

11-2014

ПОЖ Издательство
НАУКА

ПОЖАРОВЗРЫВО

БЕЗОПАСН



СТЬ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ISSN 0869-7493

РАСПРОСТРАНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ
ИСПЫТАНИЙ НА ОГНЕСТОЙКОСТЬ
СВЕТОПРОЗРАЧНЫХ ОГРАЖДАЮЩИХ
НЕНЕСУЩИХ КОНСТРУКЦИЙ

КОМПЛЕКСНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

пожарная • промышленная • производственная • экологическая



Ю.И.ГОРБАНЬ

**ПОЖАРНЫЕ РОБОТЫ И СТОЛЬНАЯ ТЕХНИКА
В ПОЖАРНОЙ АВТОМАТИКЕ И ПОЖАРНОЙ ОХРАНЕ**

М.: Пожнаука, 2013 г. - 352 с.

- ✦ Для специалистов в области пожарной автоматики и пожарной охраны.
- ✦ В книге представлены новые технологии пожаротушения с применением пожарных роботов, выполненных на базе современной ствольной пожарной техники. Показано, как создавались пожарные роботы в России, как совершенствовалась их конструкция, как они применялись в техногенных катастрофах и как они защищают объекты различного назначения.
- ✦ Рассмотрены основные понятия по гидравлике в пожарном деле и баллистике струй, а также по огнеопасным материалам и огнетушащим веществам, применяемым в ствольной технике.
- ✦ Дана подробная информация по применению роботизированных установок пожаротушения и пожарных стволов для защиты пожароопасных объектов, включая сведения, необходимые для проектировщиков и конструкторов.
- ✦ В 2014 г. книга удостоена премии Национальной академии наук пожарной безопасности в номинации "Монография".



СОДЕРЖАНИЕ:

- Часть 1. От первого пожарного робота до Завода пожарных роботов
- Часть 2. Гидравлика в пожарном деле
- Часть 3. Баллистика струй
- Часть 4. «Jet Fog» - летающие и распыленные огнетушащие вещества
- Часть 5. Пожароопасность и пожаробезопасность в расчетах пожарной автоматики
- Часть 6. Ручные пожарные стволы
- Часть 7. Пожарные лафетные стволы
- Часть 8. Пожарная робототехника
- Часть 9. Защита объектов лафетными стволами
- Часть 10. Защита объектов с применением роботизированных пожарных комплексов

ПО ВОПРОСАМ ПРИОБРЕТЕНИЯ КНИГИ ОБРАЩАЙТЕСЬ:

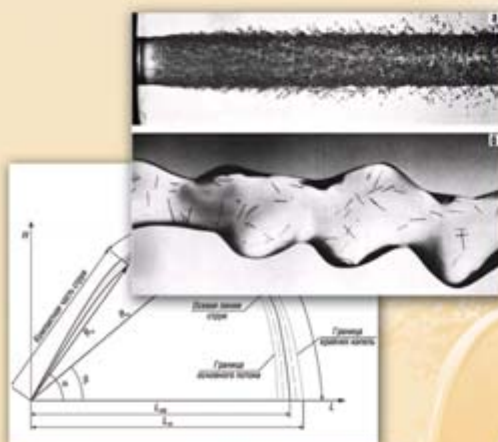
ЗАО „Инженерный центр пожарной робототехники “ЭФЭР”
185031, г.Петрозаводск, ул.Заводская, д.4
Тел./факс: (8142) 57-11-27, 77-49-23
e-mail: office@firerobots.ru, <http://www.firerobots.ru>

Представительство ЗАО „Инженерный центр „ЭФЭР” в г. Москве:
143956, Московская обл., г.Балашиха, мкр.Никольско-Архангельский,
Разинское ш., д.5, бизнес-центр “Вешняки”, офис 204
Т./ф.: +7(498) 665-75-35, моб.т. +7(916) 652-70-78

ООО „Издательство „Пожнаука”
Тел: (495) 228-09-03
e-mail: mail@firepress.ru, <http://www.firepress.ru>



РЕКЛАМА



СОДЕРЖАНИЕ

НОВОСТИ, КОНФЕРЕНЦИИ, ВЫСТАВКИ

IV Всероссийская специализированная выставка "Комплексная безопасность", Россия, г. Ижевск, 18–21 сентября 2014 г.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

БОРКОВСКАЯ В. Г., АГАПОВ С. В.
Стандарты и требования пожарной безопасности

ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

АНТОНОВ Д. В., ВОЛКОВ Р. С., ЗАБЕЛИН М. В., СТРИЖАК П. А.
Влияние начальной температуры капель воды на характеристики их деформации в газовой среде

ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

СМИРНОВ В. В., АЛЕКСЕЕВ С. Г.,
БАРБИН Н. М., ЖИВОТИНСКАЯ Л. О.
Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. XV. Тиозиферы

ОГНЕЗАЩИТА

БАЛАКИН В. М., СЕЛЕЗНЕВ А. М., БЕЛОВ В. В.
Сравнительная оценка огнезащитных свойств вспенивающихся покрытий на основе фосфатов аммония и водорастворимых аммонийных солей аминометиленфосфоновых кислот

ОГНЕСТОЙКОСТЬ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

ГРАВИТ М. В.
Распространение результатов испытаний на огнестойкость светопрозрачных ограждающих несущих конструкций

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЖАРОВ

ПУЗАЧ С. В., ДО ТХАНЬ ТУНГ
Влияние высоты стенки дымоудаляющего отверстия на возникновение "поддува" при дымоудалении с естественным побуждением

БАРБИН Н. М., СИДАШ И. А., ТЕРЕНТЬЕВ Д. И., АЛЕКСЕЕВ С. Г.
Термодинамическое моделирование поведения радионуклидов при нагреве (сжигании) радиоактивного графита в атмосфере углекислого газа

ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ОБОРУДОВАНИЯ

АНДРОСОВ А. С., БЕГИШЕВ И. Р.,
БЕЛИКОВ А. К., КОМРАКОВ П. В.
Влияние состава атмосферы на самовозгорание пиррофорных отложений, образовавшихся в резервуарах с сернистой нефтью

ПОЖАРНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ЗДАНИЙ, СООРУЖЕНИЙ, ОБЪЕКТОВ

ОРЛОВ Г. Г., КОРОЛЬЧЕНКО Д. А., ЛЯПИН А. В.
Оптимизация требований к конструктивным и объемно-планировочным решениям при проектировании зданий и сооружений для взрывоопасных производств

ОЩАПОВСКИЙ В. В.
Продукты горения пожаров как причина образования озоновой дыры в атмосфере

СРЕДСТВА И СПОСОБЫ ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ

КОРОЛЬЧЕНКО Д. А., ШАРОВАРНИКОВ А. Ф.
Универсальность механизмов тушения пламени различными огнетушащими веществами

ВОПРОС – ОТВЕТ

CONTENTS

NEWS, CONFERENCES, EXHIBITIONS

IV All-Russian Specialized Exhibition "Complex Safety", Russia, Izhevsk, 18–21 September 2014

GENERAL QUESTIONS OF FIRE SAFETY

BORKOVSKAYA V. G., AGAPOV S. V.
Standards and requirements of fire safety

COMBUSTION AND EXPLOSION PROCESSES

ANTONOV D. V., VOLKOV R. S., ZABELIN M. V., STRIZHAK P. A.
Influence of the initial temperature of water droplets on characteristic of their deformation in the gas area

FIRE-AND-EXPLOSION HAZARD OF SUBSTANCES AND MATERIALS

SMIRNOV V. V., ALEXEEV S. G.,
BARBIN N. M., ZHIVOTINSKAYA L. O.
Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. XV. Thioethers

FIRE RETARDANCE

BALAKIN V. M., SELEZNEV A. M., BELOV V. V.
Comparative valuation of fireproof characteristics of foaming covers on basis ammonium phosphates and water-soluble ammonium salts of aminomethylenephosphonic acids

FIRE-RESISTANCE OF BUILDING CONSTRUCTIONS

GRAVIT M. V.
Extended application of results from fire resistance tests for glazed non-load-bearing curtain walling structures

FIRE MODELING

PUZACH S. V., DO THANH TUNG
Influence wall height of smoke ejection hole on the rise "plugholing" during work of the smoke removal system with a natural impulse

BARBIN N. M., SIDASH I. A., TERYENTYEV D. I., ALEXEEV S. G.
Thermodynamic modeling of radionuclide behavior during heating (burning) of radioactive graphite in the carbon dioxide atmosphere

FIRE-AND-EXPLOSION SAFETY OF TECHNOLOGICAL PROCESSES AND EQUIPMENT

ANDROSOV A. S., BEGISHEV I. R.,
BELIKOV A. K., KOMRAKOV P. V.
Effect of atmospheric composition on spontaneous combustion of pyrophoric deposits formed in tanks with sulfurous oil

FIRE SAFETY OF BUILDINGS, STRUCTURES, OBJECTS

ORLOV G. G., KOROL'CHENKO D. A., LYAPIN A. V.
Optimization of requirements to constructive and space-planning decisions when designing buildings and constructions for explosive productions

OSHCHAPOVSKIY V. V.
Combustion products from fires as a cause of formation of ozone hole in the atmosphere

MEANS AND WAYS OF FIRE EXTINGUISHING

KOROL'CHENKO D. A., SHAROVARNIKOV A. F.
Universality of mechanisms of fire suppression by various extinguishing agents

QUESTION – ANSWER

СМИ зарегистрировано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций — свидетельство ПИ № ФС77-43615 от 18 января 2011 г.

Журнал включен в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК России для публикации трудов соискателей ученых степеней, в Реферативный журнал и базы данных ВИНТИ РАН, в базу данных Российского индекса научного цитирования (РИНЦ). Сведения о журнале ежегодно публикуются в Международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям "Ulrich's Periodicals Directory". Перепечатка материалов журнала "Пожаровзрывобезопасность" только по согласованию с редакцией. При цитировании ссылка обязательна. Авторы и рекламодатели несут ответственность за содержание представленных в редакцию материалов и публикацию их в открытой печати. Мнение редакции не всегда совпадает с мнением авторов опубликованных материалов.



Выставка "Комплексная безопасность", г. Ижевск

Председатель Редакционного совета:

Корольченко А. Я., д. т. н., профессор,
академик МАНЭБ (Россия)

Зам. председателя Редакционного совета:

Мольков В. В., д. т. н., профессор (Великобритания)

Редакционный совет:

Баратов А. Н., д. т. н., профессор, действительный член НАНПБ,
заслуженный деятель науки РФ (Россия)

Барбин Н. М., д. т. н., профессор (Россия)

Брушлинский Н. Н., д. т. н., профессор, академик РАЕН,
заслуженный деятель науки РФ (Россия)

Горбань Ю. И., генеральный директор –
главный конструктор (Россия)

Кириханцев Е. Е., к. т. н., профессор (Россия)

Корольченко Д. А., к. т. н., академик МАНЭБ (Россия)

Лейбман М. Е., заслуженный строитель России,
генерал-полковник запаса (Россия)

Меркулов В. А., к. т. н. (Россия)

Мишуев А. В., д. т. н., профессор, академик РАЕН (Россия)

Ройтман В. М., д. т. н., профессор, академик НАНПБ
и ВАНКБ (Россия)

Сенин Н. И., к. т. н., профессор (Россия)

Серков Б. Б., д. т. н., профессор, действительный член
НАНПБ (Россия)

Пузач С. В., д. т. н., профессор, член-корреспондент
НАНПБ (Россия)

Тамразян А. Г., д. т. н., профессор,
действительный член ВАНКБ (Россия)

Теличенко В. И., д. т. н., профессор, действительный член
РААСН, заслуженный деятель науки РФ (Россия)

Топольский Н. Г., д. т. н., профессор, академик РАЕН и НАНПБ,
заслуженный деятель науки РФ (Россия)

Тычино Н. А., д. т. н., член-корреспондент МАНЭБ (Белоруссия)

Холщевников В. В., д. т. н., профессор, академик и почетный
член РАЕН, заслуженный работник высшей школы РФ (Россия)

Шебеко Ю. Н., д. т. н., профессор, действительный член
НАНПБ (Россия)

Шилдс Т. Дж., профессор (Великобритания)

Редакция:

Главный редактор **Корольченко А. Я.**

Шеф-редактор **Соколова Н. Н.**

Редактор **Крылова Л. В.**

Учредитель — ООО "Издательство "ПОЖНАУКА"

Тел./факс: (495) 228-09-03, 8 (909) 940-01-85.

Адрес редакции: 121108, Россия, г. Москва,
ул. Ивана Франко, д. 4, корп. 10 (фактический);
121352, г. Москва, а/я 43 (почтовый).

E-mail: info@fire-smi.ru, mail@firepress.ru,
www.fire-smi.ru, www.firepress.ru.

Подписано в печать 12.11.2014. Выход в свет 25.11.2014.

Формат 60x84 1/8. Тираж 5000 экз.

Бумага мелованная матовая. Печать офсетная.

Отпечатано в типографии ООО "КОДА"

(105082, Россия, г. Москва, Спартаковский пер., д. 2, стр. 1).

Стр. 5

Стр. 34

Стр. 42

Стр. 75

Стр. 84

Огнезащитные свойства вспенивающих покрытий

Огнестойкость светопрозрачных конструкций

Пожары как причина образования озоновой дыры

Универсальность механизмов тушения пламени

**Founder:**

"POZHNAUKA" Publishing House, Ltd.

Editorial Staff:

Editor-in-Chief **Korol'chenko A. Ya.**

Editorial director **Sokolova N. N.**

Editor **Krylova L. V.**

Address of Editorial Staff:

Ivana Franko St., 4/10, Moscow,
121108, Russia.

Post office box 43,
Moscow, 121352, Russia.

Phone/Fax: (495) 228-09-03,
8 (909) 940-01-85

E-mail: info@fire-smi,
mail@firepress

Website: www.fire-smi.ru,
www.firepress.ru

Chairman of Editorial Board:

Korol'chenko A. Ya.,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Academician of International Academy of Ecology and Life Safety (Russia)

Deputy Chairman of Editorial Board:

Molkov V. V.,

Doctor of Technical Sciences, Professor (Great Britain)

Editorial Board:

Baratov A. N.,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Full Member of National Academy of Fire Science, Honoured Scientist of the Russian Federation (Russia)

Barbin N. M.,

Doctor of Technical Sciences, Professor (Russia)

Brushlinskiy N. N.,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Academician of Russian Academy of Natural Sciences, Honoured Scientist of the Russian Federation (Russia)

Gorban Yu. I.,

General Director – Chief Designer (Russia)

Kiryukhantsev Ye. Ye.,

Candidate of Technical Sciences, Professor (Russia)

Korol'chenko D. A.,

Candidate of Technical Sciences, Academician of International Academy of Ecology and Life Safety (Russia)

Leybman M. Ye.,

Honoured Builder of the Russian Federation, Retired Colonel General (Russia)

Merkulov V. A.,

Candidate of Technical Sciences (Russia)

Mishuev A. V.,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Academician of Russian Academy of Natural Sciences (Russia)

Roytman V. M.,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Academician of National Academy of Fire Science, Academician of World Academy of Sciences of Complex Safety (Russia)

Senin N. I.,

Candidate of Technical Sciences, Professor (Russia)

Serkov B. B.,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Full Member of National Academy of Fire Science (Russia)

Puzach C. V.,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Corresponding Member of National Academy of Fire Science (Russia)

Tamrazyan A. G.,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Full Member of World Academy of Sciences for Complex Safety (Russia)

Telichenko V. I.,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Full Member of Russian Academy of Architecture and Construction Sciences, Honoured Scientist of the Russian Federation (Russia)

Topolskiy N. G.,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Academician of Russian Academy of Natural Sciences, Academician of National Academy of Fire Science, Honoured Scientist of the Russian Federation (Russia)

Tychino N. A.,

Doctor of Technical Sciences, Corresponding Member of International Academy of Ecology and Life Safety (Belarus)

Kholshchevnikov V. V.,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Academician and Honoured Member of Russian Academy of Natural Sciences, Honoured Higher Education Employee of the Russian Federation (Russia)

Shebeko Yu. N.,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Full Member of National Academy of Fire Science (Russia)

Thomas Jim Shields,

Professor (Great Britain)

"Pozharovzryvobezopasnost" ("Fire and Explosion Safety") is included in List of periodical scientific and technical publication of the Russian Federation, what are recommended for publishing the main results of competitors for doctoral degree by VAK, in Abstracting Journal and VINITI Database RAS, is included in Russian Citation Index Database.

