса, покрытой агрегатами частиц аэросила АМ-1-300 (увеличение — 1800 раз)

Определение удельной поверхности методом фильтрации можно осуществить на отечественном приборе АД-5, изготовляемом опытным заводом ВНИИстройматериалов (г. Москва). Удельная поверхность порошков П-2АП и «Пирант А», определенная на нем, была около 5000 см²/г, П-4АП — более 8000 см²/г. При измерении удельной поверхности методом БЭТ на хроматографе ЛХМ-8МД удельной поверхности порошка П-4АП она оказалась вдвое выше (15 800 см²/г). Это связано с тем, что метод БЭТ фиксирует все поры поверхности, а метод фильтрации — только ее «оггибающую». Для измерения удельной поверхности порошков лучше пользоваться методом фильтрации, оставив метод БЭТ для таких супердисперсных систем, как аэросилы. При этом измерения лучше проводить на серийном приборе ГХ-1, выпускаемом московским заводом «Хроматограф» на базе отечественных хроматографов серии ЛХМ.

Текущность

Текущность грубодисперсных материалов измеряют, как правило, по массовой скорости истечения из воронок (или сосудов с отверстиями) различной конфигурации. Однако для тонкодисперсных порошков, каковыми являются огнетушащие и взрывоподавляющие составы, необходимо учитывать специфику их истечения под давлением из огнетушителя. КФ ВНИИПО предложил для этой цели использовать

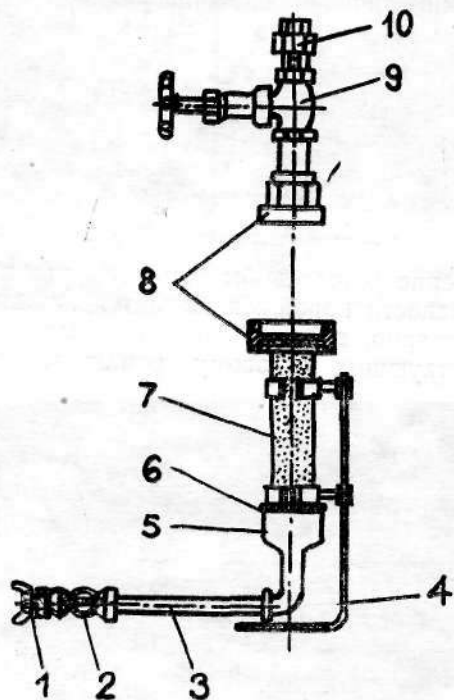


Рис. 13. Микровыбрасыватель:

1 — диафрагма; 2 — кран; 3 — трубопровод; 4 — штатив; 5 — колено; 6 — перфорированная (37 отв. $\varnothing 2$ мм) пластинка; 7 — корпус с порошком; 8 — редукционная муфта; 9 — игольчатый вентиль; 10 — накидная гайка под баллон (2 л) с азотом.

5-литровый порошковый огнетушитель ОП-5, на который после заполнения порошком в течение 5 мин воздействуют вибрацией на частоте 10 Гц. После приведения его в действие определяют массовый расход порошка (кг/с) и массу остатка. Эти показатели и эта методика наиболее объективны, однако последняя не очень удобна как в научной, так и в заводской лаборатории: сложность перезарядки огнетушителя и баллончика со сжатым газом и проблемность выпуска 4—5 кг тонкодисперсного порошка в помещении лаборатории. Кроме того, при научных исследованиях не очень удобно готовить каждый образец по 5 кг. Для лабораторных исследований можно порекомендовать микровыбрасыватель (рис. 13) и установку текущести по трубопроводу (рис. 14) [110].

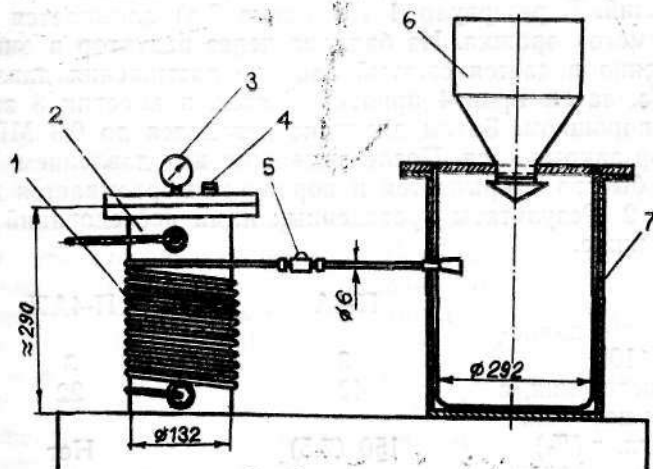


Рис. 14. Схема установки для определения текущести порошков по трубопроводам:

1 — трубопровод-змеевик; 2 — резервуар высокого давления; 3 — манометр; 4 — предохранительный клапан; 5 — кран; 6 — фильтр; 7 — резервуар для приема порошка

Корпус 7 микровыбрасывателя заполняется (на вибраторе) испытуемым порошком известной массы (примерно 50 г). К гайке 10 подсоединяется через редуктор баллон со сжатым азотом. Открытием вентиля в корпусе 7 создается давление, а затем открытием крана 2 происходит выброс порошка через пластинку 6 и диафрагму 1. Ниже приведены данные по экспериментам на микровыбрасывателе [7].

	П-1А (предшественник П-2АП)	Р-11-24 (Франция)
Избыточное давление, Па · 10 ⁵	10	10
Время выброса, с	3,2	2,8
Остаток порошка в емкости, г (%)	3,5 (7)	4,6 (9,2)
Массовая скорость истечения, г/с	14,5	16,2

Как видно, Р-11-24 обладает лучшей текучестью, чем П-1А, однако менее устойчив к вибродействию (больше остаток).

Принцип действия установки, изображенной на рис. 14, следующий. В резервуар 1 (емкостью 3 л) засыпается 2 кг испытуемого порошка. Из баллона через редуктор в емкость 1 медленно подается сжатый азот до достижения давления 0,2 МПа, затем кран 4 приоткрывается, и змеевик 3 заполняется порошком. Затем давление доводится до 0,3 МПа, и редуктор закрывается. После выдержки под давлением 120 с кран 4 быстро открывается и порошок выбрасывается в резервуар 2. Результаты проведенных нами исследований приведены ниже.

	П-1А	П-4АП
Избыточное давление, Па · 10 ⁵	3	3
Время истечения, с	40	22
Остаток порошка в емкости, г (%)	150 (7,5)	Нет
Массовая скорость истечения, г/с	46,5	91
Наличие пульсаций	Есть	Нет

Строго говоря, эти две лабораторные установки исследуют не столько текучесть, сколько псевдооживление порошков. В работе [89] при исследовании псевдооживления огнетушащего порошка П-2АП (масса 1 кг, толщина слоя 0,14 м) получена скорость псевдооживления 10^{-2} м/с (отношение объемного расхода воздуха — $7,83 \cdot 10^{-4}$ м³/с к площади сечения порошкового слоя); затраты энергии на псевдооживление — 0,32 Вт.

Качество гидрофобизации

Для придания огнетушащим и взрывоподавляющим порошкам гидрофобных свойств поверхность частиц покрывается, как указано в гл. 1, либо аэросилом, модифицированным диметилдихлорсиланом: АМ-1-300 и АМ-1-175 (опудривание в смесителе), либо различными кремнийорганическими жидкостями — ГКЖ-10, ГКЖ-94 и др. (обработка в смесителе с последующей сушкой или добавление непосредственно в раствор огнетушащих солей перед распылительной сушилкой). Механизм действия гидрофобизаторов состоит, по видимому, в том, что они, образуя на защищаемой поверхности «сетчатую» защитную пленку, блокируют активные поверхностные центры, затрудняя тем самым, во-первых, сорбцию паров воды и, во-вторых, контакты между частицами, ведущие к слеживаемости. А. А. Пашенко [18] делит кремнийорганические гидрофобизаторы на три группы: 1) негидролизующиеся соединения (полиорганилгидросилоксаны); 2) водорастворимые соединения (алкилсиликонаты щелочных металлов); 3) гидролизующиеся соединения (тетраалкоксиланы, органилхлорсиланы, органилацилоксиланы).

Косвенной оценкой качества гидрофобизации порошка является уменьшение его влагопоглощения и слеживаемости. В случае опудривания порошка модифицированным аэросилом можно использовать весовой метод его количественного определения (ТУ 113-08-597—86); при этом, однако, следует иметь в виду трудности его отделения от остальных компонентов порошка, а также длительность анализа.

Эффективным (но опять-таки косвенным) методом оценки качества гидрофобизации является измерение изменения электропроводности от времени растворения гранул минеральных удобрений [76]. Во ВНИИГД эта методика усовершенствована (П. И. Касьяновым) и приспособлена под огнетушащие порошки. Для этого в электролитическую ячейку со 125 мл бидистиллята, стоящую на включенной магнитной мешалке и являющуюся плечом мостика Уитстона, высыпает 0,1 г порошка и через каждые 30 с фиксируют сопротивление получаемого раствора. На рис. 15 приведены некоторые результаты измерений, из которых видно, что при растворении чистого аммофоса электропроводность раствора существенно выше и растет намного быстрее, чем в случае П-2АП (смесь аммофоса, аэросила АМ-1-300 и шамотно-каолиновой пыли).

ИнФОРУ АН УССР совместно с ВНИИГД разработал методику количественного определения АМ-1-300 в огнетуша-

щем порошке на основе ИК-спектроскопии. На рис. 16, а приведены спектры аэросила, модифицированного диметилдихлорсиланом АМ-1-300 (а) и аммофоса (б). Наиболее характерные полосы поглощения АМ-1-300 — это сильные полосы валентных колебаний фрагмента Si—O—Si (1090 см⁻¹) и Si—O (800 см⁻¹), а также более слабая полоса валентных колебаний связи C—H (2970 см⁻¹). Однако в П-2АП полоса C—H экранирована мощным поглощением иона NH₄⁺ аммофоса, а полоса Si—O—Si — поглощением связи P—O

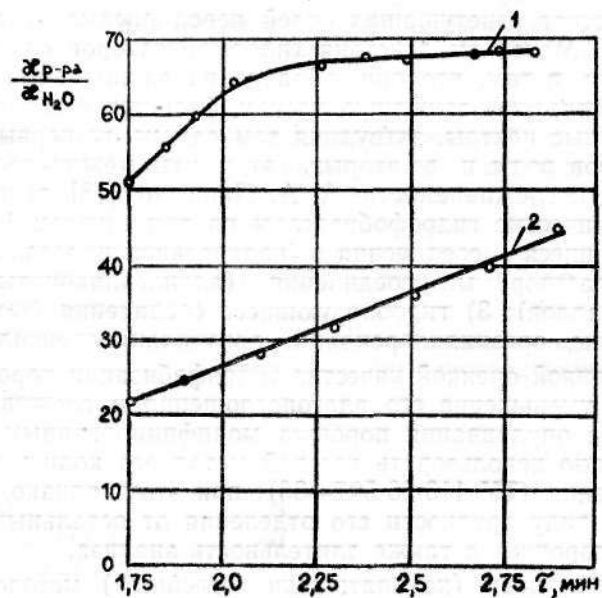


Рис. 15. Динамика изменения электропроводности ячейки при растворении порошков во времени ($\lg \tau$, с):
1 — аммофос; 2 — П-2АП

(1080 см⁻¹); лишь для полосы Si—O (800 см⁻¹) в спектре аммофоса (и, следовательно, П-2АП) имеется окно. В результате исследований с применением техники нарушенного полного внутреннего отражения удалось построить калибровочный график интенсивности полосы Si—O для смесей аммофос — АМ-1-300 (массовая доля последнего 0,5—5%, использован спектрометр «Перкин-Элмер 180»).

В ИК спектре порошков типа «Моннекс» в области 800 см⁻¹ также имеется окно (рис. 16, б), что позволяет расширить применение этой методики,

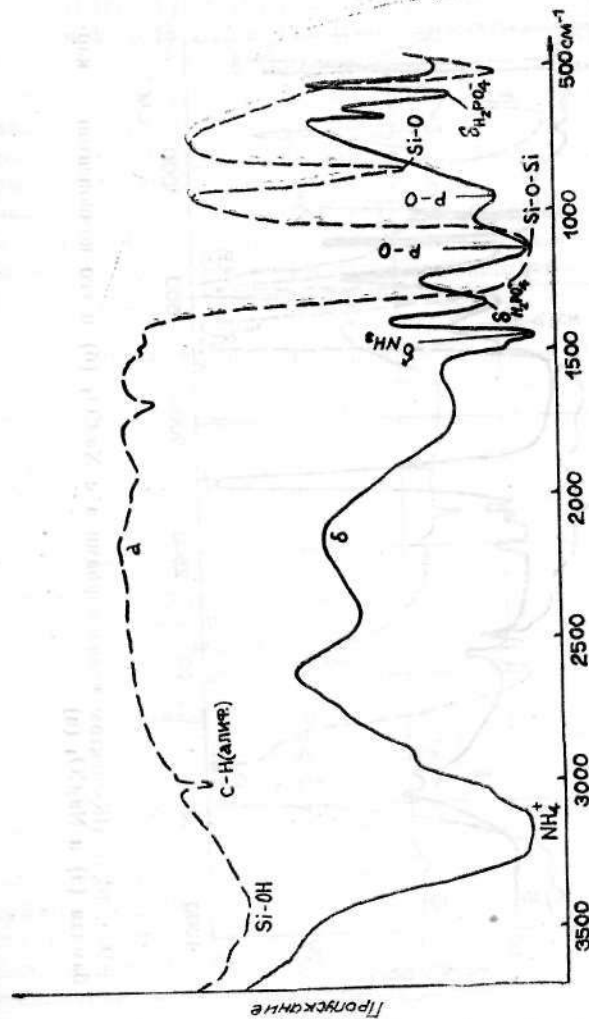


Рис. 16, а. ИК-спектры модифицированного аэросила АМ-1-300 (а) и аммофоса (б)