Information about the journal is annually published in "Ulrich's Periodicals Directory".

No part of this publication may be used or reproduced in any form or by any means without the prior permission of the Publishers.

Reproducing any part of this material a reference to the journal is obligatory.

Authors and advertisers account for contents of given papers and for publishing in the open press. Opinion of Editorial Staff not always coincides with Author's opinion

Signed for printing 12.11.2014

Date of publication 25.11.2014

Format is 60x84 1/8

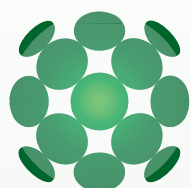
Printing is 5 000 copies

Chalk-overlay mat paper

Offset printing



VI Всероссийская
специализированная выставка



Комплексная безопасность

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ
ИНФОРМАЦИОННЫЙ ПАРТНЕР:

журнал для лидеров
ДЕЛОВОЙ КВАДРАТ
www.dkvadrat.ru

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ИНТЕРНЕТ-ПАРТНЕР:

SEC.RU Короткий путь
к информации



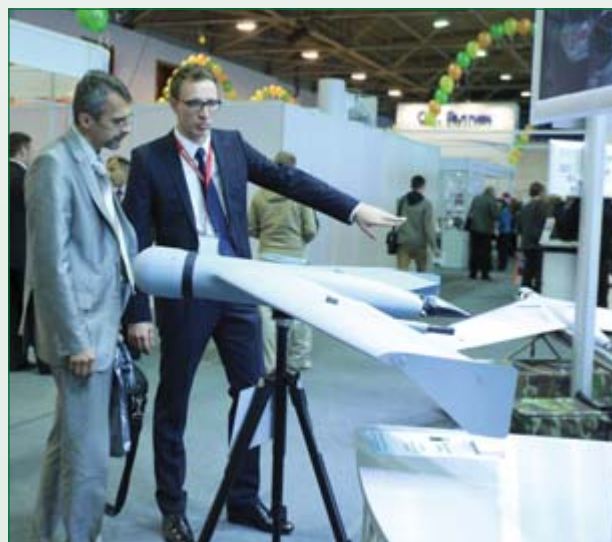
«Ижевск всегда с удовольствием проводит такие мероприятия, чтобы, в первую очередь, продемонстрировать продукцию и разработки наших предприятий, а также посмотреть и поучиться тому, что предлагают наши соседи», — сказал в приветственной речи заместитель Председателя Правительства Удмуртской Республики Андрей Сивцов.

Активное участие в экспозиции приняли государственные структуры, занятые в сфере обеспечения безопасности. Так, выставку открыли зрелищные демонстрационные выступления подразделений Главного управления МЧС России по Удмуртии с использованием экспонатов выставки, в том числе роботизированной техники, а также разработок сотрудников управления. В режиме реального времени спасатели продемонстрировали гостям выставки работу по ликвидации пожара, возникшего в результате ДТП.

На протяжении четырех дней свои достижения представляли предприятия, работающие на рынке систем безопасности, — компании, специализирующиеся на производстве и продаже приводной техники, оборудования для обеспечения пожарной безопасности, средств связи, систем видеонаблюдения, беспилотных летательных аппаратов, средств индивидуальной защиты, спецодежды и обуви.

В Ижевске с 18 по 21 сентября 2014 г. состоялась выставка «Комплексная безопасность», и этот период стал временем интенсивного общения специалистов в области безопасности из разных регионов страны. На выставке свои достижения демонстрировали предприятия из Москвы, Санкт-Петербурга, Самары, Ижевска, Перми, Чайковского и Глазова.

Раскрытию инновационных решений участников выставки способствовал **Всероссийский конкурс перспективных разработок в области безопасности «Есть идея!»**, который проводится второй год подряд и позволяет выявлять перспективные предложения для дальнейшего применения в интересах МЧС России и





других силовых структур. В этом году в четырех номинациях было представлено 12 видов продукции от 6 предприятий. Наиболее перспективными были признаны 5 видов продукции компаний из Ижевска и Чайковского, среди них: блок модернизации подъездных домофонов “Тедофон”, позволяющий производить с домофона вызов службы 112; мобильный дистанционно управляемый энергоблок порошкового тушения КАТРИНА-272; спецодежда из огнестойких и износостойких тканей.



Деловая программа выставки открылась **семинаром “Применение инженерных систем, обеспечивающих безопасность жильцов в многоквартирных домах повышенной этажности”**. Специалисты узнали о комплексной безопасности жилых домов; требованиях, предъявляемых к пожарной безопасности и обеспечению свободного проезда к домам; системах экстренного оповещения жильцов и управления эвакуацией.



На одном из семинаров выставки были подведены предварительные итоги социальной программы “Год защиты слуха”. Эксперты обсудили ряд тем по охране труда на производстве, изменениям в законодательстве, специальным оценкам условий труда и экспертизе труда. Запоминающимся продолжением семинара стала необычная презентация (под выступление барабанщиков) коммуникационных наушников.

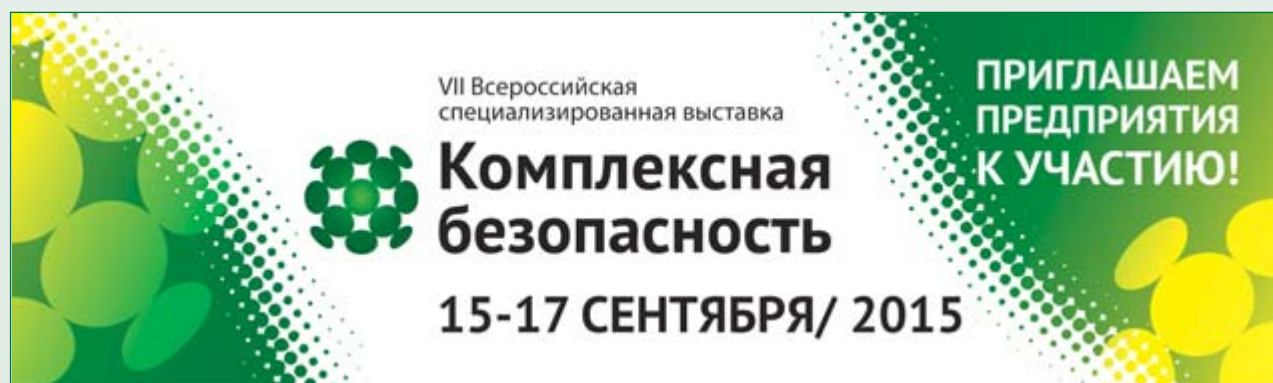
В рамках одного из деловых мероприятий специалисты в подробностях рассказали о новинках оборудования для систем охранного видеонаблюдения.

О пользе и результативности выставки “Комплексная безопасность” говорили как сами участники, так и гости экспозиции. С выставкой ознакомились 2600 посетителей из Удмуртии, Пермского края и Татарстана.

В день закрытия экспозиции начальник Главного управления МЧС России по Удмуртской Республике Петр Фомин подвел итоги и рассказал о планах на будущее: “Я хочу отметить всех участников за активную, творческую и плодотворную работу в области применения новых технологий. Мы определили новый этап в развитии выставки. В будущем году выставку “Комплексная безопасность” в Удмуртии мы планируем проводить три дня: первый — выставка, второй — конференции и семинары, третий — практические учения”.

С фотоальбомом мероприятия можно ознакомиться на сайте safe.vcudm.ru, а также в социальной сети “ВКонтакте”: vk.com/izh_safe.

Тел. оргкомитета: (3412) 730-730.



В. Г. БОРКОВСКАЯ, канд. экон. наук, профессор кафедры комплексной безопасности в строительстве Московского государственного строительного университета (Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; e-mail: Victoria.Borkovskaya@gmail.com)

С. В. АГАПОВ, канд. соц. наук, доцент кафедры комплексной безопасности в строительстве Московского государственного строительного университета (Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26)

УДК 614.841.33

СТАНДАРТЫ И ТРЕБОВАНИЯ ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Дан анализ существующих стандартов и требований к обеспечению пожарной безопасности зданий и сооружений. Приведено описание основных международных и национальных стандартов безопасности. Сделаны предположения о возможности применения для описания опасностей принципов неопределенности Гейзенберга и дополненности Бора. Освещены принципы обеспечения пожарной безопасности. Рассмотрены основные типы стандартов, такие как основополагающие стандарты, групповые стандарты, стандарты на безопасность продукции, стандарты на продукцию.

Ключевые слова: профессиональные риски; риск-менеджмент; безопасность труда; пожарная безопасность; техническое регулирование; гармонизация стандартов.

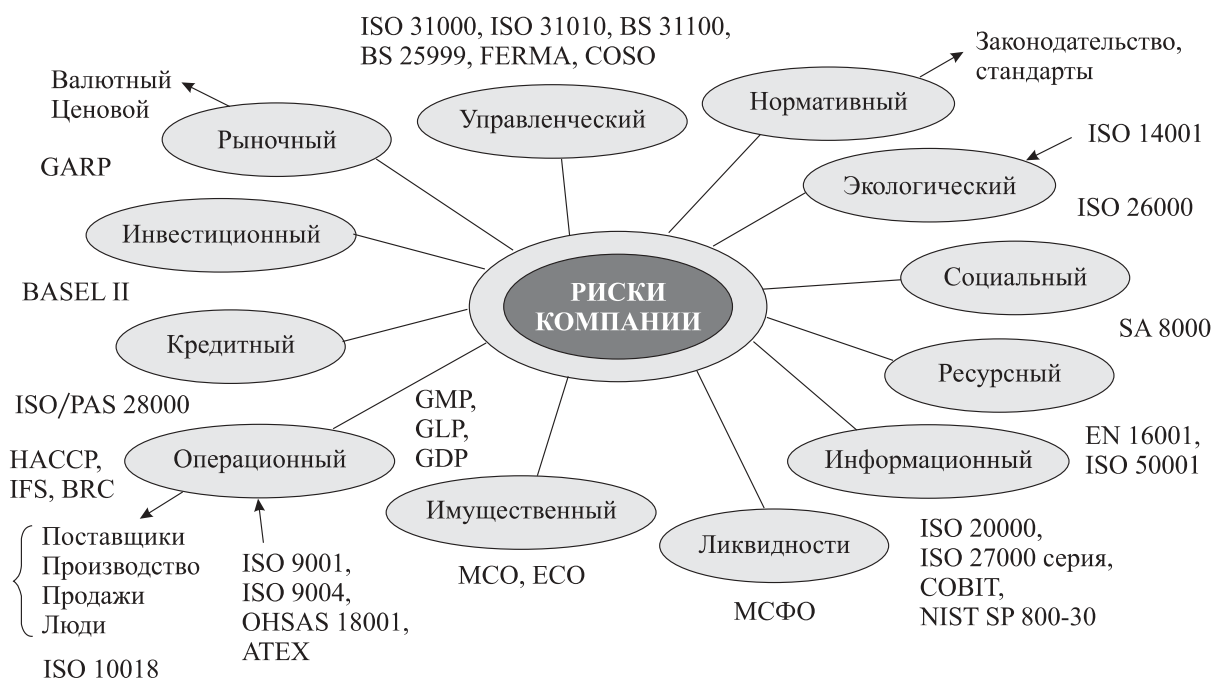
Задание требований безопасности в регламентах (стандартах) должно основываться на анализе риска причинения вреда людям, имуществу или окружающей среде или их сочетанию [1, 2].

По расчетам Гейнриха на один несчастный случай со смертельным исходом приходится около 30 травм с менее тяжелыми последствиями и около 300 других инцидентов, которые могут пройти практически не замеченными. При этом косвенные экономические затраты на ликвидацию последствий в четыре раза превышают прямые.

Для справки, около 20 % всех неблагоприятных событий связано с отказами оборудования, а 80 % — с человеческим фактором. Причем из ошибок, связанных с человеческим фактором, 70 % приходится на скрытые организационные слабости (сокрытие ошибок, отсутствие реакции на них), а около 30 % обусловлено действиями собственно работников.

На рисунке схематически приведены основные риски предприятия и указаны стандарты управления рисками:

- **ЕСО** — Европейские стандарты оценки (Европейская группа оценщиков TEGoVA);
- **TEGoVA** — Европейская группа ассоциаций оценщиков (European Group of Valuers Associations) — организация, объединяющая европейских оценщиков. Одной из главных целей при создании этой организации была разработка общих стандартов оценки, представляющих взгляды профессиональных организаций во всех странах Европейского союза;
- **МСО** — Международные стандарты оценки (имущества). Особенностью русского издания МСО является то, что при его подготовке было обеспечено соответствие используемого в МСО понятийного аппарата Федеральному закону от 29 июня 1998 г. № 135-ФЗ “Об оценочной деятельности в Российской Федерации”. В 1981 г. был образован Международный комитет по стандартам оценки имущества (МКСОИ). Задачей комитета стала корректировка стандартов с учетом мнений разных стран и выявление различий в формулировках или в применении стандартов. Особенно важно для МКСОИ, чтобы международные стандарты оценки были признаны в международной бухгалтерской и другой финансовой отчетности. Поэтому МКСОИ поддерживает постоянные связи с Международным комитетом по стандартам бухгалтерского учета, Международной федерацией бухгалтеров, Международным комитетом по аудиторской деятельности, Международной организацией комиссий по ценным бумагам;
- **МСФО** — Международные стандарты финансовой отчетности (IFRS);
- **BASEL II** — соглашение “Международная конвергенция измерения капитала и стандартов капитала: новые подходы” Базельского комитета по банковскому надзору;
- **BRC** — British Retail Consortium Global standards (стандарты Консорциума Британской торговли);



Пример рисков компании и применимые к ним стандарты

- **COBIT** — Control Objectives for Information and Related Technology (задачи информационных и смежных технологий) — пакет открытых документов, около 40 международных и национальных стандартов и руководств в области управления IT, аудита и IT-безопасности;
- **COSO** — Committee of Sponsoring Organizations of the Treadway Commission (стандарт комитета спонсорских организаций комиссии Тредвея);
- **FERMA** — Federation of European Risk Management Associations (стандарт Федерации европейских ассоциаций риск-менеджеров);
- **GARP** — Global Association of Risk Professionals (стандарт Ассоциации риск-профессионалов);
- **IFS** — International Featured Standards (Международные стандарты по производству и реализации продуктов питания);
- **ISO/PAS 28000** — Specification for security management systems for the supply chain (Системы менеджмента безопасности цепи поставок. Технические условия);
- **NIST SP 800-30** — Risk Management Guide for Information Technology Systems (Руководство по управлению рисками в системах информационных технологий);
- **HACCP** — Hazard Analysis and Critical Control Points (НАССР) (анализ рисков и критические контрольные точки) — концепция, предусматривающая систематическую идентификацию, оценку и управление опасными факторами, существенно влияющими на безопасность продукции;
- **OHSAS 18001** — Occupational Health and Safety Management — серия стандартов, содержащих

требования и руководящие указания к разработке и внедрению систем менеджмента промышленной безопасности и охраны труда (СМПБиОТ), применение которых обеспечивает возможность организации управлять рисками в системе менеджмента и повышать эффективность ее функционирования. Требования стандартов относятся именно к безопасности труда, а не безопасности продукции или услуг компании;

- **ATEX** — директивы ЕС, описывающие требования к оборудованию и работе в потенциально взрывоопасной среде. ATEX получил свое название от французского названия директивы 94/9/EC: *Appareils destinés à être utilisés en ATmosphères EXplosibles*;
- **GMP** — Good Manufacturing Practice (надлежащая производственная практика) — система норм, правил и указаний в отношении производства: лекарственных средств; медицинских устройств; изделий диагностического назначения; продуктов питания; пищевых добавок; активных ингредиентов. В отличие от процедуры контроля качества путем исследования выборочных образцов таких продуктов, которая обеспечивает пригодность к использованию лишь самих этих образцов (и, возможно, партий, изготовленных в ближайшее к данной партии время), стандарт GMP отражает целостный подход, регулирует и оценивает собственно параметры производства и лабораторной проверки;
- **GLP** — Good Laboratory Practice (надлежащая лабораторная практика) — система норм, правил и указаний, направленных на обеспечение со-

гласованности и достоверности результатов лабораторных исследований. Система является утвержденным национальным стандартом РФ с 1 марта 2010 г. (ГОСТ Р 53434–2009). *Главная задача GLP* — обеспечить возможность полного прослеживания и восстановления всего хода исследования. Контроль качества призваны осуществлять специальные органы, периодически инспектирующие лаборатории на предмет соблюдения нормативов GLP. Система устанавливает очень строгие требования к ведению и хранению документации — значительно более жесткие, чем европейские стандарты серии EN 45000. Сферы применения норм GLP определяются законодательно. В первую очередь это относится к разработке новых химических веществ, получению и использованию токсичных веществ и к здравоохранению;

- **GDP** — Good Distribution Practice (надлежащая дистрибьюторская практика) — система правил, направленная на обеспечение качества производства и хранения лекарственных средств. Стандарты GMP/GDP предполагают не простое декларирование производственного процесса, а фактическое выполнение всех положений данных стандартов с целью недопущения выпуска на рынок некачественного лекарственного средства;
- **GCP** — Good Clinical Practice (надлежащая клиническая практика, ГОСТ Р 52379–2005) — международный стандарт этических норм и качества научных исследований, описывающий правила разработки, ведения документации и отчетности об исследованиях, которые подразумевают участие человека в качестве испытуемого (клинические исследования). Соответствие исследования этому стандарту говорит о публичном соблюдении: прав участников исследования; правил по обеспечению их безопасности; стремления к нанесению вреда; требований к достоверности исследований. Эти правила были инициированы в Хельсинской декларации (Declaration of Helsinki) Международной конференции по гармонизации (International Conference on Harmonisation, ICH);
- **ISO 26000** — Social Responsibility (Руководство по социальной ответственности, ГОСТ Р ИСО 26000) [18, 19];
- другие стандарты.

Для описания и анализа опасностей и рисков можно было бы применять дельта-функции Дирака и функции Хэвисайда, так как переход от допустимого риска к недопустимому носит скачкообразный характер.

Принципы и средства обеспечения безопасности

Теоретически можно выделить следующие принципы обеспечения безопасности:

- управленческие (адекватности, контроля, обратной связи, ответственности, плановости, стимулирования, управления, эффективности);
- организационные (защиты временем, информации, резервирования, несовместимости, нормирования, подбора кадров, последовательности, эргономичности);
- технические (блокировки, вакуумирования, герметизации, защиты расстоянием, компрессии, прочности, слабого звена, флегматизации, экранирования);
- ориентирующие (активности оператора, замены оператора, классификации, ликвидации опасности, системности, снижения опасности).

Остановимся подробнее на принципе классификации (категорирования). Он состоит в делении объектов на классы и категории по признакам, связанным с опасностями. Например: санитарно-защитные зоны (5 классов), категории производств (помещений) по взрывопожарной опасности (А, Б, В, Г, Д), категории (классы) по директивам АТЕХ (3 категории оборудования, 6 зон), классы опасности отходов (5 классов — в России, 4 класса — на Украине), классы опасности веществ (4 класса), классы опасности при перевозках опасных грузов (9 классов) и др.

Основные стандарты безопасности

Стандарты безопасности делятся на следующие типы (см. таблицу): основополагающие, групповые, на безопасность продукции, на продукцию [17].

В Европейском союзе требования по оценке профессиональных рисков содержатся в следующих документах:

- требования по введению оценки профессиональных рисков в государствах — членах ЕС — Директива 89/391/ЕЕС;
- требования по безопасности труда на рабочих местах — директивы 89/654/ЕЕС, 89/655/ЕЕС, 89/656/ЕЕС, 90/269/ЕЕС, 90/270/ЕЕС, 1999/92/ЕС и др.; по защите работников от химических, физических и биологических рисков, канцерогенов и мутагенов — 98/24/ЕС, 2000/54/ЕС, 2002/44/ЕС, 2003/10/ЕС, 2004/40/ЕС, 2004/37/ЕС и др.

Особое место в сфере безопасности занимают АТЕХ-директивы: одна — для изготовителей, другая — для пользователей оборудования:

- “АТЕХ 95 оборудование” (Директива 94/9/ЕС) — на оборудование и защитные системы, предназначенные для применения в потенциально взрывоопасных атмосферах;

Примеры стандартов безопасности

№ п/п	Тип стандартов	Стандарт
1	Осново-полагающие	ISO 31000. Risk management — Principles and guidelines (Менеджмент риска. Принципы и руководства)
		IEC/ISO 31010. Risk management — Risk assessment techniques (Менеджмент риска. Методы оценки риска)
		BS 31100. Risk management. Code of practice (Менеджмент риска. Практический кодекс)
		BS 25999. Business continuity management (parts 1, 2) (Управление непрерывностью бизнеса, ч. 1, 2)
		IEC 61160. Risk management. Formal design review (Менеджмент риска. Формальный анализ проекта)
		BS OHSAS 18001. Occupational health and safety management systems. Requirements (Системы менеджмента безопасности труда и здоровья. Требования)
		GS-R-1. Legal and governmental infrastructure for nuclear, radiation, radioactive waste and transport safety. Requirements (Законодательная и правительственная инфраструктура для ядерной и радиационной безопасности, безопасности радиоактивных отходов и транспортировки)
		ISO 22000:2005. Food safety management systems — Requirements for any organization in the food chain (Системы управления безопасностью пищевой продукции. Требования для любой организации в пищевой цепочке)
2	Групповые	ISO 14121. Safety of machinery — Risk assessment (Безопасность машин. Оценка риска)
		ISO 12100. Safety of machinery — Basic concepts, general principles for design (Безопасность машин. Базовые концепции, основные принципы для проектирования)
		ISO 13849. Safety of machinery — Safety-related parts of control systems (Безопасность машин. Безопасность частей систем контроля) [16]
		ATEX 95 Directive 94/9/EC. Equipment and protective systems intended for use in potentially explosive atmospheres (Директива 94/9/EC. Оборудование и защитные системы, предназначенные для применения в потенциально взрывоопасных атмосферах)
		ATEX 137 Directive 99/92/EC. Minimum requirements for improving the safety and health protection of workers potentially at risk from explosive atmospheres (Директива 1999/92/EC. Минимальные требования для улучшения безопасности, охраны труда и здоровья работников, а также потенциального риска от взрывоопасной атмосферы)
		IEC 62198. Project risk management — Application guidelines (Управление риском проекта. Руководство по применению)
		ISO 15190. Medical laboratories — Requirements for safety (Медицинские лаборатории. Требования к безопасности)
		ISO 14971. Medical devices — Application of risk management to medical devices (Медицинские приборы. Применение менеджмента риска к медицинским приборам)
		ISO 14798. Lifts (elevators), escalators and moving walks — Risk assessment and reduction methodology (Лифты, эскалаторы и конвейеры. Методология оценки и снижения риска)
		ISO 15408. Information technology — Security techniques — Evaluation criteria for IT security (Информационная технология. Критерии оценки для безопасности информационной технологии)
3	На безопасность продукции	ISO 10218. Robots for industrial environments — Safety requirements (Промышленные роботы. Требования безопасности)
		IEC 61010–1:2001. Safety requirements for electrical equipment for measurement, control, and laboratory use — Part 1: General requirements (Требования безопасности к оборудованию для измерений, контроля и лабораторного применения. Часть 1: Основные требования)
		IEC 60086–4:2000. Primary batteries — Part 4: Safety of lithium batteries (Батареи первичные. Часть 4: Безопасность литиевых батарей)
		EC 61199. Single-capped fluorescent lamps. Safety specifications (Лампы люминесцентные одноцокольные. Требования безопасности)
		IEC 60335. Household and similar electrical appliances — Safety (Приборы электрические бытового и аналогичного назначения. Безопасность)
		IEC 60065. Audio, video and similar electronic apparatus — Safety requirements (Аудио, видео и подобная электронная аппаратура. Требования безопасности)
		EN 692. Mechanical presses — Safety (Механические прессы. Безопасность)
		EN 50088. Safety of electric toys (Безопасность электрических игрушек)

№ п/п	Тип стандартов	Стандарт
4	На продукцию	Standards of Codex Alimentarius Commission (стандарты Комиссии Кодекс Алиментариус на продукцию CODEX STAN 12–1981, CODEX STAN 13–1981 и др.)
		ISO 3500:2005. Gas cylinders — Seamless steel CO ₂ cylinders for fixed fire-fighting installations on ships (Баллоны газовые. Стальные бесшовные баллоны с углекислым газом для судовых стационарных пожарных установок)
		ISO 4706:2008. Gas cylinders — Refillable welded steel cylinders — Test pressure 60 bar and below (Баллоны газовые. Баллоны стальные сварные заправляемые. Испытательное давление 60 бар и ниже)
		EN 13109:2002. LPG tanks. Disposa (Баллоны для сжиженного газа. Использование)
		EN 13807:2003. Transportable gas cylinders. Battery vehicles. Design, manufacture, identification and testing (Баллоны газовые переносные. Аккумуляторные автомобили. Проектирование, изготовление, идентификация и испытания)
		ГОСТ 10003–90. Стирол. Технические условия
		ГОСТ 10007–80. Фторопласт-4. Технические условия
		ГОСТ 10121–76. Масло трансформаторное селективной очистки. Технические условия
		ГОСТ 10037–83. Автоклавы для строительной индустрии. Технические условия

- “ATEX 137 рабочее место” (Директива 1999/92/ЕС) — минимальные требования для улучшения безопасности, охраны труда и здоровья работников, подвергающихся потенциальному риску от воздействия взрывоопасной атмосферы.

Учитывая важность оценки профессиональных рисков для обеспечения безопасности труда на рабочих местах, Европейское агентство по обеспечению здоровья и безопасности работников в 1996 г. опубликовало “Руководство о порядке проведения оценки рисков” (Guidance on risk assessment at work) и постоянно добавляет много полезных примеров для определения опасностей при оценке профессиональных рисков.

В целом требования европейской Директивы REACH [3] также направлены на обеспечение безопасности. Эта система основана на управлении рисками, связанными с веществами, которые содержатся в химических соединениях, а в отдельных случаях — и в изделиях.

Важное место занимают стандарты системы безопасности труда (ГОСТ ССБТ). Это хорошо выстроенная система, которая существует в немногих странах мира. Так, безопасность технологического оборудования должна соответствовать ГОСТ 12.2.003 [4], безопасность технологических процессов — ГОСТ 12.3.002 [5]. Если на предприятии производятся, хранятся и применяются опасные вещества, то требования к безопасности определяются по ГОСТ 12.1.007 [6]. Системы (устройства, элементы) безопасности на производстве должны соответствовать ГОСТ 12.4.011 [7]. Требования по пожаро- и взрывобезопасности определяются еще и по ГОСТ 12.1.004 [8]. Безопасность строений (сооружений) регламентируется строительными нормами и правилами.

Большое значение имеют также медицинские стандарты и регламенты: GMP — надлежащая производственная практика, GLP — надлежащая лабораторная практика, GDP — надлежащая дистрибуторская практика, GPP — надлежащая аптечная практика и др.

Стандарты безопасности в продовольственной сфере устанавливаются Комиссией Codex Alimentarius. Есть также регламенты по безопасности в ветеринарии и растениеводстве.

Развитие космонавтики и ядерной энергетики, усложнение авиационной техники привели к тому, что изучение безопасности в этих сферах было выделено в отдельную независимую область деятельности. Например, МАГАТЭ была опубликована новая структура стандартов по безопасности — GS-R-1 “Законодательная и правительственная инфраструктура для ядерной и радиационной безопасности, безопасности радиоактивных отходов и транспортировки”. Кроме того, еще в 1969 г. Министерство обороны США приняло стандарт MILSTD-882 “Программа по обеспечению надежности систем, подсистем и оборудования”, в котором изложены требования для всех промышленных подрядчиков по военным программам.

Важными документами являются карты безопасности веществ (MSDS-карты — Material safety data sheet) [9]. MSDS-карты, как правило, содержат следующие разделы:

- сведения о продукте, опасные составляющие, потенциальное воздействие на здоровье (контакт с кожей, воздействие при приеме пищи, предельные дозы, раздражающее действие, возбуждающее действие, взаимно усиливающее действие в контакте с другими химическими веществами, кратковременное воздействие, долговре-

менное воздействие, влияние на репродуктивность, мутагенность, канцерогенность);

- порядок оказания первой медицинской помощи (при попадании на кожу, в глаза, желудок, при вдыхании);
- пожаро- и взрывоопасность (огнеопасность (горючесть), способы тушения, особые инструкции по тушению, опасные продукты сгорания);
- данные по химической активности (химическая стабильность, условия химической активности, опасные продукты распада);
- действия в случае разлива (утечки) (включая утилизацию отходов, распад (токсичность) для водной флоры (фауны), грунта, воздуха);
- способы и средства индивидуальной защиты (технические средства, перчатки, средства защиты органов дыхания и зрения, защитная обувь, защитная одежда);
- требования к хранению вещества и работе с ним (хранение, работа, порядок транспортировки);
- физические характеристики вещества;
- экологическая, нормативная, дополнительная информация.

Такие MSDS-карты составляются производителем вещества и передаются пользователю (потребителю). Данные из MSDS-карт необходимо включать в инструкции — производственные и по охране труда.