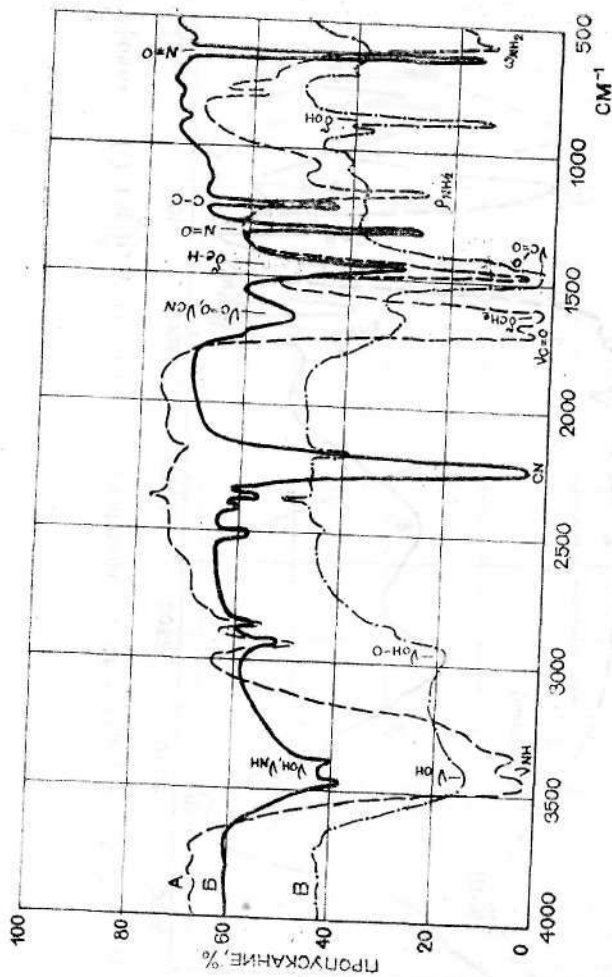


Рис. 16, б. ИК-спектры плава карбамда с Na_2CO_3 (б) и его компонентов — кар- бамда (а) и Na_2CO_3 (в)

ОГNETУШАЩАЯ И ВЗРЫВОПОДАВЛЯЮЩАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОРОШКОВЫХ СОСТАВОВ

Как видно из табл. 3, огнетушащая способность порошков задается в $\text{кг}/\text{м}^2$, а объемная — в $\text{кг}/\text{м}^3$; в последней выражается и взрывоподавляющая способность порошков. Выше (см. табл. 3—5) приведены огнетушащие и взрывоподавляющие способности некоторых отечественных и зарубежных порошков. Огнетушащая способность в них приведена, к сожалению, по результатам тушения из разных огнетушителей и для разных очагов. В табл. 9 приведены рекомендуемые

Таблица 9. Модельные очаги для испытаний 10-литровых порошковых огнетушителей

Тип модельного очага	Горючее вещество	Характеристика очага
27А	Деревянные рейки сечением 40x40 мм, влажностью 9—13% (хвойных пород)	Длина 2,7 м; число вертикальных слоев — 27
183В	Бензин А-76	Объем горючего — 183 л; диаметр очага — 2,7 м; высота стенок — 0,2 м; площадь зеркала — 5,75 м^2
144С	Газ природный	Массовый расход газа — 2,38 $\text{кг}/\text{с}$; диаметр сопла — 97,5 мм

очаги для 10-литровых порошковых огнетушителей. При тушении очага 183В порошком П-2АП из ОПШ-10 получен расход 1,3 $\text{кг}/\text{м}^2$ для бензина, а 233В — 1 $\text{кг}/\text{м}^2$ для керосина. Для оценки огнетушащей способности более качественный показатель — огнетушащая интенсивность, измеряемая в $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, т. е. это огнетушащая способность, отнесенная ко времени тушения стандартного очага. На рис. 17 приведен этот параметр для огнетушащего порошка К-30, полученный при тушении очагов авиатоплива площадью 20—100 м^2 [71]. Действительно, огнетушащая интенсивность подтверждает тот

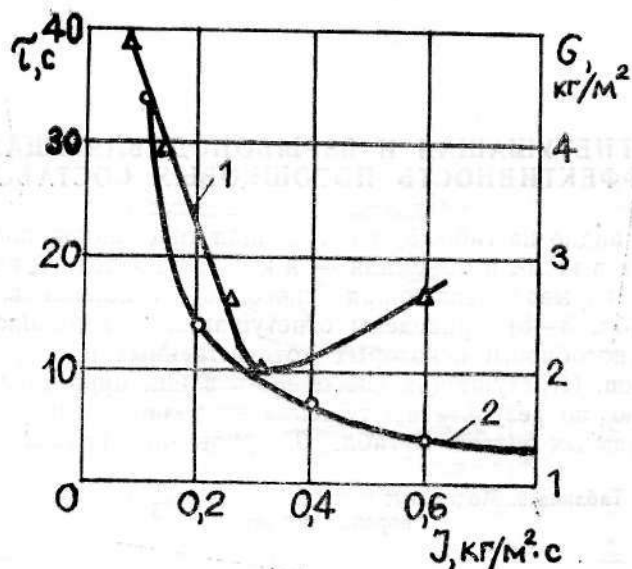


Рис. 17. Зависимость времени тушения τ (1) и огнетушащей способности G (2) порошка К-30 от интенсивности его подачи в очаг

факт, что при тушении (взрывоподавлении) очага мало просто обеспечить тушащую концентрацию, скажем, $0,1 \text{ кг/м}^3$ — нужно, чтобы в каждом кубометре очага **одновременно** были эти $0,1 \text{ кг}$ порошка! Из рис. 17 видно, что при определенной (оптимальной) интенсивности расход порошка на тушение минимален. В КФ ВНИИПО исследована [108] зависимость огнетушащей интенсивности порошка I от плотности теплового потока очага q (кВт/м^2) и показано, что величина $\varepsilon = I/q$ ($\text{кг}/(\text{кВт} \cdot \text{c})$) для данного порошка постоянна и не зависит ни от типа огнетушителя, ни от типа горючего, ни от размера очага класса В (для «Пиранта» $\varepsilon \approx 1$). Этот очень полезный вывод дает возможность ориентировочно рассчитать массу порошка, необходимую для тушения любого реального очага ЛВЖ.

КФ ВНИИПО проделана большая работа по созданию ГОСТ 26952—86, где разработаны стандартные натурные очаги классов А, В, С и стандартные условия их тушения из 5-литрового порошкового огнетушителя. Однако при разработке новых порошковых составов на стадии НИР предпочтительны лабораторные установки. Во ВНИИГД используются для этой цели 2 лабораторные универсальные установки: поверх-

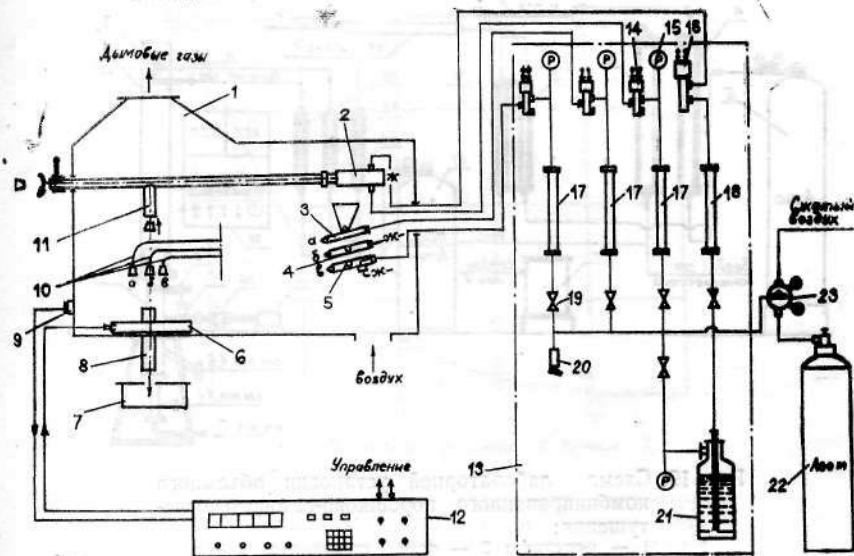


Рис. 18. Схема лабораторной установки комбинированного порошково-газопенного тушения:

1 — камера; 2 — пеногенератор; 3 — порошковая угловая форсунка с бункером для порошка для тушения очагов класса В; 4 — форсунка азотная для очагов класса В; 5 — форсунка хладоновая для очагов класса В; 6 — противень (очаг) с электроподжигом; 7 — емкость для стоков; 8 — слив; 9 — фотодиод; 10 — вертикальные форсунки для очагов класса А (см. поз. 3—5); 11 — форсунка пенная для любых очагов; 12 — блок электронный управляющий с цифровой индикацией; 13 — шкаф приборный; 14 — электроклапаны воздушные; 15 — манометры; 16 — электроклапан жидкостный; 17 — реометры воздушные; 18 — реометр жидкостный; 19 — вентили; 20 — предохранительный клапан; 21 — емкость с хладоном; 22 — баллон с азотом; 23 — редуктор

ностного тушения пожаров классов А, В (рис. 18, разработка Э. И. Давыдова, И. Н. Красновского, М. Е. Краснянского) и объемного тушения (рис. 19, разработка С. С. Штукара, М. Е. Краснянского). Они позволяют осуществлять как чисто порошковое тушение, так и комбинированное: порошок + азот, порошок + хладон, порошок + азот + хладон, а также все эти варианты в комбинации с пеной. Кривая тушения бензина порошком П-2АП на этой установке (в координатах $G — I$) аналогична кривой на рис. 17 для порошка К-30.

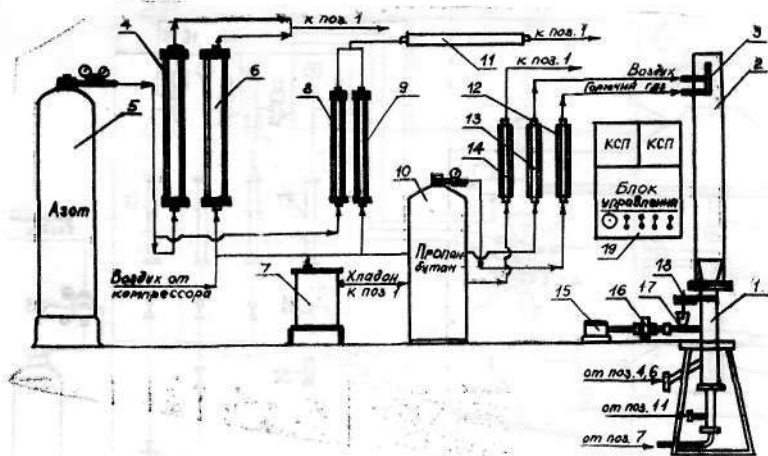


Рис. 19. Схема лабораторной установки объемного комбинированного порошково-газового огне-тушения:

1 — форсунка; 2 — труба стеклянная; 3 — газовая горелка; 4, 8 — расходомеры азота; 5 — баллон с азотом; 6, 9, 13 — расходомеры воздуха; 7 — емкость с жидким хладоном; 10 — баллон с пропан-бутаном; 11 — нагреватель; 12 — расходомер горючего газа; 14 — расходомер хладоном; 15 — счетчик оборотов; 16 — электродвигатель; 17 — шнек; 18 — бункер для порошка с ворошителем; 19 — блок управления

На рис. 20 и 21 представлены результаты [49] комбинированного тушения на установке по рис. 19 очагов классов С и А. Тушение проводилось тройной смесью: порошок П-4АП + азот + хладон 114В2. При этом исследования велись при минимальной фиксированной подаче хладоном в поток, обеспечивающей его объемную долю 0,40—0,45%. Как видно из рис. 20, уже при добавлении в поток объемной доли азота лишь 5%¹ тушение наступает при объемной концентрации порошка 0,04 кг/м³, а при добавке азота 10% для тушения нужно всего лишь 0,015 кг/м³ порошка, т. е. в 6 раз меньше, чем для «чистого» порошка. При этом и концентрация хладоном в газозвушной смеси в 5 раз ниже, чем при тушении этого очага одним хладоном. Таким образом, при тушении очага класса С тройной смесью проявляется неаддитивное сложение огнетушащих эффектов индивидуальных компонентов (синергизм).

¹ 5% — это объемная доля добавляемого в воздушный поток «чистого» азота, без учета имеющегося в потоке азота воздуха.

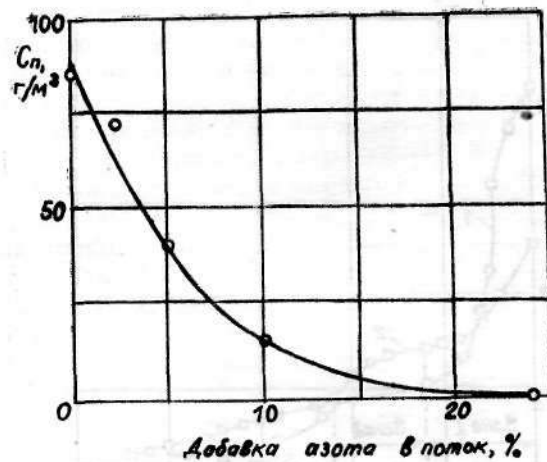


Рис. 20. Зависимость огнетушащей концентрации порошка П-4АП от добавки азота в поток (объемная доля хладоном 114В2 — 0,4—0,45%).

Полученные результаты находятся, на наш взгляд, в согласии с ранее полученными во ВНИИПО экспериментальными данными [68] по тушению поверхностного бензинового очага комбинированными составами: порошок ПСБ-3+азот (а) и ПСБ-3+азот+хладон 114В2 (б). При этом в обоих вариантах минимальные расходы составов почти одинаковы (0,76 и 0,72 кг/м²), однако оптимальная интенсивность подачи состава (б) в 2,4 раза ниже, чем состава (а). Кроме того, расход «чистого» порошка ПСБ-3 на тушение бензинового очага в 2 раза выше, чем комбинированного состава. Как видим, при объемном тушении на лабораторных установках эффект синергизма заметно выше, чем при поверхностном, что, по-видимому, связано с почти 100%-ным взаимодействием массы огнетушащих веществ с очагом при объемном тушении, в то время как при поверхностном тушении даже малых очагов имеются потери.

На рис. 21 представлены кривые тушения угольного очага¹ тройной смесью азот+хладон+порошок, полученные при двух разных методиках тушения. Кривая 2 получена следующим образом: разогретый до 650 °С угольный очаг тушился 3 мин (зона I) газовой смесью

¹ 150 г кусочков угля (10—30 мм) с выходом летучих 15%, подвешенных в сетчатом стаканчике вместо поз. 3 (рис. 19).

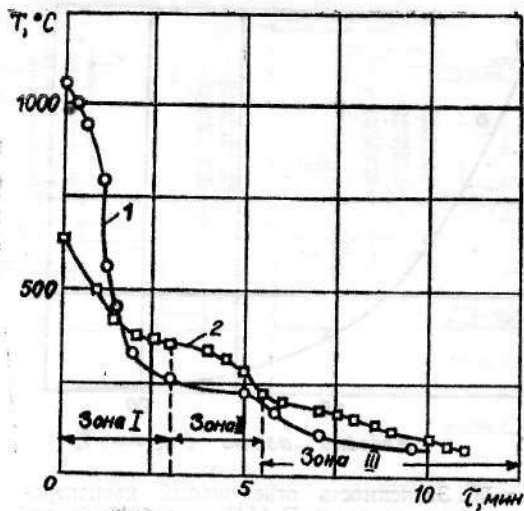


Рис. 21. Тушение угля комбинированным составом (азот — 10% + хладон 114В2 — 2,8% + порошок П-4АП — 0,08 кг/м³):
1 — тушение одновременно тремя компонентами; 2 — тушение с добавкой порошка П-4АП после трехминутного тушения смесью азота и хладона (без П-4АП)

азот—хладон (10% N₂ + 2,8% хладона), при этом температура очага понизилась до 200 °С. Затем в огнетушащий газовый поток дополнительно подавался и огнетушащий порошок с концентрацией 0,1 кг/м³ в течение 2,5 мин (зона II), после чего было достигнуто полное тушение очага хотя температура его заметно не понизилась. Действительно, после прекращения подачи (на 5,5 мин) всех огнетушащих веществ температура очага продолжала снижаться (зона III) и к 10-й минуте упала ниже 100 °С. Кривая 1 получена иначе: на угольный очаг, разогретый до 1050 °С, сразу подавалась тройная огнетушащая смесь: 10% азота (добавка в поток), 2,8% хладона, 0,08 кг/м³ порошка П-4АП в течение 5,5 мин (зоны I и II). При этом уже за первые 3 мин активное горение очага было подавлено (температура упала до 250 °С) и далее шло дотушивание тлеющих углей и охлаждение очага. Эти эксперименты показали высокую огнетушащую эффективность тройных смесей азот-хладон-порошок.

Для исследования дистанционного порошкового тушения [26] в экспериментальной штольне ВНИИГД (сечение 3 м²) было закреплено 110 м деревянной крепи, через каждые 10 м

установлены термопары и аппаратура для отбора проб воздуха. Порошок в вентиляционную струю подавался с помощью высоконапорного вентилятора ВЦ-7, обеспечивающего напор до 1000 мм вод. ст., расход порошка — 3,5 кг/с. Агрегат ВЦ-7 был совмещен с пеногенераторной установкой в единый порошково-пенный комплекс (ППК). Скорость воздушного потока составляла около 3 м/с. Предварительно были проведены «холодные» опыты по изучению движения аэрозоля тонкодисперсного порошка по штольне при подаче его комплексом (ППК).

Результаты представлены на рис. 22. Из рис. 22 видно, что чем меньше средний размер частиц, тем эффективнее их транспортировка спутным потоком: для более крупного порошка П-2АП (средний размер частиц 40 мкм) на 150-м метре произошло понижение концентрации с 220 до 17 г/м³, т. е. в 13 раз (кривая 2), а для П-4АП (средний размер частиц 5 мкм) — лишь в 3 раза (со 160 до 48 г/м³) — кривая 1. Характерно, что на отметке 150 м концентрация аэрозоля П-4АП почти в 3 раза выше, чем для П-2АП. Интересно, что цифра 48 г/м³ согласуется с экспериментальной кривой на рис. 7, где эта концентрация достигалась через 45 с, что соответствует пути 3 м/с · 48 с = 144 м. Анализ granulометрического состава порошка, выпавшего в расставленные по длине штольни специальные поддоны, показал, что на отметке 90 м для выпавшего порошка П-4АП $d_{cp} = 3,37$ мкм, но и для выпавшего П-2АП $d_{cp} = 4,52$ мкм, т. е. d_{cp} на отметке 90 м сос-

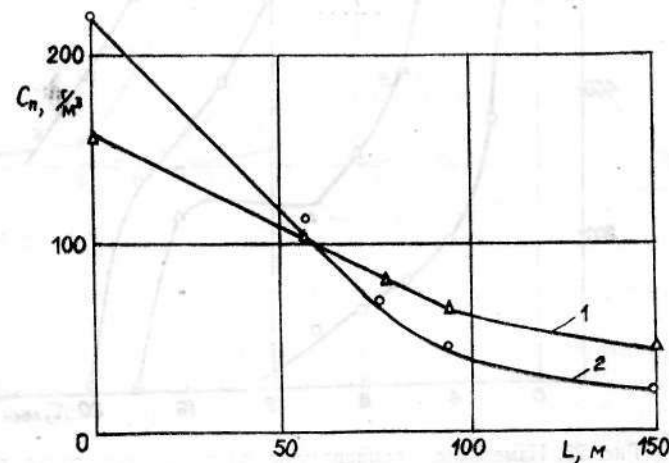


Рис. 22. Зависимость концентрации частиц ($C_{п}$, г/м³) огнетушащего порошка в спутном потоке от расстояния L от сопла установки:
1 — П-4АП; 2 — П-2АП

тавляет для обоих порошков 3—5 мкм, хотя средний размер «исходных» П-4АП и П-2АП составляет 5 и 40 мкм соответственно. Это говорит о том, что к сотому метру пути в воздушном потоке может «долететь» лишь наиболее «легкая» фракция (менее 5 мкм); из нее и должны полностью состоять порошки, предназначенные для дистанционного объемного тушения.

После 80 мин свободного горения закрепленного участка было произведено тушение порошком П-4АП, а затем дотушивание пеной с использованием установки ППК на базе вентилятора ВЦ-7. Результаты представлены на рис. 23. К

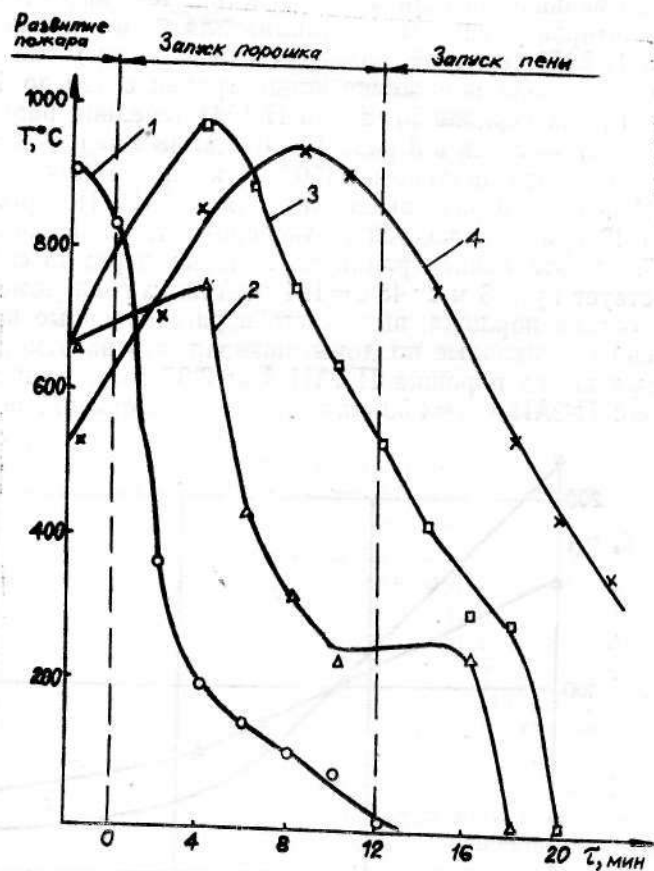


Рис. 23. Изменение температуры очага по его длине во времени при комбинированном порошково-пенном тушении деревянной крепи (протяженностью 110 м) в экспериментальной штольне ВНИИГД: 1 — отметка 30 м; 2 — отметка 50 м; 3 — отметка 70 м; 4 — отметка 100 м

моменту запуска порошка температура на отметке 30 м (кривая 1) составляла около 850 °С; через 4 мин обработки порошком она упала до 200 °С. Однако на отметках 50, 70 и 100 м (кривые 2—4) температура продолжала расти, несмотря на тушение порошком. Это говорит о том, что порошковый аэрозоль не «накрывает» сразу весь очаг, а как бы пробивается через пламя, осуществляя локальное, поэтапное тушение по длине штольни. К 10-й мин работы ППК на порошке температура на отметке 50 м упала до 250 °С, на 70-м — лишь до 650 °С, а на 100-м температура продолжала расти и достигла максимума — 930 °С. После 12-й мин была введена в работу пенная установка. За 15 мин ее работы температура была снижена до комнатной на всех отметках, кроме 100 м

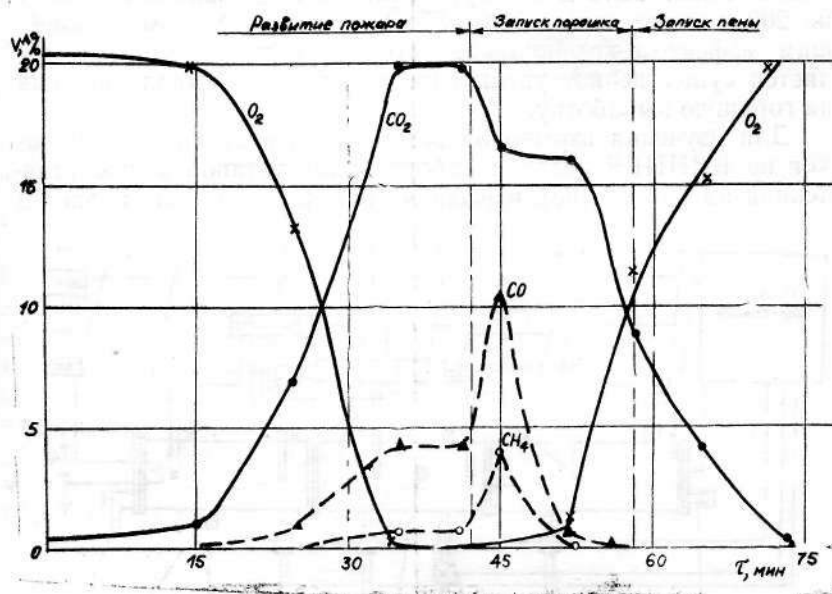


Рис. 24. Динамика изменения состава пожарных газов при тушении деревянной крепи

куда пена подошла лишь на 20-й мин. Общий расход порошка составил 2200 кг.

Результаты анализов пожарных газов (рис. 24) находятся в хорошем согласии с результатами тушения. В первые минуты запуска порошка объемная доля кислорода в пожарных газах близка к нулю, CO_2 — 20%, оксида углерода и метана около 4 и 1% соответственно. После 13 мин работы ППК на порошке объемная доля кислорода выросла с 0 до 10%, а CO_2 упала с 20 до 10%. Через 5—6 мин работы ППК

на пене доля CO и CH_4 снизилась почти до нуля. После 15 мин работы пенной установки доля кислорода выросла до нормы, CO_2 — упала до нуля.

Интересно отметить, что один из эффективных способов увеличения дальности дистанционного порошкового тушения — это как раз использование комбинированных порошково-газовых смесей. Действительно, если мы вернемся к рис. 22, то увидим, что при начальной концентрации порошка 220 г/м^3 , на 150-м метре она падает до 48 г/м^3 (при объемной огнетушащей концентрации 100 г/м^3), т. е. в 2 раза ниже огнетушащей. Однако при тушении порошком в комбинации с азотом и хладоном (см. рис. 20) огнетушащей является концентрация порошка лишь $0,015 \text{ кг/м}^3$, а такая его концентрация может быть достигнута (для частиц размером 5 мкм) на 200-м метре горячей выработки. Таким образом, важнейшим эффектом комбинированного порошкового тушения является существенное увеличение длины воздействия порошка на горящую выработку.

Для изучения взрывоподавляющей эффективности порошков во ВНИИГД создана лабораторная установка, представленная на рис. 25 [83], взрывная камера которой является

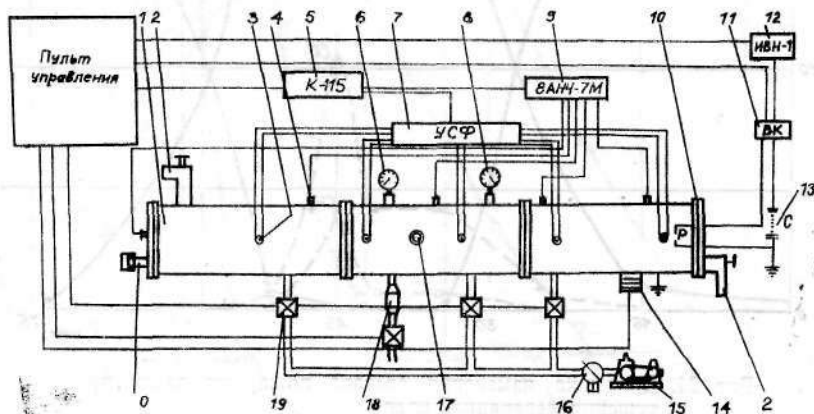


Рис. 25. Схема лабораторной установки для исследования взрывоподавляющей эффективности порошковых составов («ударная труба» постоянного объема): 1 — взрывная камера; 2 — вентиль для отбора проб газа; 3 — фотодиод; 4 — датчик давления; 5 — осциллограф; 6 — вакуумметр; 7 — усилитель сигнала фотодиода; 8 — манометр; 9 — тензометрический усилитель; 10 — электроподжит; 11 — высоковольтный конденсатор; 12 — источник высокого напряжения; 13 — высоковольтный конденсатор; 14 — вакуум-контакт; 15 — форвакуумный насос; 16 — трехходовой кран; 17 — автоматический порошковый пробоотборник; 18 — камера газовой смеси; 19 — пробковый кран; 20 — распылитель порошка

стальной трубой $\varnothing 100 \times 1500 \text{ мм}$, оснащенной системами регистрации давления и скорости пламени, а также распыления порошка и измерения концентрации его частиц. На рис. 26 приведена динамика процесса подавления начальной стадии (предотвращения) взрыва метановоздушной смеси порошком

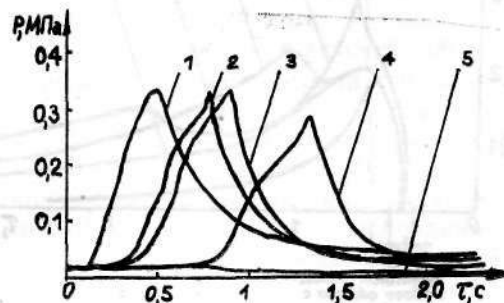


Рис. 26. Динамика подавления начальной стадии взрыва МВС порошком ПВК-1 в лабораторной ударной трубе: 1 — чистая МВС; 2 — концентрация ПВК-1 в МВС — $2,9 \text{ г/м}^3$; 3 — то же, $5,6 \text{ г/м}^3$; 4 — то же, $8,5 \text{ г/м}^3$; 5 — то же, $10,1 \text{ г/м}^3$ (взрыв подавлен)

ПВК-1 в зависимости от концентрации порошкового аэрозоля [46]. Как следует из приведенных данных, при концентрации 10 г/м^3 взрыв подавляется (кривая 5). При меньших концентрациях: $2,9$; $5,6$; $8,6 \text{ г/м}^3$ — кривые 2, 3 и 4 соответственно — взрыв «проходит», при этом максимальное давление взрыва мало отличается от давления взрыва незаингибированной МВС (кривая 1). Отсюда следует, что необходимо надежное обеспечение взрывоподавляющей концентрации распыленного порошка, в противном случае взрыв МВС подавлен не будет, т. е. процесс порошкового взрывоподавления имеет «пороговый» характер. Однако наличие в газовой среде даже небольших долей порошкового ингибитора существенно влияет на другой важный параметр — время задержки взрыва (время индукции). На рис. 26 это видно по удлинению левой пологой части кривых 1—4: если задержка взрыва чистой МВС составляет лишь 100 мс , то при наличии 5 г/м^3 распыленного порошка ПВК-1 этот параметр возрастает в 3 раза, а при $8,6 \text{ г/м}^3$ — в 7 раз. Отсюда видно, что система автоматической взрывозащиты должна иметь инерционность менее 100 мс .