Заключение

Специалистам, разрабатывающим стандарты безопасности, необходимо больше внимания уделять гармонизации нормативов, применяемых в различных областях, например использовать подходы, заложенные в принципах неопределенности Гейзенберга и дополнительности Бора. Кроме того, не следует забывать о человеческих ошибках [10] и об устранении организационных слабостей. Введение риск-менеджмента на предприятиях позволит повысить уровень безопасности [17]. В последние годы активно развиваются стандарты риск-менеджмента [11–15]. Изучение и применение этих документов также способствуют улучшению культуры безопасности [17].

Безусловно, в сфере безопасности стандарты, регламенты, нормы, правила, инструкции необходимы, но не менее важно их выполнение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р 51898–2002. Аспекты безопасности. Правила включения в стандарты. — Введ. 01.01.2003 г. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002; Стандартинформ, 2006. URL : www.consultant.ru/document/cons_doc_EXP_388891 (дата обращения: 15.06.2014 г.).
2. BS OHSAS 18001. Британский стандарт 2007. Профессиональные системы безопасности и охраны труда. Требования. URL : <http://www.bsigroup.com/ru-RU/BS-OHSAS-18001-occupational-health-and-safety> (дата обращения: 15.06.2014 г.).
3. Регламент (ЕС) № 1907/2006 Европейского парламента и Совета от 18 декабря 2006 г. по регистрации, оценке, разрешению и ограничению химических веществ (REACH), созданию Европейского химического агентства, вносящий изменения в Директиву 1999/45/ЕС и отменяющий Положение Совета (ЕЭС) № 793/93 и Постановление Комиссии (ЕС) № 1488/94, а также Директиву Совета 76/769, Директивы ЕЭС и Комиссии 91/155/ЕЕС, 93/67/ЕЕС, 93/105/ЕС и 2000/21/ЕС. URL : http://europa.eu/legislation_summaries/internal_market/single_market_for_goods/chemical_products/121282_en.htm (дата обращения: 15.06.2014 г.).
4. ГОСТ 12.2.003–91. ССБТ. Оборудование производственное. Общие требования безопасности. — Введ. 01.01.92 г. — М.: Изд-во стандартов, 1991; Стандартинформ, 2007. URL : www.consultant.ru/document/cons_doc_STR_374 (дата обращения: 15.06.2014 г.).
5. ГОСТ 12.3.002–75. ССБТ. Процессы производственные. Общие требования безопасности. — Введ. 01.07.76 г. — М.: Изд-во стандартов, 1976; ИПК Изд-во стандартов, 2000; Стандартинформ, 2007. URL : vsenorm.com/Category2/1/4294849/4294849653.htm (дата обращения: 15.06.2014 г.).
6. ГОСТ 12.1.007–76. ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. — Введ. 01.01.77 г. — М.: Изд-во стандартов, 1976; 1999; Стандартинформ, 2007. URL : <http://bazazakonov.ru/doc> (дата обращения: 15.06.2014 г.).
7. ГОСТ 12.4.011–89. ССБТ. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация. — Введ. 01.07.90 г. — М.: Изд-во стандартов, 1990; 2001; ИПК Изд-во стандартов, 2004. URL : www.consultant.ru/document/cons_doc_STR_124 (дата обращения: 15.06.2014 г.).
8. ГОСТ 12.1.004–91. ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования. — Введ. 01.07.1992 г. — М.: Изд-во стандартов, 1991; ИПК Изд-во стандартов, 1996, 2002; Стандартинформ, 2006. URL : <http://www.vniipro.ru> (дата обращения: 15.06.2014 г.).

9. ГОСТ Р 12.1.052–97*. ССБТ. Паспорт безопасности вещества (материала). Основные положения (ред. от 01.09.99 г.). — Введ. 01.02.98 г. — М. : Изд-во стандартов, 1997; ИПК Изд-во стандартов, 2001 (дата обращения: 15.06.2014 г.).
10. Reason J. Human error. — New York : Cambridge University Press, 1990. — 316 p.
11. BS 31100. Управление рисками. Код практики. Британский стандарт 2008, 2011. URL : www.rosmintrud.ru/.../Mezhdunarodnye_standarty_upravleniya_riskami (дата обращения: 15.04.2014 г.).
12. CWA 15793. Стандарт лаборатории управления биорисками. Международный стандарт воспроизведен с согласия держателя авторского права, Европейским комитетом по стандартизации — CEN–2008. URL : [http://www.internationalbiosafety.org/Organizations/fde5681c-ca94-4a20-827a-0716f524babc/Resources/Guidelines%20and%20Standards/Biorisk%20Management/CWA%2015793%20\(Russian\).pdf](http://www.internationalbiosafety.org/Organizations/fde5681c-ca94-4a20-827a-0716f524babc/Resources/Guidelines%20and%20Standards/Biorisk%20Management/CWA%2015793%20(Russian).pdf) (дата обращения: 19.02.2014 г.).
13. ISO 31000. Управление рисками — Принципы и руководящие указания. ИСО–2009. URL : <http://www.iso.org/iso/ru/home/standards/iso31000.htm> (дата обращения: 15.06.2014 г.).
14. IEC/ISO 31010. Управление рисками — Методы оценки риска. ИСО–2009. URL : http://www.iso.org/iso/ru/catalogue_detail?csnumber=51073 (дата обращения: 28.05.2014 г.).
15. ISO 15190. Медицинские лаборатории — требования к безопасности. ИСО–2003. URL : [http://www.ifcc.org/ifcc-communications-publications-division-\(cpd\)/ifcc-publications/ejifcc-\(journal\)/e-journal-volumes/ejifcc-2004-vol-15](http://www.ifcc.org/ifcc-communications-publications-division-(cpd)/ifcc-publications/ejifcc-(journal)/e-journal-volumes/ejifcc-2004-vol-15) (дата обращения: 15.06.2014 г.).
16. ГОСТ Р ИСО 13849-1–2003. Безопасность оборудования. Элементы систем управления, связанные с безопасностью. Часть 1. Общие принципы конструирования. — М. : Изд-во стандартов, 2003. URL : <http://vse gost.com/Catalog/60/6073.shtml> (дата обращения: 12.11.2013 г.).
17. Борковская В. Г. Новые требования профессиональных рисков в пожарной безопасности // Пожаровзрывобезопасность. — 2013. — Т. 22, № 12. — С. 9–15.
18. Борковская В. Г. История возникновения международного стандарта ISO 26000 и национального стандарта ГОСТ Р ИСО 26000:12 // Научное обозрение. — 2013. — № 9.
19. Борковская В. Г. Рекомендации по использованию международного стандарта ISO 26000 и национального стандарта ГОСТ Р ИСО 26000:12 // Научное обозрение. — 2013. — № 9.

Материал поступил в редакцию 9 июля 2014 г.

English

STANDARDS AND REQUIREMENTS OF FIRE SAFETY

BORKOVSKAYA V. G., Candidate of Economic Sciences, Professor of Department of Complex Safety in Construction, Moscow State University of Civil Engineering (Yaroslavskoye Shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; e-mail address: Victoria.Borkovskaya@gmail.com)

AGAPOV S. V., Candidate of Social Sciences, Associate Professor of Department of Complex Safety in Construction, Moscow State University of Civil Engineering (Yaroslavskoye Shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation)

ABSTRACT

This article is devoted to the analysis of existing standards and requirements for fire safety of buildings and structures. The article describes the main national and international safety standards. There were made assumptions about the possibility of danger to describe the Heisenberg uncertainty principle and Bohr's complementarity. There have been highlighted principles of fire safety. Also there were discussed the main types of standards, such as the fundamental standards, group standards, standards for product safety, product standards.

Keywords: professional risks; risk management; safety of work; fire safety; technical regulations; standards harmonization.

REFERENCES

1. State standard of Russian Federation 51898–2002. Safety aspects. Guidelines for their inclusion in standards. Moscow, IPK Izdatelstvo standartov, 2002; Standartinform Publ., 2006 (in Russian). Available at: www.consultant.ru/document/cons_doc_EXP_388891 (Accessed 15 June 2014).

2. BS OHSAS 18001. Occupational health and safety management systems. Requirements. British standard 2007. Available at: <http://www.bsigroup.com/ru-RU/BS-OHSAS-18001-occupational-health-and-safety> (Accessed 15 June 2014).
3. Regulation (EC) No. 1907/2006 of the European Parliament and the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No. 793/93 and Commission Regulation (EC) No. 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC. Available at: http://europa.eu/legislation_summaries/internal_market/single_market_for_goods/chemical_products/121282_en.htm (Accessed 15 June 2014).
4. Interstate standard 12.2.003–91. Occupational safety standards system. Industrial equipment. General safety requirements. Moscow, Izdatelstvo standartov, 1991; Standartinform Publ., 2007 (in Russian). Available at: www.consultant.ru/document/cons_doc_STR_374 (Accessed 15 June 2014).
5. Interstate standard 12.3.002–75. SSBT. Manufacturing processes. General safety requirements. Moscow, Izdatelstvo standartov, 1975; IPK Izdatelstvo standartov, 2000; Standartinform Publ., 2007 (in Russian). Available at: vsenorm.com/Category2/1/4294849/4294849653.htm (Accessed 15 June 2014).
6. Interstate standard 12.1.007–76. Occupational safety standards system. Noxious substances. Classification and general safety requirements. Moscow, Izdatelstvo standartov, 1976; 1999; Standartinform Publ., 2007 (in Russian). Available at: <http://bazazakonov.ru/doc> (Accessed 15 June 2014).
7. Interstate standard 12.4.011–89. Occupational safety standards system. Means of protection. General requirements and classification. Moscow, Izdatelstvo standartov, 1990, 2001; IPK Izdatelstvo standartov, 2004 (in Russian). Available at: www.consultant.ru/document/cons_doc_STR_124 (Accessed 15 June 2014).
8. Interstate standard 12.1.004–91*. Occupational safety standards system. Fire safety. General requirements. Moscow, Izdatelstvo standartov, 1991; Standartinform Publ., 2006 (in Russian). Available at: <http://www.vniipo.ru> (Accessed 15 June 2014).
9. State standard 12.1.052–97*. Occupational safety standards system. Substances (material). Safety passport. Basic principles. Moscow, Izdatelstvo standartov, 1997; IPK Izdatelstvo standartov, 2001 (in Russian).
10. Reason J. *Human error*. New York, Cambridge University Press, 1990. 316 p.
11. BS 31100. Risk management — Code of practice. British standard 2011. Available at: <http://shop.bsigroup.com/ProductDetail/?pid=000000000030228064> (Accessed 15 April 2014).
12. CWA 15793. Laboratory biorisk management standard. International Standard is reproduced with the consent of the copyright, the European Committee for Standardization — CEN–2008. Available at: http://www.uab.cat/doc/CWA15793_2011 (Accessed 19 February 2014).
13. ISO 31000. Risk management — Principles and guidelines. ISO–2009. Available at: <http://www.iso.org/iso/ru/home/standards/iso31000.htm> (Accessed 15 June 2014).
14. IEC/ISO 31010. Risk management — Risk assessment techniques. ISO–2009. Available at: http://www.iso.org/iso/ru/catalogue_detail?csnumber=51073 (Accessed 28 May 2014).
15. ISO 15190. Medical laboratories — Requirements for safety. ISO–2003. Available at: [http://www.ifcc.org/ifcc-communications-publications-division-\(cpd\)/ifcc-publications/ejifcc-\(journal\)/e-journal-volumes/ejifcc-2004-vol-15](http://www.ifcc.org/ifcc-communications-publications-division-(cpd)/ifcc-publications/ejifcc-(journal)/e-journal-volumes/ejifcc-2004-vol-15) (Accessed 15 June 2014).
16. ISO 13849-1–2003. Safety of machinery. Parts of control systems related to security. Part 1: General principles for design. Moscow. Publisher standards, 2003. Available at: <http://vsegost.com/Catalog/60/6073.shtml> (Accessed 12 October 2013).
17. Borkovskaya V. G. Novyye trebovaniya professionalnykh riskov v pozharной bezopasnosti [New requirements professional risks in fire safety]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2013, vol. 22, no. 12, pp. 9–15.
18. Borkovskaya V. G. Istoriya vozniknoveniya mezhdunarodnogo standarta ISO 26000 i natsionalnogo standarta GOST R ISO 26000:12 [History of the appearance of the international standard ISO 26000 and the national standard GOST R ISO 26000:12]. *Nauchnoye obozreniye — Scientific Review*, 2013, no. 9.
19. Borkovskaya V. G. Rekomendatsii po ispolzovaniyu mezhdunarodnogo standarta ISO 26000 i natsionalnogo standarta GOST R ISO 26000:12 [Recommendations for the use of the international standard ISO 26000 and the national standard GOST R ISO 26000:12]. *Nauchnoye obozreniye — Scientific Review*, 2013, no. 9.

Д. В. АНТОНОВ, студент Энергетического института Национального исследовательского Томского политехнического университета (Россия, 634050, г. Томск, просп. Ленина, 30; e-mail: 1aadsdfn@gmail.com)

Р. С. ВОЛКОВ, младший научный сотрудник кафедры автоматизации теплоэнергетических процессов Энергетического института Национального исследовательского Томского политехнического университета (Россия, 634050, г. Томск, просп. Ленина, 30; e-mail: romanvolkov@tpu.ru)

М. В. ЗАБЕЛИН, инженер кафедры автоматизации теплоэнергетических процессов Энергетического института Национального исследовательского Томского политехнического университета (Россия, 634050, г. Томск, просп. Ленина, 30; e-mail: maxxxz91@mail.ru)

П. А. СТРИЖАК, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры автоматизации теплоэнергетических процессов Энергетического института Национального исследовательского Томского политехнического университета (Россия, 634050, г. Томск, просп. Ленина, 30; e-mail: pavelspa@tpu.ru)

УДК 536.4

ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ КАПЕЛЬ ВОДЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ИХ ДЕФОРМАЦИИ В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

С использованием высокоскоростных (до 10^5 кадров в секунду) видеорегистрирующих кросс-корреляционных комплексов и панорамных оптических методов выполнено экспериментальное исследование влияния начальной температуры капель воды на характеристики их деформации в газовой среде (воздухе при умеренных температурах и продуктах сгорания, соответствующих типичным пожарам и возгораниям). Установлены характерные “циклы деформации”. Измерены их протяженности, длительности и амплитуды. Определены характерные формы капель и времени их существования при различных начальных температурах воды. Установлены характеристики деформации водяных капель при максимально возможных температурах поверхности капель и средних температурах пожаров.

Ключевые слова: капли воды; высокотемпературные газы; “холодный” воздух; деформация; конфигурация; форма; площадь поверхности испарения.

Введение

Теоретические [1–5] и экспериментальные [6–10] исследования показали, что интенсифицировать испарение воды в зоне тушения пожара можно за счет измельчения капель, изменения угла и скоростей их распыления, предварительного подогрева, введения в состав тушащей жидкости инородных негорючих твердых включений и других операций. Сформулированные заключения исследований [1–10] расширяют известные представления [11–18] в области специализированных систем тушения пожаров тонкораспыленной водой, с использованием “водяного тумана”, “водяной завесы” и т. д. В то же время результаты, приведенные в [8–10], показывают, что капли полидисперсных потоков тушащих жидкостей могут быть частично (а иногда полностью) унесены продуктами сгорания из зоны пожара. Установлены также характерные условия дробления, коагуляции и полного испарения капель [6–10]. Выявлено [9, 10], что определяющую роль может играть

деформация поверхности капель. До настоящего времени эти процессы не исследованы в полной мере (особенно для разных условий теплообмена). Получившие в последние годы широкое применение панорамные оптические методы (в частности, “Particle Image Velocimetry” и “Interferometric Particle Imaging”) [19–21] позволяют исследовать рассматриваемые процессы с высокой дискретизацией времени.