В случае подавления развившегося взрыва МВС (рис. 27) влияние распыленного навстречу взрыву порошкового инги-

битора (встреча горячей МВС и порошкового облака происходит на отметке 0,75 м) сказывается более отчетливо. Так,

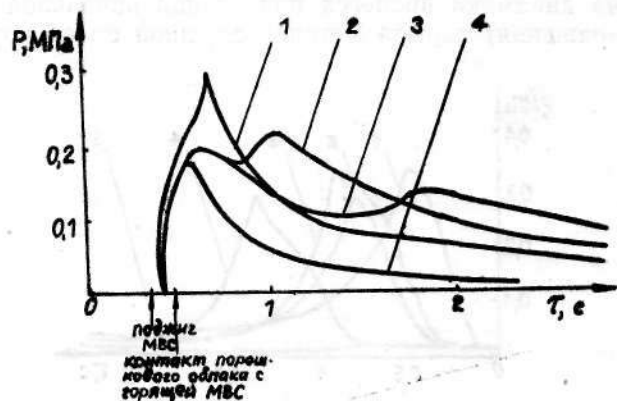


Рис. 27. Динамика подавления развившегося взрыва МВС порошком ПВК-1 в лабораторной ударной трубе:

1 — чистая МВС; 2 — концентрация ПВК-1 в МВС — 290 г/м³; 3 — то же, 330 г/м³; 4 — то же, 420 г/м³ (взрыв подавлен).

для МВС максимальное давление взрыва составляет 0,29 МПа (кривая 1). При распылении 290 г/м³ порошка (эта концентрация значительно ниже взрывоподавляющей) P_{\max} составляет лишь 0,2 МПа (кривая 2). Затем после некоторого снижения (ниже 0,2 МПа) давление взрыва вновь начинает возрастать, и на кривой 2 появляется второй максимум (0,22 МПа), что связано с вторичным поджиганием фронтом пламени невыгоревшей части МВС (через 460 мс после первичного поджига). При концентрации порошкового аэрозоля 330 г/м³ картина аналогичная (кривая 3): $P_{\max(1)}=0,19$ МПа, $P_{\max(2)}=0,13$ МПа (причем вторичное поджигание произошло лишь через 1100 мс, когда основная масса распыленного порошка уже осела). Наконец при концентрации порошкового аэрозоля 420 г/м³ происходит подавление взрыва (кривая 4) — давление взрыва после распыления порошка резко идет на убыль. Следует обратить внимание, что для гашения начальной стадии взрыва расход порошкового ингибитора в 40 раз меньше, чем для подавления развившегося взрыва. Эти данные близки к результатам Шоля [109], где при скорости пламени 70 м/с расход порошка («Трополяр») соста-

вил 6,5 кг/м², а при 2000 м/с — 210 кг/м², т. е. в 30 раз больше.

Мамаевым и сотр. [76а] получено, что при длине защищаемого от взрыва участка горной выработки, равной 3 м (сечение 8 м²), концентрация ингибитора (NaHCO₃) равна 5,74 кг/м³, для чего его начальный расход должен составлять 46 кг/м погонной длины; при этом взрывозащитное облако сохраняется с вероятностью 0,5 в течение 100 с.

Одним из перспективных способов применения порошка ПВК-1 для предотвращения взрывов угольной пыли при ведении горноспасательных (и взрывных) работ может явиться профилактическая противовзрывная обработка им горной выработки, например, из установок типа «Вихрь» или ППК на базе мощного вентилятора. Для обоснования этого тезиса были проведены полигонные исследования [46] в ударной трубе диаметром 1,45 м. В торце трубы помещался источник воспламенения — 10 м детонирующего шнура. Труба на протяжении 15 м обрабатывалась угольной пылью (20 кг), а поверх — порошком ПВК-1 (10 кг), т. е. из расчета 0,2 кг ПВК-1 на 1 кг угольной пыли. На отметке 12 м устанавливалась легко разрушаемая диафрагма, и полученный объем (20 м³) заполнялся метаном до объемной доли его в воздухе 10%. Контроль процесса взрыва осуществлялся датчиками давления (ДД) и пламени (ДП), установленными на расстоянии 20 м от источника воспламенения.

Типичная осциллограмма этих процессов приведена на рис. 28. При взрыве чистой МВС давление взрыва составляло 0,4 МПа, а ДП зафиксировал наличие пламени (кривые а, б). При взрыве метана и угольной пыли (кривые в, г) давление взрыва возросло уже до 0,6 МПа (за счет участия угольной пыли). При этом ДП зафиксировал почти непрерывные вспышки на протяжении до 1 с (кривая в), что говорит об опасности наличия в выработке незаингибированной угольной пыли. После обработки угольной пыли порошком ПВК-1 из расчета 0,2 кг на 1 кг пыли имела место лишь вспышка МВС от источника воспламенения (кривая д) при давлении взрыва лишь 0,12 МПа (кривая е); далее на осциллограмме наблюдались практически прямые линии, что означает подавление дальнейшего развития взрыва МВС и полное неучастие в нем угольной пыли. Таким образом, полигонные испытания взрывоподавляющего порошка ПВК-1 при предотвращении взрыва отложившейся угольной пыли путем ее обработки порошком показали его высокую эффективность.

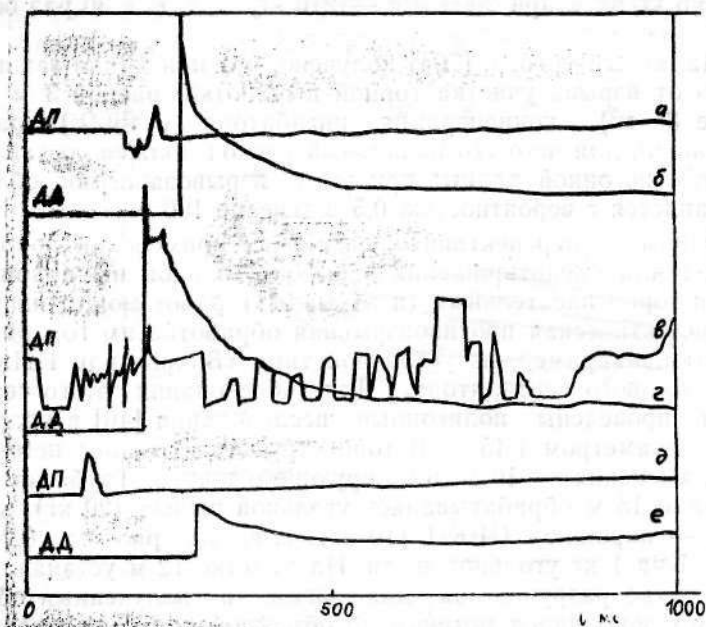


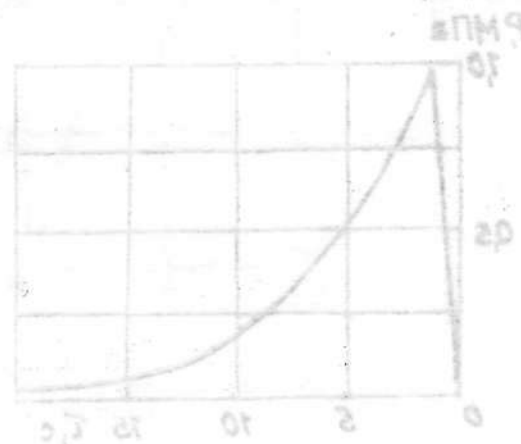
Рис. 28. Осциллограмма взрывов МВС и угольной пыли в полигонной ударной трубе:
 а, б — чистая МВС; в, г — МВС и угольная пыль (1 кг/м²); д, е — МВС, угольная пыль (1 кг/м²) и ПВК-1 (0,2 кг/м²)

В работе [15] также исследовано влияние добавок ряда тонкоизмельченных солей на взрываемость угольной пыли и показано, что взрывопредотвращающие концентрации составили (массовая доля, %): $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — 16,7; NaHCO_3 — 32; KCl — 35,2.

С целью реализации возможности использования порошкового состава ПВК-1 для забойки скважин ВНИИГД совместно с Макнии была создана его грубодисперсная («непылящая») модификация [А. с. 977822 и 1006777 (СССР)], и в 1984 г. на шахте им. газеты «Социалистический Донбасс» ПО Донецкуголь проведены работы по взрывной обработке выбросоопасного пласта в лавы № 10 с использованием в качестве забойки этой модификации ПВК-1 (марка «Б» по ТУ 113-13-01-3—86). Получено, что при относительной длине забойки не менее 0,66 (т. е. 0,66 длины заряда ВВ) обеспечивается камуфлетное взрывание (т. е. забойка при взрыве

ВВ из скважины не выбивается, прочно ее запирая). Вот примеры параметров скважины, забойки и заряда ВВ: скважина — $\varnothing 105\text{мм} \times 98\text{ м}$; заряд ВВ — $\varnothing 60\text{мм} \times 52\text{ м}$ (156 кг); забойка — 40 м (330 кг), относительная длина — 0,77 [47].

Таким образом, порошковые составы являются высокоэффективным, мобильным и технологичным средством как пожаротушения, так и взрывоподавления.



ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОДАЧИ ПОРОШКОВ В ОЧАГ ПОЖАРА ИЛИ ВЗРЫВА

Можно выделить два основных способа подачи порошков в очаг пожара или взрыва — пневматический и взрывной. Пневматический способ можно реализовать несколькими путями: а) наличием в емкости с порошком баллончика со сжатым газом; б) наличием в емкости с порошком пиротехнического газогенерирующего заряда; в) закачиванием газа непосредственно в емкость с порошком. Типичная кривая срабатывания порошкового огнетушителя приведена на рис. 29. Дистанционное объемное тушение порошком в горных выработках, галереях метро, кабельных каналах и т. д. осуществляется подачей тонкодисперсного порошка в спутный воздушный поток установкой типа «Вихрь» на базе мощного вентилятора (ВЦ-5 и др.) — на расстояние до 150 м. Кроме того, порошок может подаваться вентилятором по гибким вентиляционным рукавам ($\varnothing 600$ мм) на расстоянии до 500 м.

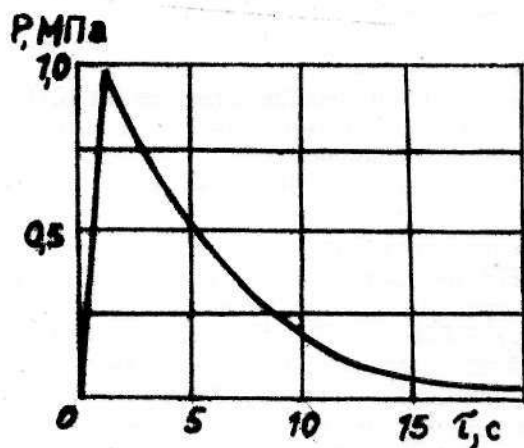


Рис. 29. Изменение давления в порошковом 10-литровом огнетушителе после его срабатывания

Взрывной способ реализуется путем помещения перед или прямо в массу порошка заряда взрывчатого вещества с инициатором (детонатором). Масса и конфигурация ВВ подбираются экспериментально. Взрывной способ имеет ряд преимуществ по сравнению с пневматическим. В частности, при взрывном распылении имеет место: а) мгновенное срабатывание, малая инерционность, малое время формирования порошкового облака; б) дополнительное измельчение порошка энергией взрыва; в) активация порошка за счет появления свежееобразованной поверхности. Однако ВВ требуют специальных (и весьма дорогостоящих) условий для хранения и учета, да и применение их имеет много ограничений. На рис. 30 приведены результаты взрывного распыления хлористого калия зарядом ВВ, проведенного сотрудниками Макнии и ВНИИГД. Распылялся гранулированный

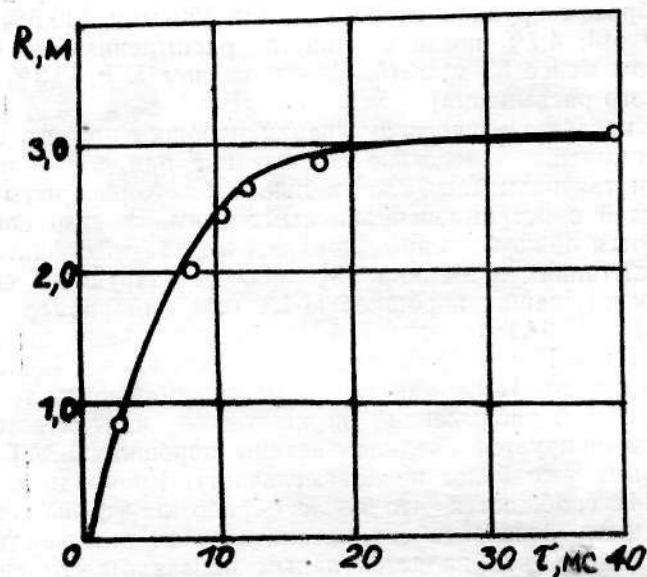


Рис. 30. Динамика увеличения радиуса (R) облака хлористого калия при распылении его зарядом ВВ. Во времени (τ , мс)

хлористый калий (3,4 кг), помещенный вместе с зарядом (0,2 кг угленита) в тонкую полиэтиленовую оболочку. Из рис. 30 видно, что формирование порошкового облака завершается примерно к 20-й мс (от момента инициирования ВВ)

и далее его радиус практически не увеличивается. Аналогичные кривые получены на полигоне ВНИИГД для порошка ПВК-1, а также в работе [40] для порошка ПСБ-2. Ниже приведены результаты исследования влияния взрывного распыления на дисперсность хлористого калия.

Фракция, мкм	Массовая концентрация фракции, %	
	до распыления	после распыления
Более 1000	11,7	1,0
1000 — 400	37,8	3,7
400 — 200	21,1	8,5
200 — 100	15,8	20,3
100 — 63	6,7	14,2
Менее 63	5,9	52,3

Данные подтверждают, что при взрывном способе распыления хлористого калия происходит его измельчение, главным образом крупной фракции выше 400 мкм (49,5% в исходном КСl; 4,7% после взрывного распыления) до частиц размером менее 63 мкм (5,9% в исходном КСl; 52,3% после взрывного распыления).

Что касается вопроса активации порошка при его взрывном распылении вследствие образования при доизмельчении взрывом так называемых ювенильных (свежераскрытых) поверхностей с нескомпенсированными химическими связями, то имеются лишь косвенные доказательства этого факта. Так, при испытаниях в Макнии [5] флегматизирующей способности огнетушащих порошков П-1А (средний размер частиц 90 мкм) и П-3АТ (аналог П-4АП, 10 мкм) получены значения 0,14 и 0,16 кг/м³. Большую эффективность значительно более крупного П-1А как раз и можно объяснить тем, что при взрывном распылении он не только измельчается, но еще и активируется (мелкие частицы порошка П-3АТ энергия взрыва уже более не доизмельчает). Кроме того, в работе [14] сообщается, что после обработки взрывом тонкодисперсного флюорита его каталитическая активность возрастает вдвое, что является явным признаком его «взрывной» активации.

Существует еще и комбинированный вариант подачи порошка — пневмоимпульсный, когда используется энергия сжатого в баллоне газа, однако мгновенное отпирание баллона производится микрочарядом ВВ. В этом случае время выброса составляет примерно 0,8—1 с (этот вариант использован в подавителях ВVS (ФРГ) [102]).

Различные порошковые огнетушители с баллончиком сжатого газа — ОП-2В (2,2 л), ОПШ-10 (10 л), ОПШ-100

(100 л) и УПШ-1000 (1000 л), а также установки «Вихрь» для дистанционного тушения выпускают заводы ВНПО «Респиратор». Кроме того, ряд заводов Минстройдормаша, Мингазпрома и других ведомств выпускают порошковые огнетушители вместимостью 2, 5, 10 л, установки и автомобили, разработанные КФ ВНИИПО и другими НИИ и КБ. Что касается импульсных огнетушителей и взрывоподавителей, то массовое серийное производство их в СССР пока не налажено; в ФРГ серийно выпускаются различные модификации взрывоподавляющего комплекса ВVS [102, 109]. Ряд огнетушащих устройств импульсного действия предложен И. М. Абдугагимовым [1], В. В. Севриковым [86], В. Д. Захматовым [30, 31]. Изображенный на рис. 31 восьмиствольный им-

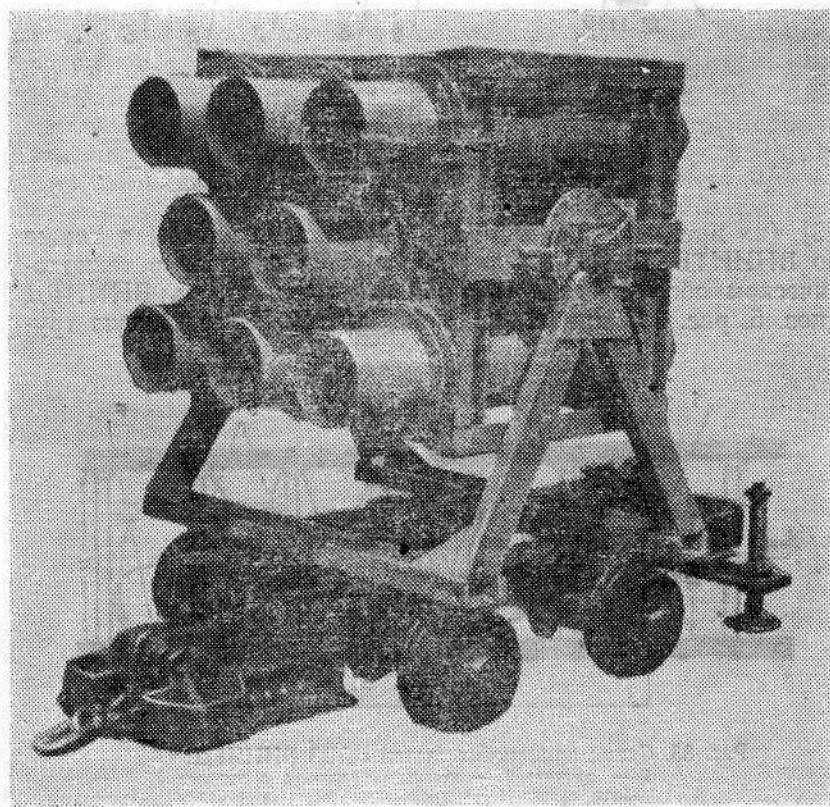


Рис. 31. Восьмиствольная импульсная порошковая установка

пульсный пламеподавитель (разработка В. Д. Захматова, техническая документация выполнена А. А. Красильниковым, изготовлен во ВНИИГД) выбрасывает $25 \times 8 = 200$ кг порошка в течение 2—4 с на расстояние до 50—70 м. Импульсные взрывоподавляющие системы (рис. 32) [42] разработаны в Макнии [А. с. 1101557 (СССР)] и ВНИИГД (рис. 33)

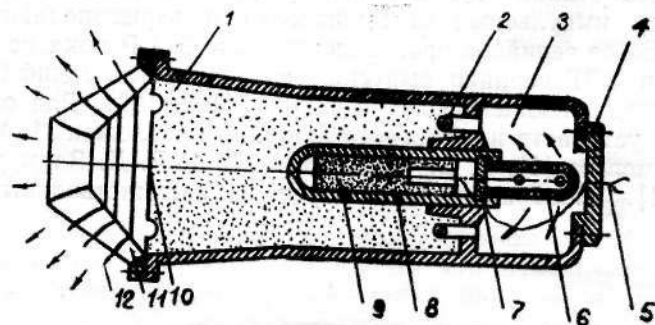


Рис. 32. Взрывоподавитель Макнии:

- 1 — стальной отсек с порошковым ингибитором;
- 2 — сопло; 3 — успокоительная камера; 4 — крышка; 5 — контактный провод; 6 — перфорированная головка; 7 — срезной диск; 8 — камера сгорания; 9 — газогенерирующий заряд; 10 — диафрагма; 11 — обойма; 12 — диффузоры

[2] (их время срабатывания — не более 100 мс), а также во ВНИИТБХП [17] — для подавления взрывов в технологическом оборудовании. Ствольный распылитель ВНИИГД (поз. 5, рис. 33) представляет собой стеклопластиковую тру-

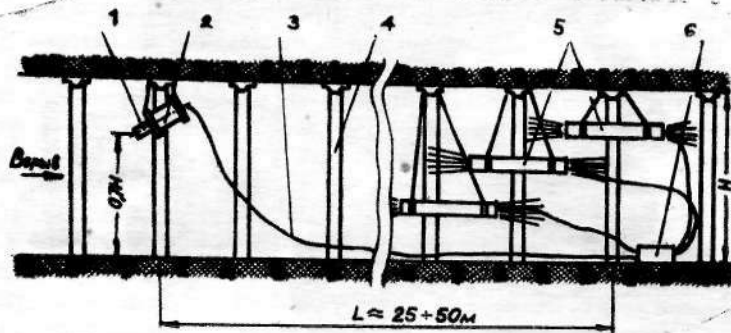


Рис. 33. Схема применения системы АВЗ ВНИИГД:

- 1 — датчик; 2 — крепежная штанга с подвеской; 3 — кабель связи; 4 — крепежные рамы выработки; 5 — ствольный распылитель; 6 — блок пуска и контроля; 7 — магистральные провода взрывной цепи.

бу $\varnothing 200 \times 1300$ мм, в центре которой в специальной резиновой камере находится заряд ВВ, а с обоих концов засыпан порошок ПВК-1 (всего 20 кг). По сигналу датчика взрыва (поз. 1) ВВ срабатывает и через 80—100 мс по обе стороны распылителя образуется облако порошкового ингибитора длиной 20—25 м (в каждую сторону). Характеристика этой системы АВЗ: общая масса ствола в сборе — 30 кг, в том числе масса ПВК-1 — 20 кг; масса ВВ — 0,2 кг (угленит), протяженность защищаемой зоны — 40—50 м, инерционность — 70—100 мс, норма расхода ПВК-1 при скорости распространения пламени в МВС 100 м/с — 0,1 кг/м³, а для ингибирования отложившейся угольной пыли (перед взрывными или горноспасательными работами) — 0,2 кг на 1 кг пыли (или 0,1 кг/м² из расчета 0,5 кг угольной пыли на 1 м² выработки).

Таким образом, при подавлении дефлаграционного горения может использоваться порошковая пожарная техника с пневматической подачей порошка — ручные и передвижные огнетушители, стационарные установки, автомобили. При взрывных процессах в области «двойных нестационарных разрывов» — необходимы взрывоподавители с распыляющим зарядом ВВ. В случае же перехода взрывного процесса в детонацию, когда фронт пламени совмещен с фронтом ударной волны, — вся описанная выше порошковая техника малоприменяема.

ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ОГNETУШАЩИХ И ВЗРЫВОПОДАВЛЯЮЩИХ ПОРОШКОВ

Типичная схема технологической цепочки изготовления огнетушащего или взрывоподавляющего порошка выглядит следующим образом: сушка (основного компонента) → измельчение → рассев → дозирование добавок → смешивание → фасовка и затаривание. Иногда предлагается измельчение выполнять перед сушкой, так как в процессе сушки гранулы упрочняются и энергоемкость измельчения возрастает. Однако при сушке тонкодисперсных продуктов имеет место большой унос пылевидной фракции (до 20 % и более), что резко ухудшает экологическую сторону процесса и, следовательно, ведет к дополнительным операциям по улавливанию пыли. Основным компонент универсального огнетушащего порошка (фосфорно-аммонийная соль) может предварительно получаться из исходного сырья (фосфорная кислота и аммиачная вода) на распылительных сушилках, а может доставляться на завод в виде готового технического продукта (аммофос, диаммонийфосфат, аммофосфат и др.). Рассмотрим основные стадии производства более подробно.

Сушка. Как правило, в технологических схемах используются вращающиеся сушильные барабаны типа БН [94]. В качестве источника тепла используется природный газ, сжигаемый в форсунке. Это достаточно простое и надежное оборудование, однако оно весьма металло- и энергоемкое. Более прогрессивным направлением является сушка в кипящем слое (КС). Принципиальная схема такой установки приведена на рис. 34 (разработка Ивановского химико-технологического института). Сушилку КС можно также использовать для нанесения на поверхность частиц порошка жидкого гидрофобизатора.

Измельчение. Наиболее распространенный тип измельчения для огнетушащих порошков — шаровая мельница непрерывного действия [88]. Ее преимущества — простота и надежность; недостатки — высокая металло- и энергоемкость. Более современным оборудованием является дисмембратор (пальцевый измельчитель) [88], однако он менее надежен в

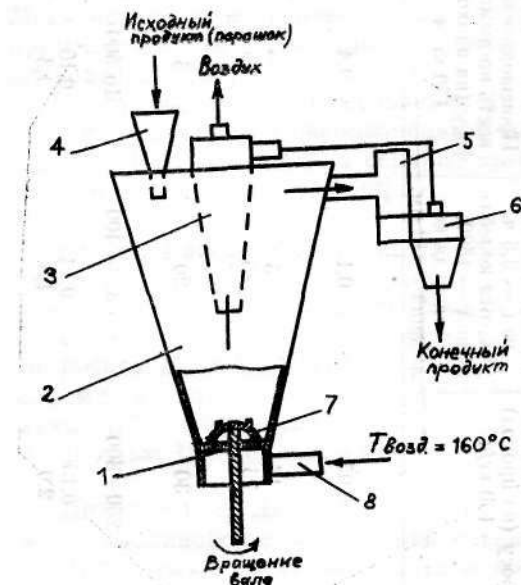


Рис. 34. Схема сушильной установки с вихревой камерой и механическим побудителем: 1 — пористая перегородка; 2 — вихревая камера; 3 — встроены циклон; 4 — загрузочное устройство; 5 — вентилятор; 6 — разгрузочный циклон; 7 — дисмембраторное турбулизирующее устройство; 8 — штуцер для адувания горячего воздуха.

ва лучше использовать для тонкого помола воздушоструйные мельницы: в них вообще нет движущихся частей. Однако на вход струйной мельницы нельзя подавать гранулы, в отличие от шаровой или вибрационной, а необходим уже измельченный хотя бы до 0,5 мм продукт, т. е. струйная мельница может быть лишь второй ступенью измельчения (например, после шаровой). В табл. 10 приведены сравнительные характеристики измельчения гранулированного аммофоса в различных мельницах. Как следует из табл. 10, энергоемкость процесса измельчения наиболее высокая при струйном способе, однако при этом достигается наибольшая дисперсность. Особо следует отметить при этом не только уменьшение относительного содержания мелкой фракции, но и резкое уменьшение среднего диаметра частиц этой фракции.

эксплуатации. Если посторонний металлический предмет (или камень), попавший в шаровую мельницу, просто становится мелющим телом, то при попадании в дисмембратор он вызовет серьезные поломки. Поэтому перед дисмембратором необходимо ставить магнитные ловушки и дополнительные сита. Для более тонкого измельчения можно использовать вибромельницы, однако они из-за постоянной вибрации выходят из строя гораздо чаще, чем шаровые. Кроме того, у них высокий уровень шума, что требует специальной их изоляции. При наличии на заводе компрессорного хозяйст-

Таблица 10. Сравнительные характеристики измельчения аммофоса

Параметр процесса измельчения	Способ измельчения, тип мельницы, условия измельчения		
	Шаровый МШК-100	Пальцевый ДМБ-250	Вибрационный М-10
	МВСП-250	Воздухоструйный	МВСП-250
Средняя удельная энергоемкость процесса, кВт·ч/кг	0,2	0,05	0,1
Массовая доля среднего гранулометрического состава продукта, %:			
фракция более 100 мкм	20	15	5
фракция менее 50 мкм	60	75	85
Средний размер частиц фракции менее 50 мкм (метод микроскопирования), мкм	40—45	30	20
Дальность транспортирования по рукавам Ø600 мм энергией мощного вентилятора, м	До 200	250—300	До 350—400
Объемная огнетушащая способность измельченного аммофоса, кг/м³	0,15	0,15	0,14
Относительная ремонтноемкость мельницы	1,0	2,0	1,5
			До 500
			0,10
			1,3

Средняя удельная энергоемкость процесса, кВт·ч/кг

Массовая доля среднего гранулометрического состава продукта, %:

 фракция более 100 мкм

 фракция менее 50 мкм

Средний размер частиц фракции менее 50 мкм (метод микроскопирования), мкм

Дальность транспортирования по рукавам Ø600 мм энергией мощного вентилятора, м

Объемная огнетушащая способность измельченного аммофоса, кг/м³

Относительная ремонтноемкость мельницы

Интересный помольный агрегат создал В. Ильюхин в Московском технологическом институте мясной и молочной промышленности, «скрестив» обычную дробилку с молочным сепаратором [67].