Представляет интерес исследование макроскопических закономерностей деформации капель воды при их движении в газовой среде с использованием скоростных видеокамер и панорамных оптических методов [19–21]. При этом целесообразно изучить изменение формы для капель воды с разной начальной температурой, так как этот фактор является определяющим [6–8] при интенсификации эндотермических фазовых превращений в зоне пожара. Изменение начальной температуры воды [8] можно считать рациональным при пожаротушении зданий и сооружений, но эффективность этого подхода в

значительной степени зависит от времени существования (полного испарения) капель воды в зоне пожара. Этот параметр определяется площадью поверхности капель, которая, в свою очередь, зависит от интенсивности деформации последних. В связи с этим целесообразно исследовать закономерности деформации капель воды с различной начальной температурой в газовой среде при умеренных температурах, а также при высоких, соответствующих непосредственно типичным пламенам.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование влияния начальной температуры капель воды на характеристики их деформации в газовой среде.

Экспериментальный стенд и методы исследований

Для исследований использовался экспериментальный стенд (рис. 1), аналогичный применяемому в экспериментах, описанных в [6–8]. В отличие от последних дополнительно использовалась высокоскоростная (до 10^5 кадров в секунду) видеокамера.

Стенд обеспечивал видеорегистрацию прохождения одиночными каплями воды в газовой среде расстояния 1 м от дозатора 11 до уловителя 13. Начальные размеры капель воды варьировались в диапазоне 3–6 мм (в качестве начального характерного размера принимался диаметр d_0 при отрыве от до-

затора 11). Начальные скорости капель u_0 варьировались в диапазоне 0–3 м/с. При испускании дозатором 11 каплей на отрезке длиной 1 м обеспечивалось возрастание скоростей u до 5 м/с.

Исследовалось движение капель в воздухе при изменении температуры последнего от 280 до 300 К, а также через газы (продукты сгорания) с температурой около 1100 К. Для формирования высокотемпературной газовой среды (аналогично экспериментам [6–8]) применялся вертикальный цилиндрический канал 14 (высота 1 м, диаметр 0,3 м) из огнеупорного жаростойкого светопрозрачного стекла (см. рис. 1). Для обеспечения относительно низких температур воздуха в цилиндрическом канале 14 (около 280 К) выполнялась наружная термоизоляция его с использованием льда. Умеренные (около 300 К) температуры воздуха в цилиндре 14 обеспечивались с использованием системы 18. Начальная температура воды T_w изменялась в диапазоне 283–363 К с применением системы нагревательных камер [6–8].

Вне зависимости от начальных температур газов и воды методика проведения экспериментов предусматривала следующие процедуры. Капли воды с заданными начальными размерами d_0 и скоростью u_0 выходили из дозатора 11 и пролетали в воздухе до уловителя 13 расстояние 1 м. Процесс движения каплей регистрировался видеокамерой 1 с частотой 10^5 кадров в секунду. Проводилось не менее 10 экспериментов для каждого размера и скорости капель при прочих неизменных условиях. После обработки видеogramм на персональном компьютере (ПК) 7 выделялись участки с характерными изменениями конфигурации капель. Фиксировались интервалы времени t_d , в течение которых капли завершают полный “цикл деформации”, т. е. последовательно дважды принимают близкую к идентичной форму. Расстояние между дозатором 11 и уловителем 13 разделялось на группу участков, характеризующих соответствующие “деформационные циклы” (вычислялись их длительность t_d и протяженность l_d). Для каждого из выделенных участков с использованием кросс-корреляционной камеры 2, лазера 3 и синхронизатора 4 проводилось измерение размеров капель. Выполнено 10 экспериментов с идентичными размерами и скоростями капель. Каждая видеogramма разделялась на расчетные области размером 32×32 пикселей. Вычислялся масштабный коэффициент γ в соответствии с рекомендациями [19–21]. Для видеogramм экспериментов значения γ изменялись в диапазоне 0,01–0,10 мм/пиксель. С использованием алгоритмов [19–21] и методик [6–8] вычислялись максимальные диаметры капель в пикселях, а затем с применением коэффициента γ выполнялся пересчет их в миллиметры. Определялись максимальный

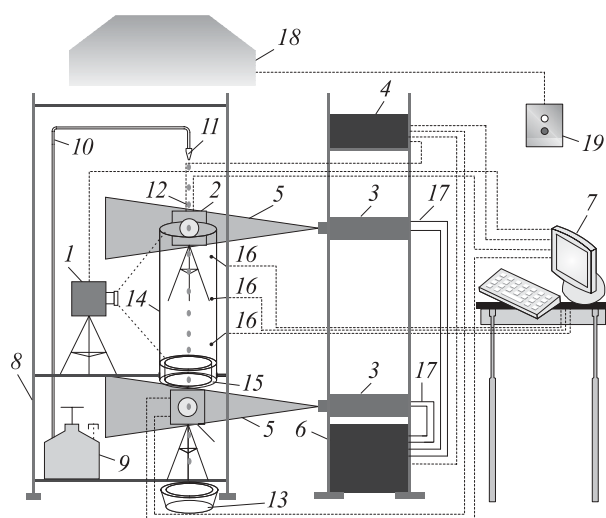


Рис. 1. Схема экспериментального стенда: 1 — видеокамера; 2 — кросс-корреляционная камера; 3 — двойной твердотельный импульсный лазер; 4 — синхронизатор ПК, кросс-корреляционной камеры и лазера; 5 — световой “нож”; 6 — генератор лазерного излучения; 7 — ПК; 8 — штатив; 9 — емкость с водой; 10 — канал подачи воды; 11 — дозатор; 12 — капли воды; 13 — уловитель; 14 — цилиндр из жаростойкого светопрозрачного материала; 15 — полый цилиндр с горючей жидкостью во внутреннем пространстве; 16 — термопары; 17 — канал движения охлаждающей жидкости лазера; 18 — нагнетательная система; 19 — пульт управления нагнетательной системой

поперечный (относительно направления движения) размер капли d_x (мм), максимальный продольный размер капли d_y (мм), абсолютный максимальный размер капли $d_{\max}$ (мм). Для оценки изменения размеров капель в процессе деформации использовались относительные переменные: $\Delta_x = (d_x - d_0)/d_0$, $\Delta_y = (d_y - d_0)/d_0$, $\Delta_{\max} = (d_{\max} - d_0)/d_0$. Систематические погрешности измерения размеров капель, определенные по методикам [22–24], составили 10^{-5} м.

По результатам обработки видеogramм кросс-корреляционной камеры 2 для каждого из “деформационных циклов” при вычисленных параметрах d_x , d_y и $d_{\max}$ уточнялись значения t_d и l_d . Систематические погрешности определения времен t_d и расстояний l_d с помощью кросс-корреляционной камеры 2 при $\gamma = 0,01 \pm 0,10$ мм/пиксель не превышали соответственно 10^{-5} с и 10^{-4} м (с использованием методик [22–24]).

Эксперименты показали, что случайные погрешности вычисления диаметров капель d_x , d_y и $d_{\max}$ составили около 6 %, времен t_d — не более 4 %, протяженностей l_d — 7 %.

Результаты исследований и их обсуждение

Выполненные эксперименты позволили установить особенности перехода от одной формы капель к другой при деформации последних в газовой среде (при различных температурах капель воды) (рис. 2). Во-первых, следует отметить непрерывный процесс деформации (время принятия каплей одной из условных форм не превышает 15 % от общего времени движения). Во-вторых, времена переходов от сферической формы к эллипсоидальной (и наоборот) значительно отличаются. Это можно объяснить соответствующим действием сил сопротивления для разных форм капель [25]. Для эллипсоидов эти силы кратно выше, чем для сфер. При возрастании площади поверхности капель силы сопротивления увеличиваются, поэтому движение капель в форме эллипсоидов, вытянутых в поперечном относительно движения капель направлении, замедляется внешней газовой средой существенно интенсивнее. Это приводит к росту времени перехода от сферы к эллипсоиду (см. рис. 2). Обратный переход характеризуется меньшим временем вследствие снижения сил сопротивления. В-третьих, с повышением начальной температуры воды время перехода возрастает. Особенно это хорошо видно при переходе от сферы к эллипсоиду (см. рис. 2). Полученный результат можно объяснить интенсификацией фазовых превращений при повышении температуры воды и в условиях умеренных температур газовой среды. Даже относительно умеренные скорости вдува паров с поверхности капли приводят к

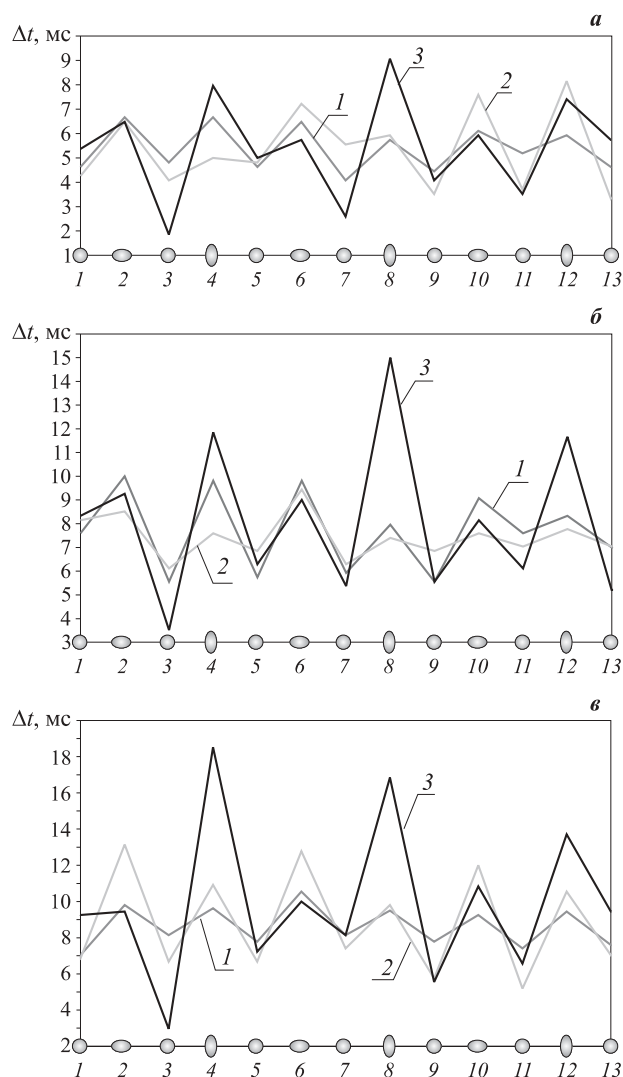


Рис. 2. Времена переходов от одной формы капель к другой в пределах нескольких последовательных циклов деформации: а — $d_0 = 3,8$ мм; б — $d_0 = 4,8$ мм; в — $d_0 = 5,5$ мм; 1 — $T_w = 275$ К; 2 — $T_w = 305$ К; 3 — $T_w = 360$ К

формированию вокруг нее буферного парового слоя. Этот слой увеличивает действие сил сопротивления движению капель, и, как следствие, времена Δt возрастают (см. рис. 2). В-четвертых, с увеличением размеров капель выделенные особенности становятся более значимыми.

Полученные результаты анализа времен перехода от одной формы капель к другой позволяют объяснить выявленные в экспериментах отличия характерных длительностей и протяженностей “циклов деформации” (рис. 3 и 4).

Из рис. 3 и 4 видно, что значения времени t_d возрастают вследствие увеличения Δt с повышением температур капель, а протяженность уменьшается. Это обусловлено снижением скоростей движения капель в результате интенсификации фазовых превращений и роста сил сопротивления. Следует отметить, что при умеренных и низких температурах

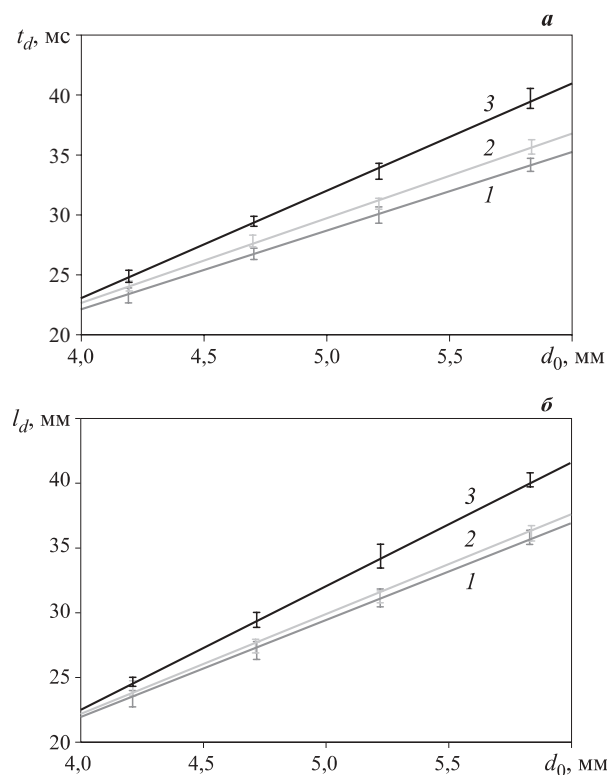


Рис. 3. Протяженность (а) и длительность (б) “циклов деформации” при различных начальных температурах капель: 1 — $T_w = 275$ К; 2 — $T_w = 305$ К; 3 — $T_w = 360$ К

газов эти эффекты играют довольно ограниченную роль. Их влияние с ростом температур газов кратно усиливается, и при температурах, соответствующих типичным пожарам, данные факторы становятся значимыми. Для зависимостей, приведенных на рис. 3 и 4, получены аппроксимационные выражения, которые можно использовать при прогнозировании характеристик деформации капель:

$$t_d = 3,9097d_0^{1,256}, l_d = 5,4289d_0^{1,080}$$

при $4 < d_0 < 6$ мм, $u = 1$ м/с, $T_g = 298$ К, $T_w = 275$ К;

$$t_d = 3,7496d_0^{1,292}, l_d = 3,4203d_0^{1,365}$$

при $4 < d_0 < 6$ мм, $u = 1$ м/с, $T_g = 298$ К, $T_w = 300$ К;

$$t_d = 2,3381d_0^{1,607}, l_d = 2,7223d_0^{1,555}$$

при $4 < d_0 < 6$ мм, $u = 1$ м/с, $T_g = 298$ К, $T_w = 360$ К.