Оборудование для измельчения (и смешивания) проектируется в основном Северодонецким филиалом Украинхиммаша (СФ НИИхиммаш), а серийно выпускается заводом «Дмитровградхиммаш» [69, 90].

Рассев. Рассев огнетушащих порошков производится, как правило, на самостоятельном изготовленном сито-буратах, на рамках которых натянута капроновая сетка № 02 (200 мкм). Из серийных аппаратов можно для этой цели рекомендовать вибросито ВС-2М (Мариупольский завод медоборудования) — для малых линий до 1000 т/год и машину для просеивания муки МПМ-800 М (ПО Текстильмаш, г. Пенза) — для линий мощностью 10 тыс. т в год.

Дозирование. Дозирование инертных добавок (типа шамотно-каолиновой пыли) можно осуществить как объемными, так и весовыми дозаторами дискретного действия, имеющими встроенный шнековый питатель. Объемные дозаторы, как правило, менее точны, чем весовые, но более просты и дешевы. В ИХТИ разработаны как объемный, так и весовой дозаторы [25], пригодные для дозирования продуктов типа шамотно-каолиновой пыли. Кроме того, можно использовать серийные весовые полуавтоматические дозаторы ПО Веда (г. Киев): ВК-1007, АД-20-П и др.

Дозирование модифицированного аэросила можно осуществлять только весовым дозатором высокой точности с обязательной принудительной подачей. Это связано с тем, что, во-первых, аэросил АМ-1-300 поступает с завода-изготовителя в различной степени подпрессованным, т. е. с разной насыпной плотностью, во-вторых, малая насыпная плотность модифицированного аэросила (50 кг/м³) и высокая его стоимость требуют высокой точности дозирования. К сожалению, пригодных для дозирования аэросилов отечественных дозаторов наша промышленность не выпускает.

Смешивание. Задача смешивания двух таких резко отличных друг от друга по содержанию (в 50 раз) и по насыпной плотности (в 20 раз) компонентов, как аммофос и аэросил — задача весьма не простая [63]. Во ВНИИГД исследован [92] процесс смешивания измельченного аммофоса с модифицированным аэросилом (1%) на смесителях различных

типов: ленточном вертикальном, разработанном ВНИИГД, барабаном непрерывного действия, разработанном Ярославским политехническим институтом (ЯрПИ), вибросмесителе, разработанном Одесским высшим инженерным морским училищем (ОВИМУ) и центробежным лопастным смесителем, разработанным СФ НИИхиммаш [90]. Ниже представлены данные о слеживаемости аммофоса после смешивания с 1% АМ-1-300.

Тип смесителя	Характеристика	Слеживаемость аммофоса, Па · 10 ⁵
Ленточный вертикальный (ВНИИГД)	Скорость 90 об/мин, объем 30 л	5,0
Барабанный (ЯрПИ)	Производительность 400 кг/ч	3,5
Вибрационный (ОВИМУ)	Объем 200 л	2,8
ЦЛ-100 (СФ НИИхиммаш)	Объем 100 л, частота вращения 800 об/мин.	2,0

Смешивание производилось в течение 30 мин, после чего определялась слеживаемость смеси. При этом учитывалось: чем лучше смешивание (при прочих равных), тем ниже слеживаемость аммофоса. Наиболее эффективным оказался смеситель типа ЦЛ. Однако при его эксплуатации выяснилось, что порошок «затекает» в подшипник вала, что часто приводит к выходу из строя подшипника и к необходимости его замены. Поэтому для смешивания тонкодисперсных порошков необходимо изготавливать смесители ЦЛ с верхним, а не с нижним приводом лопастного вала.

В заключение этого раздела на рис. 35 приведена схема производства универсального огнетушащего порошка «Пирант» (разработка КФ ВНИИПО [99]), а на рис. 36 — схема П-2АП (разработка ВНИИГД — Д. В. Докукин, А. М. Мазепина). В работе [62] приведена также схема производства огнетушащего порошка ПФ, который имеет высокую огнетушащую эффективность по всем классам пожаров, однако из-за технологических сложностей и «капризности» основного компонента — диаммонийфосфата — временно не производится.

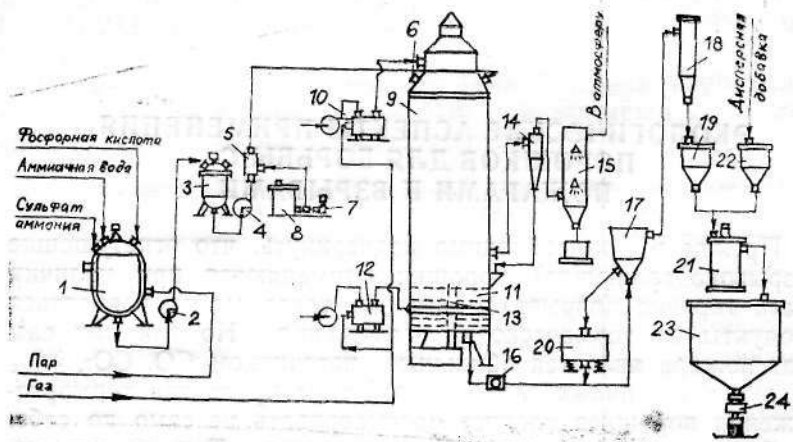


Рис. 35. Принципиальная технологическая схема производства огнетушащего порошка «Пирант»: 1 — реактор; 2 — насос; 3 — сборник; 4, 7 — насосы-дозаторы; 5 — смеситель; 6 — пневматические форсунки; 8 — емкость; 9 — распылительная сушилка; 10 — тонка; 11 — тарелки; 12 — нижняя тонка; 13 — скребковый механизм; 14, 18 — батарейные циклоны; 15 — скруббер; 16 — дисмембратор; 17 — классификатор; 19 — бункер; 20 — вибромельница; 21 — ленточный смеситель; 22 — бункер-накопитель; 23 — бункер готового продукта; 24 — узел фасовки

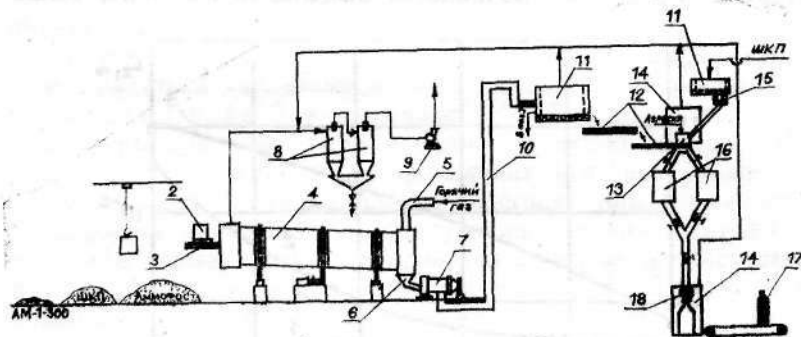


Рис. 36. Принципиальная технологическая схема производства огнетушащего порошка П-2АП: 1 — тельфер; 2 — бункер загрузки аммофоса; 3 — шнек-питатель; 4 — печь барабанная вращающаяся; 5 — подача горячих газов; 6 — тещка с питателем; 7 — мельница шаровая; 8 — циклоны-пылеуловители; 9 — вентилятор вентиляционной системы; 10 — элеватор; 11 — сито-бурат; 12 — шнек-питатель; 13 — дозатор аэросила; 14 — аспирационная камера; 15 — дозатор ШКП; 16 — смесители; 17 — весы напольные; 18 — дозатор узла фасовки

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВ ДЛЯ БОРЬБЫ С ПОЖАРАМИ И ВЗРЫВАМИ

Прежде всего необходимо подчеркнуть, что огнетушащие (взрывоподавляющие) порошки применяются при наличии очага горения (взрыва) — только тогда могут появляться продукты их термического разложения. Но так как сам очаг пожара является обильным источником CO , CO_2 , NO_x и других токсичных газов, воздействие продуктов терморазложения порошков следует рассматривать не само по себе, а обязательно на фоне пожарных газов. Так, по данным [91], при подземных пожарах в проветриваемых выработках доля кислорода снижается почти до нуля, объемная доля углекислого газа достигает 17%, оксида углерода — 8%, метана — 2% (см. также рис. 24). Понятно, что если пожар происходит в замкнутом объеме без проветривания, концентрация пожарных газов может быть значительно выше.

Изучение динамики газовой выделенности при термическом разложении порошка П-2АП показало (рис. 37), что при температуре выше 200 °С начинается выделение аммиака, выше

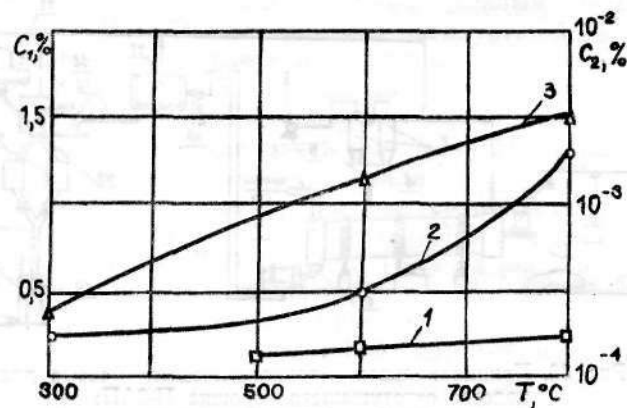


Рис. 37. Зависимость объемных долей, выделяемых порошком П-2АП газов от температуры: 1 — P_2O_5 (C_1 , %); 2 — NO_2 (C_2 , %); 3 — NH_3 (C_3 , %).

300 °С — оксидов азота, а выше 500 °С — оксидов фосфора, при этом объемная доля аммиака на 2 порядка выше, чем

оксидов азота и на 3 порядка — чем оксидов фосфора. Из 1 кг П-2АП максимально выделяется около 90 г NH_3 , 0,65 NO_x и 0,1 г P_2O_5 [73].

Взрывоподавляющий порошок ПВК-1 (смесь карбамида и KCl), попадая в зону взрыва МВС, разлагается с выделением газообразных продуктов (табл. 11) [84].

Таблица 11. Результаты газового анализа при экспериментах с ПВК-1 в лабораторной ударной трубе

Газ	Объемная доля токсичных газов, %			
	при взрыве чистой МВС	при взрыве МВС и 1г пневматически распыленного карбамида	при взрыве МВС и 5 г пневматически распыленного карбамида	при взрыве МВС и 5% об. аммиака (50 мг/л)
CO	0,85	3,4	3,7	1,15
CO_2	8,7	7,4	4,5	4,5
NO_x	0,012	0,0075	0,0005	0,01
NH_3	0,01	0,015	0,4	4,9
HCl	Нет	Нет	Нет	Нет
CH_2O	Нет	Нет	Нет	Нет
$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$	Нет	Нет	Нет	Нет
O_2	2,8	5,6	11,1	4,5

Из приведенных в табл. 11 данных видно, что ни при взрыве «чистой» МВС (графа 2), ни при взрыве МВС с разпыленным тонкоизмельченным карбамидом (графы 3, 4) цианистый водород, формальдегид, акролен не образуются. Уменьшение объемной доли диоксида углерода и азота с одновременным увеличением доли кислорода при распылении карбамида (графы 3, 4 по сравнению с 2) говорит об активном прерывании карбамидом цепных реакций взрыва. При распылении 5 г карбамида происходит заметное увеличение объемной доли аммиака, выделяющегося при термическом разложении карбамида. Для изучения влияния аммиака на продукты взрыва МВС был проведен ее взрыв в присутствии 5% NH_3 . При этом в продуктах взрыва (графа 5 табл. 11 по сравнению с графой 2) наблюдается уменьшение объемной доли диоксида углерода и некоторое увеличение объемной доли оксида углерода и кислорода, что говорит об ингибирующем влиянии аммиака на процесс горения МВС. Сам аммиак при этом почти не расходуется.

Результаты газового анализа, проведенного ВНИИГД при экспериментах по распылению карбамида взрывом ВВ во взрывной камере Макни, представлены в табл. 12. Как следует из данных табл. 12, при взрывном разложении кар-

бамида не выделяется дополнительно (по сравнению со взрывом «чистого» ВВ [81]) таких токсичных газов, как HCl, CO, NO_x, формальдегида, акролеина, а наблюдается лишь значительное выделение аммиака, что соответствует данным табл. 11 (графа 4).

Таблица 12. Результаты газового анализа при экспериментах во взрывной камере Маккии

Газ	Объем токсичных газов при взрыве	
	ВВ (0,15 кг угленита)	ВВ (0,15 кг) + карбамид (0,35 кг)
	В пересчете на л/кг ВВ	В пересчете на л/кг ВВ+1 кг карбамида
CO	15	15
NO _x	3	3
	В пересчете на мг/кг ВВ	В пересчете на мг/кг ВВ+1 кг карбамида
NH ₃	300	1100
HCl	170	170
CH ₂ O	Нет	Нет
C ₃ H ₄ O	10,5	10,5

На шахте им. газеты «Социалистический Донбасс» удалось отобрать газовые пробы как при камуфлетном взрывании скважинных зарядов, так и при взрывании с выбиванием порошковой забойки (табл. 13). Как видно из приведенных в табл. 13 данных, по истечении 30 мин проветривания

Таблица 13. Результаты газового анализа при взрывании скважинных зарядов с выбиванием порошковой забойки на шахте им. газеты «Социалистический Донбасс»

Время отбора пробы, мин	Объемная доля токсичных газов, %							
	CH ₄	CO	CO ₂	O ₂	H ₂	HCl (мг/м ³)	NO _x	NH ₃
0,5	0,037	0	0,03	20,7	0,0021	—	—	—
5,00	0,037	0	0,03	20,4	0,0035	3,3	—	—
10,00	0,051	0,1	0,1	20,7	0,293	5,0	0,06	820
15,00	0,085	0,085	0,13	20,7	0,169	3,3	—	—
20,00	0,055	0,0076	0,09	20,5	0,031	0,34	0,001	24
30,00	0,045	0,0003	0,037	20,5	0,0025	0,18	0,0003	5
ПДК	—	1,6·10 ⁻³	0,5	—	—	0,3	2,5·10 ⁻⁴	20

после взрыва (что предусматривается правилами безопасности в обязательном порядке) концентрация токсичных газов в шахтной атмосфере на уровне или ниже уровня ПДК. После камуфлетного взрывания, как показали измерения, состав шахтной атмосферы вообще не изменялся. Таким образом, при камуфлетном взрывании продукты взрыва надежно локализируются в скважине и в дальнейшем частично разлагаются, частично связываются (или сорбируются) углем и породой.

Однако понятие экологичности огнетушащего средства (табл. 14) гораздо шире, чем простое сравнение ПДК, тем более что ПДК относится скорее к воздуху в районе заводской рабочей зоны, чем к воздуху в районе очага пожара, так как сам пожар является куда более серьезным источником отравления и загрязнения среды, чем тушащие его химические средства. Поэтому в качестве экологических параметров огнетушащего средства следует рассматривать: а) скорость тушения им пожара; б) степень разложения химического средства в процессе тушения; в) возможность уборки остатков химического средства; г) возможность утилизации неиспользованного (или просроченного) химического средства.

Таблица 14. Токсикологические данные основных компонентов огнетушащих порошков

Основное вещество порошка	Огнетушащие концентрации, г/м ³	ПДК вещества, мг/м ³	Температура разложения, °C	Продукты разложения
Фосфорно-аммонийные соли	100—150	6	150—200	NH ₃
Хлориды и сульфаты калия	150—200	10	1400—1700*	Нет
Бикарбонат натрия	100—150	2	100	CO ₂

* Здесь температура кипения.

Так, порошковый огнетушитель вместимостью 10 л тушит очаг 7,5 м² керосина за 10 с; этот же очаг можно потушить тремя 10-литровыми пенными огнетушителями за 50 с. Эта разница во времени тушения повлечет за собой в случае тушения пеной выгорание лишних примерно 20 кг керосина с соответствующим дополнительным загрязнением среды CO, CO₂, частицами сажи, выделенным теплом. Думается, что быстрота тушения — важнейший не только тактико-техни-

ческий, но и экологический показатель огнетушащего химического средства.

Второй аспект проблемы — воздействие огнетушащих средств на окружающую среду. Универсальные огнетушащие порошки и продукты их разложения не вызывают коррозии и порчи технологического оборудования. Неразложившаяся и осевшая часть порошков удаляется вакуумной уборкой, а остальная — прилипшая к нагретым поверхностям — влажной уборкой, поскольку основа почти всех огнетушащих порошков водорастворима. Необходимо напомнить, что вопрос о степени разложения частиц порошка в зоне пламенного горения пока до конца не прояснен. По данным исследований, не менее 70% порошка не успевает разлагаться (или испаряться) в зоне очага.

Последний экологический аспект — утилизация порошковых средств тушения (неиспользованные партии с истекшим сроком годности, собранный порошок после ликвидации пожара). Так как и фосфорно-аммонийные, и калиевые соли, и карбамид, входящие в состав универсальных огнетушащих и взрывоподавляющих порошков, являются удобрениями, некондиционные порошки передаются предприятиями Сельхозхимии (КФ ВНИИПО разработана специальная инструкция о их применении и внесении в качестве удобрений [101]). По этой причине не представляет экологической опасности попадание (оседание) универсальных огнетушащих порошков на почву — они усваиваются в качестве удобрений. Например, для приготовления питательного раствора для корневой подкормки зерновых необходимо 12 кг П-2АП (или «Пиранта А») на 100 л воды (этим раствором обработать 1 га). Для подкормки кукурузы необходимо внести примерно 150 кг/га сухого порошка П-2АП или ПВК-1 (лучше их смешать). Огнетушащие и взрывоподавляющие порошки на основе соды (например, ПСБ-3) и хлористого натрия (КСВ-30) в качестве удобрений использоваться не могут.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдурагимов И. М. Автоматические системы подавления взрыва // ЖВХО им. Менделеева. — 1974. — Т. 19, № 5. — С. 600—603; Критерий тушения пожаров охлаждающими огнетушащими средствами // ЖВХО им. Менделеева. — 1982. — Т. 27, № 1. — С. 11—17.
- 1а. Абдурагимов И. М. Отстать бы от Америки! // Изобретатель и рационализатор. — 1990. — № 7. — С. 16—17.
2. Автоматическая система взрывозащиты «Горноспасатель» / Н. Т. Кострикин, М. Е. Краснянский, А. М. Чеховских, А. А. Красильников // Горноспасательная техника и противоаварийная защита шахт: Сб. науч. тр. / ВНИИГД. — Донецк, 1988. — С. 88—91.
3. Азатян В. В. Цепные процессы и нестационарность состояния поверхности // Успехи химии. — 1985. — Т. 54, вып. 1. — С. 33—60.
4. Азатян В. В. Кинетические аспекты химических способов предотвращения и тушения пожаров // ЖВХО им. Менделеева. — 1985. — № 1. — С. 4—12.
5. Александров В. Е., Шевцов Н. Р., Вайнштейн Б. И. Безопасность взрывных работ в угольных шахтах. — М.: Недра, 1986. — 150 с.
6. Апанович В. Н., Антонов А. В., Жартовский В. М. Подавление углеводородных пламен бинарными порошковыми смесями // Средства порошкового пожаротушения: Сб. науч. тр. — М.: ВНИИПО, 1989. — С. 13—19.
7. Баратов А. Н., Вогман Л. П. Огнетушащие порошковые составы. — М.: Стройиздат, 1982. — 72 с.
8. Баратов А. Н., Добриков В. В., Шамонин В. Г. О роли гомогенных факторов при ингибировании метановоздушного пламени порошками // Хим. физика. — 1988. — Т. 7, № 6. — С. 827—831.
9. Басевич В. Я. Детальные кинетические механизмы горения гомогенных газовых смесей с участием кислородсодержащих окислителей // Успехи химии. — 1987. — Т. 56, вып. 5. — С. 705—731.
10. Басевич В. Я., Когарко С. М., Посвянский В. С. Кинетика реакций при распространении метано-кислородного пламени // Физика горения и взрыва. — 1975. — № 2. — С. 242—247.
11. Безарашвили Г. С. Ингибирование пламени гептана порошками неорганических солей: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. — Тбилиси, 1981. — 24 с.
12. Березкина Л. Г., Суходолова В. И. Разработка экспрессных хроматографических методов определения гигроскопических свойств солей и удобрений // Докл. АН СССР. — 1980. — Т. 252. — № 6. — С. 1390—1392.
13. Варгафтик А. И. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука, 1972. — 720 с.
- 13а. Взаимодействие атомов водорода с поверхностью, обработанной солями металлов / Н. М. Рубцов, В. В. Азатян, Р. Р. Бородулин и др. // Хим. физика. — 1984. — Т. 3, № 12. — С. 1719—1723.
14. Влияние обработки взрывом на каталитическую активность и избирательность природного флюорита / S. S. Batsanov, V. P. Bokarev, I. A. Kostenchuk, Vu. S. Mardashev, I. N. Temnitskii // Reac. Kinet. and Catal. Lett. — 1982. — 20. № 1—2. — P. 43.

15. Влияние неорганических добавок на взрывоопасность угольной пыли / J. Corecki, T. Szkred // Proc. Shenyang Int. Symp. Dust. Explos., Shenyang, Sept. 14—16, 1987. — Shenyang, 1987. — P. 528—538.
16. Влияние твердых инертных частиц на детонацию горючей газовой смеси / А. А. Борисов, Б. Е. Гельфанд, С. А. Губин, С. М. Когарко // Физика горения и взрыва. — 1975. — № 6. — С. 909—914.
17. Водяник В. И. Автоматические системы подавления взрывов в оборудовании // Безопасность труда в пром-сти. — 1984. — № 5. — С. 46—48.
18. Гидрофобизация / А. А. Пашенко, М. Г. Воронков, Л. А. Михайленко и др. — Киев.: Наук. думка, 1973. — 246 с.
19. Гидрофобизация огнетушащих порошков: Обзор. информ. / ВНИИПО. — М., 1983. — Вып. 6/82. — 16 с.
20. Глазкова А. П., Карпов В. П. Ароматические углеводороды — ингибиторы воспламенения метана // Физика горения и взрыва. — 1977. — Т. 7, № 4. — С. 559—565.
21. Глазкова А. П., Карпов В. П., Филь П. В. Ингибирование горения метановоздушных смесей // Arch. Combust. — 1988. — V. 8, № 2. — P. 167—177.
22. Губин Е. И., Дик И. Г., Крайнов А. Ю. Ингибирование газовых пламен порошковыми составами // Физика горения и взрыва. — 1989. — № 2. — С. 57—62.
23. Дженике Э. В. Складирование и выпуск сыпучих материалов / Пер. с англ. — М.: Мир, 1968. — 164 с.
24. Дзоценидзе З. Г. Закономерности и механизмы неаддитивных эффектов гомогенного и гетерогенного ингибирования процессов горения: Автореф. дис. ... докт. хим. наук: 02.00.04. — Тбилиси, 1984. — 46 с.
25. Деревякин Н. А., Капитонов Е. Н. Современное оборудование для подачи сыпучих материалов: Обзор. информ. — М.: ЦИНТИхимнефтемаш, — 1988. — 32 с.
26. Дистанционное комбинированное тушение развившихся подземных пожаров / А. И. Козлюк, А. А. Король, М. Е. Краснянский и др. // Горение и проблемы тушения пожаров: (Тез. докл. VI Всесоюз. науч.-практ. конф.). — М.: ВНИИПО, 1979. — С. 184—188.
27. Добриков В. В., Федотов А. П., Ковальчук В. Ю. Расчет испарения частиц огнетушащих порошков в пламени // Пожарная профилактика: Сб. науч. тр. — М.: ВНИИПО, 1986. — С. 156—163.
28. Дьяконов В. Вернуть статистике достоверность // Пожар. дело. — 1988. — № 10. — С. 18—19.
29. Жартовский В. М., Каганюк Д. С. Теоретические исследования процессов ингибирования горения галогенидами металлов // Средства порошкового пожаротушения: Сб. науч. тр. — ВНИИПО, 1989. — С. 122—133.
30. Захматов В. Д. Применение взрывных огнетушащих устройств в шахтах // Уголь Украины. — 1985. — № 12. — С. 28—30.
31. Захматов В. Д., Балька Г. А. О применении многоствольных импульсных установок для пожаротушения в шахтах // Уголь Украины. — 1989. — № 7. — С. 32—33.
32. Иванников В. П., Ключ П. П. Справочник руководителя тушения пожара. — М.: Стройиздат, 1987. — 288 с.
33. Изучение реакций радикалов с помощью ЭПР/ЛМР-спектрометра. Гибель на поверхности / В. Б. Розенштейн, Ю. М. Гершензон, С. Д. Ильин и др. // Кинетика и катализ. — 1985. — № 3. — С. 536—542.

34. Изучение гашения пламени боковой стенкой с каталитической и некаталитической поверхностью при низких давлениях с помощью масс-спектрометра с молекулярным пучком (Т. М. Sloane, J. W. Ratcliffe // Combust. and Flame. — 1982. — 47. — № P. 83—92.
- 34а. Изучение коэффициента рекомбинации атомов кислорода на поверхности некоторых ШГК, покрытых адсорбатором / Кабанский А. Е., Краснянский М. Е., Поташник Л. С., Стыров В. В. // VI Всесоюзная конференция «Физхимия-90». Тезисы докладов. — М.: НИИТЭХИМ, 1990. — Т. II. — С. 106—107.
35. Изучение термического и химического эффекта гетерогенного огнетушения (Т. А. Mitani // Combust. and Flame. — 1982. — V. 44, № 1—3. — P. 247—260.
36. Ингибирование горения: механизм ингибирования и элементарные реакции (J. Combournien // Revue generale de thermique — 1977. — V. 16, № 183. — P. 223—236.
37. Ингибирование пламени калием / D. E. Jensen, G. A. Jones, A. Mace, H. Christopher // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1979. — Part. 1, 75 — № 10. — P. 2377—2385.
38. Испарение частиц хлоридов щелочных металлов в отсутствие ионизации в ламинарных ацетиленовоздушных пламенах / V. Pak, G. M. Hieftje // Spectrochim. acta. — 1985. — B. 40, № 1—2: Plasma Spectrochem. 2: Proc Winter Conf., San Diego, 2—6 Jan., 1984, 209—216 p.
39. Исследование процессов ингибирования углеводородных пламен методом оптической спектроскопии / А. Г. Тропинов, В. М. Жартовский, А. Н. Баратов и др. // РЖ. Горное дело. — 1988. — № 10. — Ref. B104Деп.
40. Исследование процесса распыления огнетушащего порошка зарядами ВВ / А. Ф. Николенко, Р. М. Баданин, А. З. Бикбаев, П. Г. Малышев // Надежность нефтепроводов: Сб. науч. тр. — Уфа, 1982. — С. 74—79.
41. Исследование устойчивости, огнетушащего порошкового аэрозоля во времени / М. Е. Краснянский, А. А. Красильников, В. С. Рыжков, Г. Г. Коцеев // Техника и современные средства тушения подземных пожаров: Тез. докл. I Всесоюз. науч.-практ. конф. — Донецк, 1978. — С. 91.
42. Испытания экспериментального образца автоматической системы локализации взрывов по сети горных выработок / М. И. Нецепляев, Е. П. Плоскоголовый, И. Л. Бабиченко, А. И. Любимова // Создание безопасных условий труда в угольных шахтах: Сб. науч. тр. / Макнини. — Макеевка — Донбасс, 1986. — С. 110—114.
43. Ишихама В., Такаг И., Эломото Х. Взрывчатые характеристики смеси угольной пыли, метана и воздуха: Докл. XVIII международ. конф. по горению. — Дубровник, Югославия, 1979 — С. 179—194.
44. Карпенко В. А., Петров В. Ю., Севриков В. В. Огнетушащая эффективность промышленных минеральных пылей // Ref. на картах / ЦНИЭИуголь. — 1984. — Вып. 8.
45. Кинетика и механизм окисления аммиака / А. М. Dean, J. E. Hardy, R. K. Lyon // 19th Symp (Int.) Combust., Haifa, Aug. 8 — 13, 1982. — Pittsburgh, Pa, 1982. — P. 97—104.
46. Козлюк А. И., Краснянский М. Е., Рыжков В. С. Взрывоподавляющие порошковые составы — эффективное средство борьбы со взрывами в шахтах // Уголь Украины. — 1986. — № 12. — С. 8—9.
47. Колесов О. А., Стикачев В. И. Камуфлетное взрывание скважинных зарядов при передовом торпедировании // Уголь Украины. — 1984. — № 5. — С. 34—35.