На рис. 5 приведены типичные значения амплитуд деформации капель воды в рассматриваемых условиях. Можно отметить, что в пределах начальных “циклов деформации” изменения амплитуд Δ_x , Δ_y и $\Delta_{\max}$ при различных рассматриваемых температурах капель можно считать несущественными (см. рис. 5). Однако с ростом времен движения капель через газовую среду (особенно в условиях высоких температур) вследствие эндотермических фазовых превращений размеры капель уменьшаются и амплитуды Δ_x , Δ_y и $\Delta_{\max}$ изменяются более масш-

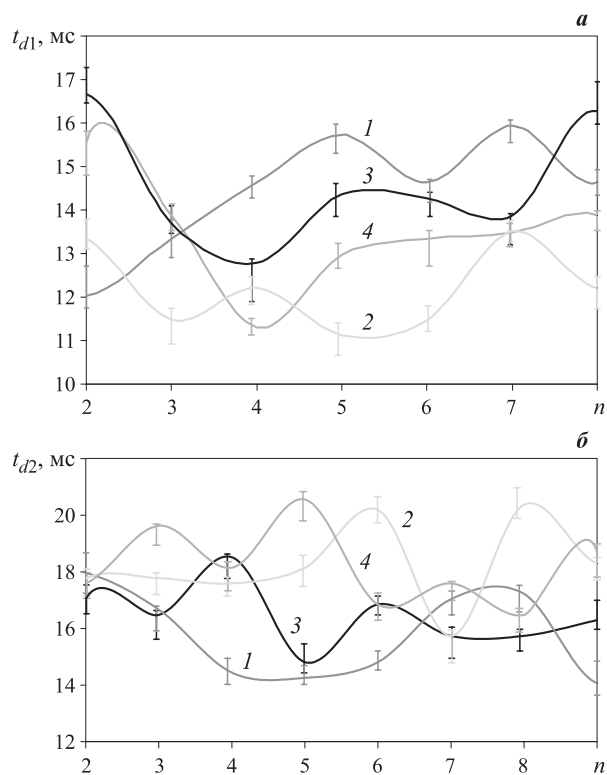


Рис. 4. Времена первого (а) и второго (б) полуциклов деформации: 1 — $T_w = 300$ К, $T_g = 300$ К; 2 — $T_w = 300$ К, $T_g = 1100$ К; 3 — $T_w = 360$ К, $T_g = 300$ К; 4 — $T_w = 360$ К, $T_g = 1100$ К

табно. Установлено, что с уменьшением размеров капель амплитуды Δ_x , Δ_y и $\Delta_{\max}$ несколько возрастают, поэтому в условиях повышенных начальных температур воды и внешних газов значения Δ_x , Δ_y и $\Delta_{\max}$ с ростом числа последовательных “циклов деформации” увеличиваются.

Следует также отметить, что практически все характеристики исследуемого процесса деформации капель с ростом числа пройденных циклов изменяются в связи с нелинейным повышением скорости перемещения капель. Установлено, что даже в пределах одного “цикла деформации” скорость движения капель может кратно меняться. При этом также кратно изменяется и прирост скорости в зависимости от условий теплообмена. Эксперименты показали, что с повышением скоростей движения капель амплитуды деформации последних уменьшаются, протяженность циклов увеличивается, а их длительность снижается. Установленные закономерности обусловлены ростом массовых и инерционных сил, действующих на капли.

Для времен и протяженностей “циклов деформации” в зависимости от скоростей и размеров водяных капель получены следующие аппроксимационные выражения:

$$t_d = 4,0959d_0^{1,2211}, l_d = 1,9007d_0^{1,7481}$$

при $4 < d_0 < 6$ мм, $u = 1$ м/с, $T_g = 298$ К, $T_w = 313$ К;

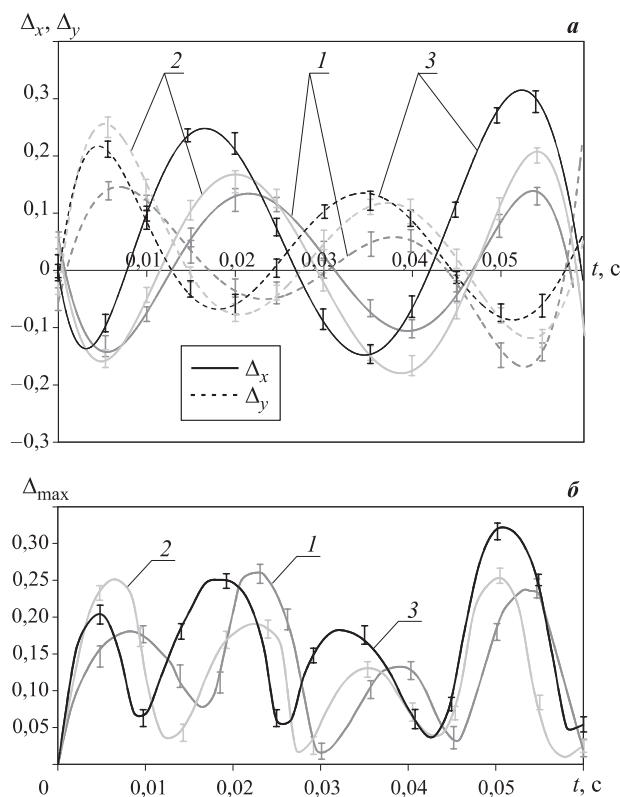


Рис. 5. Амплитуды деформации капель в пределах нескольких циклов: а — Δ_x , Δ_y ; б — $\Delta_{\max}$; 1 — $T_w = 275$ К; 2 — $T_w = 305$ К; 3 — $T_w = 360$ К ($d_0 = 3,8$ мм)

$$t_d = 2,7766d_0^{1,4731}, \quad l_d = 6,7867d_0^{1,3305}$$

при $4 < d_0 < 6$ мм, $u = 2$ м/с, $T_g = 298$ К, $T_w = 313$ К;

$$t_d = 3,4813d_0^{1,3741}, \quad l_d = 9,467d_0^{1,3352}$$

при $4 < d_0 < 6$ мм, $u = 3$ м/с, $T_g = 298$ К, $T_w = 313$ К;

$$t_d = 22,071 \exp(-0,02u), \quad l_d = 22,08u^{0,9935}$$

при $0,5 < u < 4$ м/с, $d_0 = 4$ мм, $T_g = 298$ К, $T_w = 313$ К;

$$t_d = 32,09 \exp(-0,015u), \quad l_d = 38,722u^{0,9424}$$

при $0,5 < u < 4$ м/с, $d_0 = 4,8$ мм, $T_g = 298$ К, $T_w = 313$ К;

$$t_d = 39,922 \exp(-0,033u), \quad l_d = 31,868u^{0,9637}$$

при $0,5 < u < 4$ м/с, $d_0 = 5,5$ мм, $T_g = 298$ К, $T_w = 313$ К.

В результате анализа видеogramм экспериментов выделены два возможных режима деформации капель. На рис. 6 приведены условные и реальные изображения капель, соответствующие установленным режимам. Представленные выше значения характеристик процесса деформации соответствуют первому режиму. Для второго режима значения амплитуд, длительностей и протяженностей “циклов деформации” на 7–11 % выше. Условия протекания рассматриваемых режимов связаны с технологией испускания капель дозатором. В частности, увеличение частоты испускания капель (более 1 капли в секунду) и угла наклона дозатора (смещение

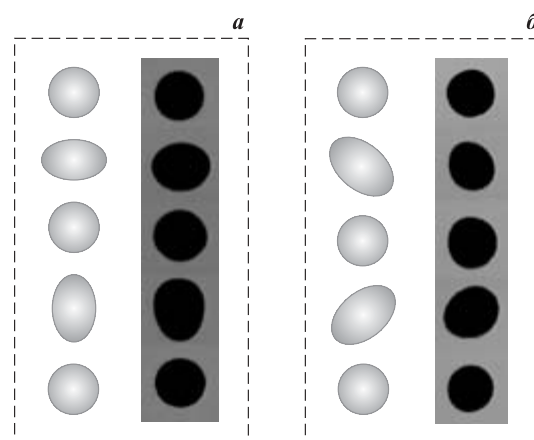


Рис. 6. Условные (слева) и реальные (справа) формы капель для первого (а) и второго (б) режимов деформации

относительно 90° к уловителю) приводит к реализации второго режима.

В результате обобщения полученных результатов можно заключить, что скорость движения капель и их начальные размеры определяющим образом влияют на характеристики деформации, в частности на характерные формы и времена их сохранения в процессе движения. Это, в свою очередь, сильно влияет на характерные площади поверхностей капель. Вследствие этого существенно изменяются условия теплообмена капель с газовой средой, что при повышенных температурах, соответствующих типичным пожарам, крайне важно. Эти закономерности целесообразно учитывать при распылении воды в зону пламени, так как капли на начальном участке двигаются через газы с умеренными температурами, а затем достигают области с тепловыми потоками высокой и даже очень высокой плотности. Анализ полученных зависимостей для одиночных капель и результатов экспериментов [6–8] позволяет сделать вывод о значительных масштабах влияния на условия теплообмена рассматриваемых эффектов и для полидисперсных потоков. Это обусловлено тем, что при движении капель в виде большой совокупности добавляются эффекты их коагуляции, типичные механизмы которой рассмотрены в [7, 8]. В то же время результаты экспериментов позволяют прогнозировать характерные формы капель, площади их поверхности, скорости перемещения, а также действующие на капли массовые и инерционные силы. Эти результаты можно распространять и на полидисперсные потоки при известных концентрациях капель, так как известны характерные температуры газов и капель для разных по дисперсности потоков [1–5].

Заключение

Выполненные эксперименты показали, что повышение температуры воды T_w перед ее распыле-

нием в газовую среду увеличивает характерные времена и уменьшает протяженность “циклов деформации” капель жидкости, что обусловлено интенсификацией фазовых превращений даже при относительно умеренных температурах газовой среды T_g . В зоне повышенных температур T_g , соответствующих типичным пожарам и возгораниям, этот эффект становится еще более значимым.

Результаты экспериментальных исследований показывают, что предварительно подогретые капли воды двигаются медленнее как вне, так и в зоне по-

жара. В связи с этим для достижения подаваемой подогретой водой охваченных огнем конструкций, зданий и сооружений целесообразно повышать скорость распыления u . Для интенсификации же испарения воды в зоне пламени следует повышать температуру T_w и снижать скорость u (тем самым увеличивая время парообразования).

Данная работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 14-39-00003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков Р. С., Кузнецов Г. В., Стрижак П. А. Численная оценка оптимальных размеров капель воды в условиях ее распыления средствами пожаротушения в помещениях // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 5. — С. 74–78.
2. Стрижак П. А. Численное исследование условий испарения совокупности капель воды при движении в высокотемпературной газовой среде // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 8. — С. 26–31.
3. Стрижак П. А. Численный анализ процесса испарения капли, движущейся в струе воды через высокотемпературные продукты сгорания // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 9. — С. 17–22.
4. Глушков Д. О., Кузнецов Г. В., Стрижак П. А. Численное исследование тепломассопереноса при движении “тандема” капель воды в высокотемпературной газовой среде // Тепловые процессы в технике. — 2012. — № 12. — С. 531–538.
5. Высокоморная О. В., Кузнецов Г. В., Стрижак П. А. Тепломассоперенос при движении капель воды в высокотемпературной газовой среде // Инженерно-физический журнал. — 2013. — Т. 86, № 1. — С. 59–65.
6. Волков Р. С., Высокоморная О. В., Кузнецов Г. В., Стрижак П. А. Экспериментальное исследование закономерностей испарения тонкораспыленной воды при движении через высокотемпературные продукты сгорания // Бутлеровские сообщения. — 2013. — Т. 35, № 9. — С. 38–46.
7. Волков Р. С., Кузнецов Г. В., Стрижак П. А. О некоторых физических закономерностях испарения распыленной воды при движении через высокотемпературные продукты сгорания // Известия Томского политехнического университета. — 2013. — Т. 323, № 2. — С. 201–207.
8. Волков Р. С., Кузнецов Г. В., Стрижак П. А. Экспериментальное исследование влияния начальной температуры распыленной воды на интенсивность ее испарения при движении через пламя // Пожаровзрывобезопасность. — 2014. — Т. 23, № 3. — С. 12–21.
9. Волков Р. С., Кузнецов Г. В., Стрижак П. А. Влияние начальных параметров распыленной воды на характеристики ее движения через встречный поток высокотемпературных газов // Журнал технической физики. — 2014. — Т. 84, № 7. — С. 15–23.
10. Волков Р. С., Кузнецов Г. В., Стрижак П. А. Особенности испарения двух капель воды, движущихся последовательно через высокотемпературные продукты сгорания // Теплофизика и аэромеханика. — 2014. — Т. 21, № 2. — С. 269–272.
11. Wighus R. Water mist fire suppression technology — status and gaps in knowledge // Proceedings of the International Water Mist Conference. — Vienna, 2001. — P. 1–26.
12. Karpov A. I., Novozhilov V. B., Galat A. A., Bulgakov V. K. Numerical modeling of the effect of fine water mist on the small scale flame spreading over solid combustibles // Fire Safety Science : Proceeding of Eight International Symposium. — 2005. — Vol. 27. — P. 753–764.
13. Соковиков В. В., Тугов А. Н., Гришин В. В., Камышев В. Н. Автоматическое водяное пожаротушение с применением тонкораспыленной воды на электростанциях // Энергетик. — 2008. — № 6. — С. 37–38.
14. Сегаль М. Д. Использование тонкораспыленной воды для повышения противопожарной защиты кабельных сооружений АЭС // Проблемы безопасности и чрезвычайных ситуаций. — 2011. — № 4. — С. 61–64.

15. *Корольченко Д. А., Громовай В. Ю., Ворогушин О. О.* Применение тонкораспыленной воды для тушения пожаров в высотных зданиях // Пожаровзрывобезопасность. — 2011. — Т. 20, № 9. — С. 54–57.
16. *Abbud-Madrid A., Watson D., McKinnon J. T.* On the effectiveness of carbon dioxide, nitrogen and water mist for the suppression and extinction of spacecraft fires // Suppression and Detection Research and Applications Conference. — Orlando, USA, 2007.
17. *Carriere T., Butz J. R., Naha S., Brewer A., Abbud-Madrid A.* Fire suppression test using a handheld water mist extinguisher designed for the International space station // 42nd International Conference on Environmental Systems. — California, USA, 2012.
18. *Rodriguez B., Young G.* Development of International space station fine water mist portable fire extinguisher // 43rd International Conference on Environmental Systems. — Vail, CO, 2013.
19. *Keane R. D., Adrian R. J.* Theory of cross-correlation analysis of PIV images // Applied Scientific Research. — 1992. — Vol. 49. — P. 191–215.
20. *Westerweel J.* Fundamentals of digital particle image velocimetry // Measurement Science and Technology. — 1997. — Vol. 8. — P. 1379–1392.
21. *Foucaut J. M., Stanislas M.* Some considerations on the accuracy and frequency response of some derivative filters applied to particle image velocimetry vector fields // Measurement Science and Technology. — 2002. — Vol. 13. — P. 1058–1071.
22. *Шенк Х.* Теория инженерного эксперимента. — М.: Мир, 1972. — 381 с.
23. *Зайдель А. Н.* Элементарные оценки ошибок измерений / Академия наук СССР. — 3-е изд., испр. и доп. — Л.: Наука, 1968. — 96 с.
24. *Полежаев Ю. В., Юрьевич Ф. Б.* Тепловая защита. — М.: Энергия, 1976. — 391 с.
25. *Терехов В. И., Пахомов М. А.* Тепломассоперенос и гидродинамика в газокapельных потоках. — Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2009. — 284 с.

Материал поступил в редакцию 9 сентября 2014 г.

English

INFLUENCE OF THE INITIAL TEMPERATURE OF WATER DROPLETS ON CHARACTERISTIC OF THEIR DEFORMATION IN THE GAS AREA

ANTONOV D. V., Student of Institute of Power Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University (Lenina Avenue, 30, Tomsk, 634050, Russian Federation; e-mail address: 1aadsdfn@gmail.com)

VOLKOV R. S., Low Researcher of Automation Thermal and Power Processes Department, Institute of Power Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University (Lenina Avenue, 30, Tomsk, 634050, Russian Federation; e-mail address: romanvolkov@tpu.ru)

ZABELIN M. V., Engineer of Automation Thermal and Power Processes Department, Institute of Power Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University (Lenina Avenue, 30, Tomsk, 634050, Russian Federation; e-mail address: maxxxz91@mail.ru)

STRIZHAK P. A., Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of Automation Thermal and Power Processes Department, Institute of Power Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University (Lenina Avenue, 30, Tomsk, 634050, Russian Federation; e-mail address: pavelspa@tpu.ru)

ABSTRACT

The article presents scheme, technique and experimental investigation results of influence of the initial temperature of water droplets on characteristic of their deformation at movement in the gas area. The modern cross-correlation systems and high-speed video registration equipment were used for the experimental researches. It is established that the measurement errors of droplet sizes are no more than 6 %, times — 4 %, cycles length — 7 %.

Influence of the initial temperature of water droplets on characteristic times and length of “deformation cycles” is established. Deformation amplitudes of droplets within several cycles are specified. It is shown that with growth of the initial temperature of droplets the transition times from spherical forms to ellipsoidal in “deformation cycles” increase. Approximating expressions for

a predictive assessment of times and lengths of “deformation cycles” of water droplets at their movement in the gas area are received.

It is shown that the heated water droplets move slowly inside a fire zone and beyond its limits. This feature leads to an intensification of their evaporation.

Keywords: water droplets; high-temperature gases; “cold” air; deformation; configuration; form; area of surface evaporation.

REFERENCES

1. Volkov R. S., Kuznetsov G. V., Strizhak P. A. Chislennaya otsenka optimalnykh razmerov kapel vody v usloviyakh yeye raspyleniya sredstvami pozharotusheniya v pomeshcheniyakh [Numerical estimation of optimum sizes for water drops at the conditions of its dispersion by firefighting devices at place-ments]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 5, pp. 74–78.
2. Strizhak P. A. Chislennoye issledovaniye usloviy ispareniya sovokupnosti kapel vody pri dvizhenii v vysokotemperaturnoy gazovoy srede [Numerical investigation of evaporation conditions for set of wa-ter drops at the moving after high-temperature gas mixture]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 8, pp. 26–31.
3. Strizhak P. A. Chislennyy analiz protsessa ispareniya kapli, dvizhushcheyasya v struye vody cherez vysokotemperaturnyye produkty sgoraniya [Numerical analysis of evaporation process for droplet mo-ving at the water jet through high-temperature combustion products]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 9, pp. 17–22.
4. Glushkov D. O., Kuznetsov G. V., Strizhak P. A. Chislennoye issledovaniye teplomassoperenosa pri dvizhenii “tandema” kapel vody v vysokotemperaturnoy gazovoy srede [Numerical research of heat-and-mass transfer at movement of water drops “tandem” in the high-temperature gas mixture]. *Teplo-vyye protsessy v tekhnike — Thermal Processes in Engineering*, 2012, no. 12, pp. 531–538.
5. Vysokomornaya O. V., Kuznetsov G. V., Strizhak P. A. Teplomassoperenos pri dvizhenii kapel vody v vysokotemperaturnoy gazovoy srede [Heat-and-mass transfer at water drops movement in the high-temperature gas mixture]. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal — Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2013, vol. 86, no. 1, pp. 59–65.
6. Volkov R. S., Vysokomornaya O. V., Kuznetsov G. V., Strizhak P. A. Eksperimentalnoye issledova-niye zakonornostey ispareniya tonkoraspylennoy vody pri dvizhenii cherez vysokotemperaturnyye produkty sgoraniya [Experimental research of evaporation regularities for pulverized water moving through high-temperature combustion products]. *Butlerovskiye soobshcheniya — Butlerov Communi-cations*, 2013, vol. 35, no. 9, pp. 38–46.
7. Volkov R. S., Kuznetsov G. V., Strizhak P. A. O nekotorykh fizicheskikh zakonornostyakh ispare-niya raspylennoy vody pri dvizhenii cherez vysokotemperaturnyye produkty sgoraniya [About some physical evaporation regularities of the sprayed water at movement through high-temperature combus-tion products]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta — Bulletin of the Tomsk Poly-technic University*, 2013, vol. 323, no. 2, pp. 201–207.
8. Volkov R. S., Kuznetsov G. V., Strizhak P. A. Eksperimentalnoye issledovaniye vliyaniya nachalnoy temperatury raspylennoy vody na intensivnost yeye ispareniya pri dvizhenii cherez plamya [Experi-mental investigation of initial temperature for sprayed water influence on the evaporation intensity at the moving through flame]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 23, no. 3, pp. 12–21.
9. Volkov R. S., Kuznetsov G. V., Strizhak P. A. Vliyaniye nachalnykh parametrov raspylennoy vody na kharakteristiki yeye dvizheniya cherez vstrechnyy potok vysokotemperaturnykh gazov [Influence of initial parameters of the sprayed water on characteristics of its movement through a counter flow of high-temperature gases]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki — Technical Physics*, 2014, vol. 84, no. 7, pp. 15–23.
10. Volkov R. S., Kuznetsov G. V., Strizhak P. A. Osobennosti ispareniya dvukh kapel vody, dvizhushchikh-sya posledovatelno cherez vysokotemperaturnyye produkty sgoraniya [Evaporation of two liquid drop-lets moving sequentially through high-temperature combustion products]. *Teplofizika i aeromekhanika — Thermophysics and Aeromechanics*, 2014, vol. 21, no. 2, pp. 269–272.
11. Wighus R. Water mist fire suppression technology — status and gaps in knowledge. *Proceedings of the International Water Mist Conference*. Vienna, 2001, pp. 1–26.

12. Karpov A. I., Novozhilov V. B., Galat A. A., Bulgakov V. K. Numerical modeling of the effect of fine water mist on the small scale flame spreading over solid combustibles. *Fire Safety Science: Proceeding of Eight International Symposium*, 2005, vol. 27, pp. 753–764.
13. Sokovikov V. V., Tugov A. N., Grishin V. V., Kamyshev V. N. Avtomaticheskoye vodyanoye pozharotusheniye s primeneniyyem tonkoraspylennoy vody na elektrostantsiyakh [Automatic water fire extinguishing with using of sprayed water at power plants]. *Energetik — Power Engineer*, 2008, no. 6, pp. 37–38.
14. Segal M. D. Ispolzovaniye tonkoraspylennoy vody dlya povysheniya protivopozharnoy zashchity kabelnykh sooruzheniy AES [The water mist system for cable construction of nuclear power plant fire protection]. *Problemy bezopasnosti i chrezvychaynykh situatsiy — Problems of Safety and Emergency Situations*, 2011, no. 4, pp. 61–64.
15. Korol'chenko D. A., Gromovoy V. Yu., Vorogushin O. O. Primeneniye tonkoraspylennoy vody dlya tusheniya pozharov v vysotnykh zdaniyakh [Fire extinguishing in tall buildings by using water mist systems]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2011, vol. 20, no. 9, pp. 54–57.
16. Abbud-Madrid A., Watson D., McKinnon J. T. On the effectiveness of carbon dioxide, nitrogen and water mist for the suppression and extinction of spacecraft fires. *Suppression and Detection Research and Applications Conference*. Orlando, USA, 2007.
17. Carriere T., Butz J. R., Naha S., Brewer A., Abbud-Madrid A. Fire suppression test using a handheld water mist extinguisher designed for the International space station. *42nd International Conference on Environmental Systems*. California, USA, 2012.
18. Rodriquez B., Young G. Development of International space station fine water mist portable fire extinguisher. *43rd International Conference on Environmental Systems*. Vail, CO, 2013.
19. Keane R. D., Adrian R. J. Theory of cross-correlation analysis of PIV images. *Applied Scientific Research*, 1992, vol. 49, pp. 191–215.
20. Westerweel J. Fundamentals of digital particle image velocimetry. *Measurement Science and Technology*, 1997, vol. 8, pp. 1379–1392.
21. Foucaut J. M., Stanislas M. Some considerations on the accuracy and frequency response of some derivative filters applied to particle image velocimetry vector fields. *Measurement Science and Technology*, 2002, vol. 13, pp. 1058–1071.
22. Shenk Kh. *Teoriya inzhenernogo eksperimenta* [Theory of engineering experiment]. Moscow, Mir Publ., 1972. 381 p.
23. Zaydel A. N. *Elementarnyye otsenki oshibok izmereniy* [Simple estimates of measurement errors]. Academy of Sciences of the USSR. Leningrad, Nauka Publ., 1968. 96 p.
24. Polezhaev Yu. V., Yuryevich F. B. *Teplovaya zashchita* [Thermal protection]. Moscow, Energiya Publ., 1976. 391 p.
25. Terekhov V. I., Pakhomov M. A. *Teplomassoperenos i gidrodinamika v gazokapelnykh potokakh* [Heat-and-mass transfer and hydrodynamics in gas-drop streams]. Novosibirsk, NSTU Publ., 2009. 284 p.

В. В. СМЕРНОВ, преподаватель Уральского института ГПС МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22); аспирант научно-инженерного центра "Надежность и ресурс больших систем и машин" УрО РАН (Россия, 620049, г. Екатеринбург, ул. Студенческая, 54а; e-mail: s_vitaly2006@list.ru)

С. Г. АЛЕКСЕЕВ, канд. хим. наук, доцент, чл.-корр. ВАН КБ, старший научный сотрудник научно-инженерного центра "Надежность и ресурс больших систем и машин" УрО РАН (Россия, 620049, г. Екатеринбург, ул. Студенческая, 54а); старший научный сотрудник Уральского института ГПС МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: Alexshome@mail.ru)

Н. М. БАРБИН, д-р техн. наук, канд. хим. наук, заведующий кафедрой химии Уральского государственного аграрного университета (Россия, 620075, г. Екатеринбург, ул. Карла Либкнехта, 42); старший научный сотрудник Уральского института ГПС МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: NMBarbin@mail.ru)

Л. О. ЖИВОТИНСКАЯ, старший научный сотрудник Уральского института ГПС МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: milamail@bk.ru)

УДК 614.841.41:547.379.1

СВЯЗЬ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ С ХИМИЧЕСКИМ СТРОЕНИЕМ. XV. ТИОЭФИРЫ

Изучена взаимосвязь химического строения и пожароопасных свойств в ряду тиоэфиров. Показано, что для этих соединений удовлетворительно работает углеродное правило, которое позволяет прогнозировать их физико-химические и пожароопасные показатели. Предложены эмпирические уравнения для расчета температуры кипения ($T_{\text{кип}} \text{ (K)} = 142,14 + 113,12N_{\text{C}}^{0,5}$; $T_{\text{кип}} \text{ (K)} = 95,74 + 99,38\beta^{0,5}$; $T_{\text{кип}} \text{ (K)} = 89,38 + 459,68C_{\text{стх}}^{0,5}$), критического давления ($P_{\text{кр}} \text{ (атм)} = (8,47 - 1,6 \ln N_{\text{C}})^2$), критической температуры ($T_{\text{кр}} \text{ (K)} = 350,48 + 105,98N_{\text{C}}^{0,5}$), концентрационных пределов воспламенения ($C_{\text{н}} \text{ (% об.)} = 0,25N_{\text{C}} + 87,6/N_{\text{C}}^{0,5} - 120,09/N_{\text{C}} + 72,14/N_{\text{C}}^2 - 18,23$; $C_{\text{в}} \text{ (% об.)} = 33,86/N_{\text{C}}^{0,78}$), температурных пределов воспламенения ($T_{\text{н}} \text{ (K)} = (12,18 + 2,14N_{\text{C}}^{0,5})^2$; $T_{\text{в}} \text{ (K)} = (13,26 + 2,18N_{\text{C}}^{0,5})^2$), теплоты сгорания ($H_{\text{сг}} \cdot 10^3 \text{ (кДж/моль)} = 0,42 + 0,63N_{\text{C}}$), температуры вспышки ($T_{\text{всп}} \text{ (K)} = (12,13 + 2,17N_{\text{C}}^{0,5})^2$; $T_{\text{всп}} \text{ (K)} = 82,39 + 68,99\beta^{0,5}$; $T_{\text{всп}} \text{ (K)} = 78,09 + 319,05/C_{\text{стх}}^{0,5}$; $T_{\text{всп}} \text{ (K)} = 0,51T_{\text{кип}} \text{ (K)} + 4,03N_{\text{C}} + 68,96$). Для тиоэфиров линейного строения N_{C} — количество атомов углерода; β — стехиометрический коэффициент; $\beta = N_{\text{C}} + N_{\text{S}} + N_{\text{H}}/4$ (где N_{S} , N_{H} — количество атомов серы и водорода соответственно); $C_{\text{стх}}$ — стехиометрическая концентрация. Для соединений изостроения N_{C} равен условной углеродной цепи, определяемой в соответствии с правилом углеродной цепи, а вместо коэффициента β используется псевдостехиометрический коэффициент β^* ($\beta^* = \text{УУЦ} + N_{\text{S}} + (2\text{УУЦ} + 2)/4$) и псевдостехиометрическая концентрация $C_{\text{стх}}^*$.

Ключевые слова: сульфид; тиоэфир; тиоалкан; сульфат; температура вспышки; зависимость; прогноз; хемоинформатика.

Изучение количественной взаимосвязи структура — свойство, или QSPR (Quantitative Structure — Property Relationship) — одно из направлений хемоинформатики (Cheminformatics). QSPR-исследования активно ведутся также в области пожарной безопасности. Накопление обширной базы данных по экспериментальным значениям температуры вспышки в закрытом тигле и ее важное значение создали благоприятную почву для разработки методов прогнозирования этого показателя пожарной опасности для различных веществ и материалов [1–28].

Тиоэфиры (тиоалканы, сульфиды, сульфаны) R^1-S-R^2 — это простейшие представители органических серосодержащих соединений, которые широко используются в органическом синтезе. Интересно отметить, что на молекулярном уровне они выпол-

няют, по сути, функцию пожарной охраны. В частности, алифатические тиоэфиры "тушат" фотовозбужденные состояния. Так, 1 моль дибутилового тиоэфира способен предотвратить фотовосстановление 23 молей бензофенона спиртами [29].

В табл. 1 приведены исходные данные для QSPR-исследования тиоэфиров (I)–(XIX), взятые из электронных баз данных, справочной литературы [30–35] и ирано-малайзийской работы [36].

В 1993 г. для тиоэфиров были определены коэффициенты для модифицированного уравнения Орманди–Крэвена (1)¹ [37]:

$$t_{\text{всп}} = 0,71t_{\text{кип}} - 72,9. \quad (1)$$

¹ По умолчанию температура, обозначенная t , приводится в градусах Цельсия ($^{\circ}\text{C}$), T — в кельвинах (K).