48. Колесов О. А., Бусыгин К. К., Коптиков В. П. Об аварии на шахте «Ясиновская-Глубокая» // Безопасность труда в пром-сти. — 1987. — № 5. — С. 43—46.
49. Комбинированное порошково-газовое тушение очагов классов А и С / М. Е. Краснянский, С. С. Штукар, А. Г. Тропинов, А. Ф. Дмитрук // Горноспасательное дело: Сб. науч. тр. / ВНИИГД. — Донецк, 1990. — С. 46—50.
50. Коузов П. А., Скрыбина Л. Я. Методы определения физико-химических свойств промышленных пылей. — Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1983. — 142 с.
51. Краснянский М. Е., Зельберт М. И. Квантовохимическое исследование ингибирования АЦП твердой кристаллической поверхностью частицы огнетушащего порошка: Тез. докл. I Всесоюз. конф. по квантовой химии поверхности. — Ленинград, 1982. — С. 99.
52. Краснянский М. Е., Зельберт М. И. Постановка задачи о взаимодействии частицы огнетушащего порошка с пламенем // РЖ. Пожарная охрана. — 1986. — № 7. — Реф. А238Деп.
53. Краснянский М. Е., Зельберт М. И. Квантовохимическое исследование гомогенного ингибирования пламенного горения огнетушащим порошком типа П-1А: Материалы VII Всесоюз. науч.-практ. конф. «Горение и проблемы тушения пожаров». — М.: ВНИИПО, 1981. — С. 24—26.
54. Краснянский М. Е., Литинский А. О., Шифрович Е. И. Жесткость лютоусовских кислот олова и энергии нижней свободной МО // Теоретическая и экспериментальная химия. — 1974. — Т. 10, вып. 4. — С. 536—540.
55. Краснянский М. Е., Парпула П. П. Огнетушащий порошок на основе аммофоса, обработанного хлорным железом // РЖ. Химия. — 1977. — № 15. — Реф. И843Деп.
56. Краснянский М. Е., Рыжков В. С., Марголис А. Е. Пробоотборники для замера концентрированных аэрозолей // Безопасность труда в пром-сти. — 1980. — № 6. — С. 38—39.
57. Кривовязов Е. Л. Неорганические полимерные фосфаты. — М.: Знание, 1978. — 59 с.
58. Круглова Л. Я., Кузнецова Г. В., Калинина В. Н. Определение дисперсного состава порошкообразных продуктов и пылей методом жидкостной седиментации // Заводская лаборатория. — 1988. — № 11. — С. 107—108.
59. Крупномасштабные опыты по изучению пылевых взрывов в 700-метровой подземной галерее / J. Michélis, V. Margenbourg, G. Müller, W. Kleine // Arch. combust. — 1987. — 7, № 1—2. — P. 127—143.
60. Кувшинников И. М. Минеральные удобрения и соли. — М.: Химия, 1987. — 256 с.
61. Курбатский О. М., Исавнин Н. В. Зарубежный опыт использования огнетушащих порошков для тушения пожаров // Зарубежная пожарная техника: Информ. сб. — М.: ЦНИИЭИуголь, 1971. — № 11. — С. 36—47.
62. Левицкий В. А., Шихов Б. А., Гришневская Т. Г. Технология огнетушащего порошкового состава ПФ // Хим. пром-сть. — 1989. — № 7. — С. 26—28.
63. Макаров Ю. И. Проблемы смешивания сыпучих материалов // ЖВХО им. Менделеева. — 1988. — Т. 33, № 4. — С. 384—389.
64. Механизм ингибирования и пути повышения огнетушащей способности порошков / В. Ю. Ковальчук, В. А. Соболев, А. П. Садименко, З. Г. Дзоцендзе // Пожаротушение: Сб. науч. тр. — М.: ВНИИПО, 1986. — С. 72—79.

65. Микулин Г. И. Вопросы физической химии растворов электролитов. — Л.: Химия, 1968. — 239 с.
66. Михелис Ю. Определение минимального объема метана, необходимого для инициирования развитого взрыва угольной пыли // Глюкауф. — 1986. — № 14. — С. 33—35.
67. Можайский М. Кладезь молочного сепаратора // Изобретатель и рационализатор. — 1989. — № 6. — С. 19.
68. Мышак Ю. А., Баратов А. Н. Комбинированные огнетушащие составы // Средства и способы пожаротушения: Сб. науч. тр. — М.: ВНИИПО, 1981. — С. 60—64.
69. Оборудование для тонкого измельчения: Каталог. — М.: ЦИТИХимнефтемаш, 1985. — 31 с.
70. О возможности транспорта аэрозоля тонкодисперсного огнетушащего порошка энергией вентиляционной струи в горных выработках / М. Е. Краснянский, А. Г. Демиденко, В. С. Рыжков, Г. Г. Кошечев. — Донецк, 1978. — С. 7. — Деп. в ЦНИИЭИуголь 19.07.79., № 1537.
71. О новых аэродромных средствах противопожарной защиты воздушных судов / А. А. Рогачев, В. В. Голяшкин, Г. Г. Благополучная и др. // Эффективность бортовых систем, механического оборудования и средств наземного обслуживания самолетов и вертолетов гражданской авиации: Сб. тр. / ГосНИИГА. — М., 1980. — Вып. 183. — С. 93—98.
72. Основы практической теории горения / Под ред. В. В. Померанцева. — Л.: Энергия, 1973. — 261 с.
73. О термической диссоциации огнетушащего порошка типа П-1А / Г. Г. Кошечев, М. Е. Краснянский, А. Ф. Цикавый и др. // Способы и средства ведения горноспасательных работ: Сб. науч. тр. / ВНИИГД. — Донецк, 1979. — Вып. 16. — С. 74—77.
74. Охлобыстин О. Ю. Всего один электрон // Химия и жизнь. — 1988. — № 10. — С. 11—17.
75. Пламегающее и взрывоподавляющее действие высокодисперсных порошков в МВС / Д. Ф. Даценко, В. Я. Забуга, Л. П. Долинская, Н. Р. Шевцов // Физика аэродисперсных систем: Респ. межвед. сб. — Киев; Одесса, 1982. — Вып. 22. — С. 71—76.
76. Позин Л. М., Васильева В. А., Григорьева Е. А. Капсулирование нитроаммофоски малотоксичной карбамидно-формальдегидной смолы // Фосфорная промышленность: Науч.-техн. реф. сб. — М.: НИИЭжм, 1982. — Вып. 4. — С. 10—12.
- 76а. Предупреждение взрывов пылеметановоздушных смесей / Мамаев В. И., Ибраев Ж. А., Лигаев В. А. и др. — М.: Недра, 1990. — 159 с.
77. Протащик В. А. Новые закономерности в топахимии. — М.: Знание, 1974. — 60 с.
78. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Пер. с англ., Под ред. М. Камински. — М.: Мир, 1984.
79. Розловский А. И. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. — М.: Химия, 1980. — 376 с.
80. Роль химического и термического факторов при гетерогенном ингибировании различных пламен / Г. С. Безарашвили, Д. Н. Лордкипанидзе, З. Г. Дзоцендзе и др. // Докл. АН СССР. — 1987. — Т. 293, № 4. — С. 892—895.
81. Росси Б. Д. Ядовитые газы при подземных взрывных работах. — М.: Недра, 1966. — 94 с.
82. Руководство по применению забойки при взрывных работах в угольных шахтах / Макни. — Макеевка-Донбасс, 1989. — 19 с.
83. Рыжков В. С., Краснянский М. Е. Исследование подавления взрыва метановоздушной смеси порошковыми ингибиторами // Средства и

- способы пожаротушения: Сб. науч. тр. — М.: ВНИИПО. — 1981. — С. 21—22.
84. Рыжков В. С., Илык М. В., Краснянский М. Е. Исследование воздействия энергии взрыва на взрывоподавляющий порошок ПВК-1 // РЖ. Горное дело. — 1987. — № 4. — Реф. Б290 Деп.
- 84а. Рыскин М. Е., Черныш В. И., Куренева Т. Я. Низкотемпературная дезактивация синглетного кислорода на поверхности твердых тел // Хим. физика. — 1990. — Т. 9, № 2. — С. 163—173.
85. Сакович Г. В., Чижова Н. П. Температурная зависимость скорости термического разложения бикарбоната калия // Изв. вузов. Химия и химическая технология. — 1981. — № 5. — С. 747—750.
- 85а. Свидетельства в пользу теплового механизма тушения пламени / Ewing C. T., Faith F. R., Hughes J. T., Carhart H. W. // Проблемы безопасности при чрезвычайных ситуациях. — 1990. — Вып. 3. — С. 81—84.
86. Севриков В. В. Автономная автоматическая противопожарная защита промышленных сооружений. — Киев: Вища школа. — 1979. — 280 с.
87. Сергеев В. С., Кулиш В. И., Плоскоголовый В. П. Переход отложившейся угольной пыли во взвешенное состояние при протекании взрыва // Безопасность взрывных работ в угольных шахтах: Сб. статей / Макнии. — Макеевка-Донбасс: Макнии, 1975. — Вып. 6. — С. 94—98.
88. Сиденко П. М. Измельчение в химической промышленности. — М.: Химия, 1977. — 382 с.
89. Сизиков А. А., Снятков В. А. Псевдооживление огнетушащих порошков в условиях низких температур // Средства порошкового пожаротушения: Сб. науч. тр. — М.: ВНИИПО, 1989. — С. 65—71.
90. Смесители для сыпучих и пастообразных материалов: Каталог. — М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1985. — 79 с.
91. Соболев Г. Г. Организация и ведение горноспасательных работ. — М.: Недра, 1988. — 280 с.
92. Совершенствование эксплуатационных качеств огнетушащего порошка / Э. И. Давыдов, М. Е. Краснянский, А. М. Мазепина и др. // РЖ. Пожарная охрана. — 1986. — № 9. — Реф. А316 Деп.
93. Сталл Д., Вестрам Э., Зишке Г. Химическая термодинамика органических соединений. — М.: Мир, 1971. — 801 с.
94. Сушильные аппараты и установки: Каталог. — М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1983. — 55 с.
95. Таубкин С. И., Таубкин И. С. Пожаро- и взрывобезопасность пылевидных материалов и технологических процессов их переработки. — М.: Химия, 1976. — 263 с.
96. Теоретическое изучение газовых оксидов PO_2 и PO , их анионов, и их роль при горении фосфора и фосфина / J. Phys. Chem. — 1984. — 88, № 23. — P. 5569—5574.
97. Терещенко А. Г., Терещенко О. В. Влияние гетерогенной примеси на гигроскопические свойства растворимых солей / Том. политехн. ин-т им. С. М. Кирова. — Томск, 1978. — 14 с. — Деп. в НИИТЭхим 13.12.78., № 2292.
98. Термодиспергирующиеся неорганические материалы с повышенной ингибирующей способностью / М. И. Газалишвили, З. Г. Дзодендзе, В. А. Соболев и др. // Сообщ. АН СССР. — 1987. — Т. 126, № 2. — С. 337—340.
99. Технология огнетушащих порошков с применением распылительной сушилки / А. Г. Демиденко, В. А. Каниболоцкий, С. Г. Власенко, Н. В. Белошицкий и др. // Хим. пром-ст. — 1989. — № 4. — С. 36—39.

100. Устав ВГСЧ по организации и ведению горноспасательных работ. — М.: Недра, 1986. — С. 164—166.

101. Утилизация и регенерация огнетушащих порошков: Инструкция / Состав. А. В. Антонов, В. М. Жартовский, В. Г. Даниленко. — М.: ВНИИПО, 1988. — 24 с.

102. Фабер М. Передвижной автоматический противовзрывной заслон типа BVS // Глюкауф. — 1984. — № 21. — С. 35—38.

103. Фиалков Б. С., Щербаков Н. Д. Распределение положительных ионов в пламенах смесей пропан-бутан с воздухом // Журн. физ. химии. — 1980. — Т. 54, № 10. — С. 2655—2558; Распределение отрицательных ионов в углеводородных пламенах // Физика горения и взрыва. — 1988. — № 3. — С. 55—59.

104. Химия горения / Пер. с англ.; Под ред. У. Гардинера. — М.: Мир, 1988. — 461 с.

105. Химмельбланд Д. Прикладное нелинейное программирование. — М.: Мир, 1975. — 533 с.

106. Шаталов В. Почему гибнут горняки // Сов. шахтер. — 1989. — № 7. — С. 8—9.

107. Шебеко Ю. Н., Корольченко А. Я., Попков Г. А. Влияние внешнего источника ионизации на период индукции самовоспламенения водородкислородных и метанкислородных смесей // Кинетика и катализ. — 1987. — № 4. — С. 1021.

108. Шкоруп А. И., Подгайный В. П. Параметры подачи огнетушащих порошков на тушение некоторых ЛВЖ // Средства порошкового пожаротушения: Сб. науч. тр. — М.: ВНИИПО, 1989. — С. 47—51.

109. Шоль Э.-В., Виманн В. Подавление взрывов в подземных выработках автоматическими заслонами системы BVS // Глюкауф. — 1979. — № 10. — С. 38—46.

110. Шрайбер Г., Порст П. Огнетушащие средства. — М.: Стройиздат, 1975. — 240 с.

111. Шелкин К. И., Трошкин Я. К. Газодинамика горения. — М.: Изд. АН СССР, 1963. — 255 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Условия ликвидации горения и взрывов порошками	6
Классификация огнетушащих и взрывоподавляющих порошков	16
Химико-физические механизмы взаимодействия частиц порошка с очагом горения (взрыва)	26
Охлаждающий эффект	26
Гомогенное ингибирование продуктами разложения (испарения) порошковой частицы	31
Гетерогенное ингибирование	35
Роль заряженных частиц	39
Эффект огнепреграждения	40
Изоляция твердой тлеющей поверхности	41
Математическое моделирование	45
Методы исследования и контроля физико-химических свойств порошковых составов	53
Гигроскопичность (влагопоглощение) и влажность	53
Слеживаемость	58
Дисперсность	60
Текучесть	64
Качество гидрофобизации	67
Огнетушащая и взрывоподавляющая эффективность порошковых составов	71
Основные способы подачи порошков в очаг пожара или взрыва	86
Основные технологические операции производства огнетушащих и взрывоподавляющих порошков	92
Экологические аспекты применения порошков для борьбы с пожарами и взрывами	98
Список использованной литературы	103

Производственное издание

Краснянский Михаил Ефимович

ОГНЕТУШАЩИЕ И ВЗРЫВОПОДАВЛЯЮЩИЕ ПОРОШКИ

Редактор Н. З. Быковская

Художник обложки В. С. Ботев

Художественный редактор Е. Т. Сердюченко

Технический редактор Г. П. Рыкова

Корректоры Т. П. Соленкова, Г. Ф. Винокурова

ИБ 2629

Сдано в набор 23.02.90. Подписано в печать 23.08.90.

Формат 84 x 108¹/₃₂. Бумага типогр. № 2.

Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 5,88.

Усл. кр.-отт. 6,09. Уч.-изд. л. 6,03. Тираж 500 экз. Заказ № 21405. Цена 2 руб.

Издательство «Донбас». 340002, Донецк, пр. Богдана Хмельницкого, 102.

Городская типография. 340002, Донецк, пр. Богдана Хмельницкого, 102.