Таблица 1. Справочные и расчетные физико-химические и пожароопасные свойства нормальных тиофиров

Брутто-формула, номер соедине- ния (ОУЦ)	R_1	R_2	$P_{кр}$, атм	$H_{сг} \cdot 10^3$, кДж/моль	Температура, К					КПВ*, % (об.)	
					$T_{кип}$	$T_{кр}$	$T_{всп}$	T_n	T_v	C_n	C_v
C_2H_6S I (2)	CH_3	CH_3	54,6 54,2 53,9	1,744 1,680	303 ^P	502	236 ^P	233	271	2,2	19,70
					311	500	237	231	267	2,20	19,72
					306	502	238				
					302		225				
					307		231				
					308		236				
							229				
C_3H_8S II (3)	CH_3	C_2H_5	45,1 45,2 47,2*	2,350 2,310 2,350*	336 ^P	534	258 ^P	252	289	1,8	13,90
					340	533	258	252	290	1,62*	14,37
					338	531*	253	251*	290*		15,60*
					338		255				
					339		252				
					340		251				
					338*		254				
$C_4H_{10}S$ III (4)	C_2H_5	C_2H_5	39,6 38,5 39,1 39,2 39,8*	2,960 2,940 2,940*	368 ^P	557	264 ^P	266	306	1,04	11,50
					365	558	263	271	310	2,2	11,48
					368	562	271	270*	309*	1,06	11,85*
					365*	561	273			1,07*	
							270				
							271*				
$C_4H_{10}S$ IV (4)	CH_3	C_3H_7	39,7 39,1 39,2	2,962 2,940 2,940*	367 ^P	565	273 ^P	270	310	1,04	11,50
					368	562	273	271	310	1,06	11,48
					369	561	271	270*	309*	1,05*	11,85*
					368		273				
					365*		270				
							271*				
$C_5H_{12}S$ V (5)	C_2H_5	C_3H_7	34,4 34,7 34,8 35,0*	3,506 3,570 3,570*	393 ^P	584	292 ^P	285	326	1,21	9,81
					388	587	286	288	329	1,06	9,65
					392	585*	285	286*	327*	1,03*	10,04*
					395		288				
					394		289				
					392*		286				
							287				
$C_5H_{12}S$ VI (5)	CH_3	C_4H_9	34,7 34,8 35,0*	3,572 3,570 3,570*	395 ^P	587	294 ^P	289	330	1,06	9,80
					392	585*	291	288	346	1,03*	9,65
					395		289	286*	347*		10,04*
					394		288				
					392*		289				
							286				
							287				
$C_6H_{14}S$ VII (6)	C_3H_7	C_3H_7	30,8 31,4 31,4 31,2*	4,180 4,200 4,160*	417 ^P	608	301 ^P	300	343	1,00	8,60
					415	610	305	304	346	1,02	8,37
					419	609*	301	304*	347*	0,98*	8,69*
					416		304				
					419		306				
					418		305				
					417		305*				
$C_6H_{14}S$ VIII (6)	C_2H_5	C_4H_9	31,4 31,4 31,2*	4,200 4,160*	417 ^P	610	309 ^P	304	346	1,02	8,37
					417	610	309	304*	347*	0,98*	8,69*
					419	609*	304				
					418		306				
					417		305				
					417*		305*				

Продолжение табл. 1

Брутто-формула, номер соедине- ния (ОУЦ)	R_1	R_2	$P_{кр}$, атм	$H_{сг} \cdot 10^3$, кДж/моль	Температура, К					КПВ*, % (об.)	
					$T_{кип}$	$T_{кр}$	$T_{всп}$	T_n	T_v	C_n	C_v
$C_6H_{14}S$ IX (6)	CH_3	C_3H_{11}	30,8 31,4 31,2*	4,180 4,200 4,160*	418 ^p 418 419 418 417 417*	612 610 609*	313 ^p 306 308 304 306 305 305*	306 304 304*	347 346 347*	1,04 1,02 0,98*	8,55 8,37 8,69*
$C_7H_{16}S$ X (7)	C_2H_5	C_3H_{11}	28,0 28,7 28,3*	4,790 4,830 4,790*	440 ^p 443 441 440 439*	633 631 631*	326 ^p 323 319 319 321 323 319*	321 318 318*	365 362 361*	0,92 0,95 0,92*	7,58 7,42 7,69*
$C_8H_{18}S$ XI (8)	C_4H_9	C_4H_9	25,8 26,4 26,9*	5,401 5,460	462 ^p 462 461 462 461 460 467*	652 650 651 655*	350 ^p 333 341 350 334 336 337 337*	332 332	377 377	0,82 0,86 0,83*	6,81 6,69
$C_9H_{20}S$ XII (9)	CH_3	C_8H_{17}	24,5 24,5 24,8*	6,090 6,010*	491 ^p 490 482 481 480 483*	668 670 676*	362 ^p 351 347 350 349 355 356 348*	346 346*	392 393*	0,77 0,74*	6,10 6,24*
$C_{10}H_{22}S$ XIII (10)	C_2H_5	C_8H_{17}	24,0 23,7 22,9 22,8 23,2*	6,622 6,720	502 ^p 506 501 500 499 504*	700 686 687 690*	370 ^p 363 360 370 361 363 362 367 364*	360 359	408 406	0,67 0,68 0,68*	5,66 5,62
$C_{11}H_{24}S$ XIV (11)	CH_3	$C_{10}H_{21}$	21,5 21,4 22,1*	7,350	529 ^p 517 520*	702 703 710*	390 ^p 374 375 377*	372	420	0,61 0,62*	5,22
$C_{12}H_{26}S$ XV (12)	C_6H_{13}	C_6H_{13}	20,2 20,1 20,6*	7,980	503 ^p 503 534 535 536*	718 719 722*	397 ^p 387 393 386 387 388*	384	433	0,55 0,57*	4,87
$C_{13}H_{28}S$ XVI (13)	Прогноз		19,1 18,9 19,3*	8,610	550 551 554*	733 734 735*	398 399 402*	396	446	0,51 0,52*	4,58
$C_{14}H_{30}S$ XVII (14)	C_7H_{15}	C_7H_{15}	18,0 17,9 18,2*	9,240	573 ^p 571 565 567 568 568*	747 748 748*	422 ^p 410 417 413 412*	408	459	0,47 0,49*	4,32

Брутто-формула, номер соедине- ния (ОУЦ)	R_1	R_2	$P_{кр}$, атм	$H_{сг} \cdot 10^3$, кДж/моль	Температура, К					КПВ*, % (об.)	
					$T_{кип}$	$T_{кр}$	$T_{всп}$	T_n	T_v	C_n	C_v
$C_{15}H_{32}S$ XVIII (15)	Прогноз	17,1 17,0 17,2*	9,870	580 583 582*	761 759*	422 420 421 422*	419	471	0,45 0,45*	4,10	
$C_{16}H_{32}S$ XIX (16)	C_8H_{16}	C_8H_{16}	14,6 17,8 16,3 16,2	10,582 10,500	606 ^P 601 583 595 598	760 780 774	445 ^P 432 433 428 433 431 427	428 430	482 483	0,4 0,45	3,80 3,89

* КПВ — концентрационные пределы воспламенения, нижний (C_n) и верхний (C_v); T_n и T_v — нижний и верхний температурные пределы воспламенения.

Примечания:

1. По КПВ приведены литературные данные при 373 К.
2. Жирным шрифтом выделены значения, которые не учитывались при выводе формул; курсивом — расчетные данные, полученные по формулам (2)–(18).
3. Символом “*” обозначены прогнозные данные, полученные по правилу углеродной цепи; “P” — расчетные значения из базы данных [35], полученные в программе “ACD/Lab”.

На основании данных табл. 1 нами уточнены эти коэффициенты, получена формула (2) и установлено, что она работает для соединений C_2 – C_{16} :

$$t_{всп} = 0,702t_{кип} - 68,4 \quad (r^2 = 0,993). \quad (2)$$

Предложены также новые уравнения (3)–(16) для прогнозирования температур кипения $T_{кип}$ и вспышки $T_{всп}$, нижнего (C_n) и верхнего (C_v) концентра-

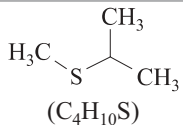
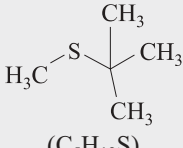
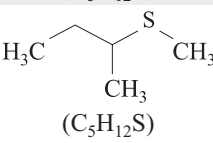
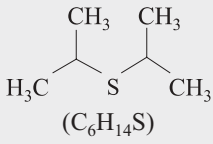
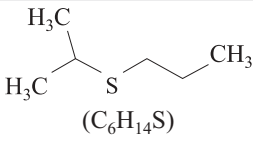
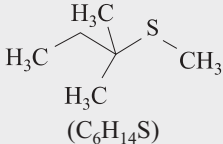
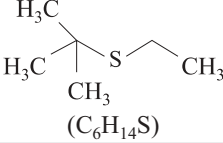
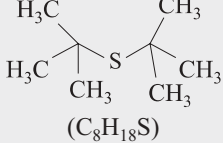
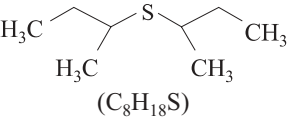
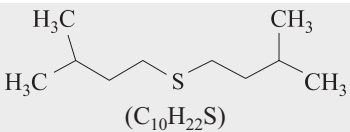
ционных пределов, критической температуры $T_{кр}$, критического давления $P_{кр}$, теплоты сгорания $H_{сг}$, нижнего (T_n) и верхнего (T_v) температурных пределов (табл. 2).

В табл. 3 приведены литературные данные [30–36] и прогноз показателей физико-химических и пожароопасных свойств тиоэфиров изостроения по уравнениям (2)–(16) и правилу углеродной цепи. В уравнения (3)–(15) вместо количества атомов углерода

Таблица 2. Уравнения для прогнозирования физико-химических и пожароопасных свойств тиоэфиров

Показатель	Уравнение	Номер уравнения	r^2	Область применения
$T_{кип}$, К	$T_{кип} = 142,14 + 113,12\sqrt{N_C}$	(3)	0,996	$2 \leq N_C \leq 16$
$T_{всп}$, К	$T_{всп} = (12,13 + 2,17\sqrt{N_C})^2$	(4)	0,994	$2 \leq N_C \leq 16$
$T_{кр}$, К	$T_{кр} = 350,48 + 105,98\sqrt{N_C}$	(5)	0,992	$2 \leq N_C \leq 16$
$P_{кр}$, атм	$P_{кр} = (8,47 - 1,6 \ln N_C)^2$	(6)	0,991	$2 \leq N_C \leq 16$
C_n , % (об.)	$C_n = 0,25N_C + 87,6/\sqrt{N_C} - 120,09/N_C + 72,14/N_C^2 - 18,23$	(7)	0,998	$2 \leq N_C \leq 16$
C_v , % (об.)	$C_v = 33,86N_C^{-0,78}$	(8)	0,998	$2 \leq N_C \leq 16$
T_n , К	$T_n = (12,18 + 2,14N_C^{0,5})^2$	(9)	0,998	$2 \leq N_C \leq 16$
T_v , К	$T_v = (13,26 + 2,18N_C^{0,5})^2$	(10)	0,998	$2 \leq N_C \leq 16$
$H_{сг}$, кДж/моль	$H_{сг} \cdot 10^3 = 0,42 + 0,63N_C$	(11)	0,999	$2 \leq N_C \leq 16$
$T_{кип}$, К	$T_{кип} = 95,74 + 99,38\sqrt{\beta}$	(12)	0,997	$2 \leq N_C \leq 16$
$T_{всп}$, К	$T_{всп} = 82,39 + 68,99\sqrt{\beta}$	(13)	0,994	$2 \leq N_C \leq 16$
$T_{кип}$, К	$T_{кип} = 89,38 + 459,68/\sqrt{C_{ctx}}$	(14)	0,997	$2 \leq N_C \leq 16$
$T_{всп}$, К	$T_{всп} = 78,09 + 319,05/\sqrt{C_{ctx}}$	(15)	0,994	$2 \leq N_C \leq 16$
$T_{всп}$, К	$T_{всп} = 0,51T_{кип} + 4,03N_C + 68,96$	(16)	0,994	$2 \leq N_C \leq 16$

Таблица 3. Справочные и расчетные физико-химические и пожароопасные свойства тиозэфиров изостроения

Структурная формула (брутто-формула)	Номер соединения (УУЦ)	$P_{кр}$, атм	$H_{сг} \cdot 10^3$, кДж/моль	Температура, К					КПВ, % (об.)	
				$T_{кип}$	$T_{всп}$	$T_{кр}$	T_H	T_B	C_H	C_B
 (C ₄ H ₁₀ S)	XX (3,5)	40,2 39,1 39,2	2,957 2,940 2,94*	355 ^p 358 354 353*	259 ^p 264 262 262*	553 548 549	261 262 260*	297 301 299*	1,46 1,06	10,23 11,48 11,85*
 (C ₅ H ₁₂ S)	XXI (4)	35,4 34,7 34,8 35,0*	3,558 3,57 3,57*	394 ^p 372 374 368 365*	281 ^p 269 270 271 271*	570 562 561	268 271 270*	303 310 309*	1,02 1,06 1,03*	8 9,65 10,04*
 (C ₅ H ₁₂ S)	XXII (4,5)	34,7 34,8 35,0*	3,57 3,57*	382 ^p 384 382 381 379*	278 ^p 280 281 277*	575 574 572*	280 278*	320 318*	1,06 1,03*	9,65 10,04*
 (C ₆ H ₁₄ S)	XXIII (5)	32,3 31,4 31,2*	4,17 4,20 4,16*	393 ^p 340 393 395 394 392*	280 ^p 280 288 289 287*	585 587 585*	282 288 286*	331 329 327*	1,04 1,02 0,98*	12,2 8,37 8,69*
 (C ₆ H ₁₄ S)	XXIV (5,5)	31,4 31,2*	4,20 4,16*	407 ^p 405 407 406 404*	296 ^p 296 298 297 296*	599 597*	296 295*	338 337*	1,02 0,98*	8,37 8,69*
 (C ₆ H ₁₄ S)	XXV (5)	31,3 31,4 31,2*	4,17 4,20 4,16*	394 ^p 423 395 394 392*	281 ^p 305 288 289 287*	632 587 585*	302 288 286*	342 329 327*	1,00 1,02 0,98*	7,1 8,37 8,69*
 (C ₆ H ₁₄ S)	XXVI (5)	31,3 31,4 31,2*	4,20 4,16*	394 ^p 394 395 394 392*	281 ^p 285 288 289 287*	585 587 585*	288 286*	329 327*	1,00 1,02 0,98*	8,37 8,69*
 (C ₈ H ₁₈ S)	XXVII (6)	25,9 26,4 26,9*	5,38 5,46	422 ^p 423 426 419 418 417 417*	300 ^p 300 304 304 306 305*	623 610 609*	301 304	337 346	0,82 0,86	5,15 6,69
 (C ₈ H ₁₈ S)	XXVIII (7)	25,9 26,4 26,9*	5,46	438 ^p 438 441 440 439*	312 ^p 312 319 321 319*	616 631 631*	318 318*	362 361*	0,86	6,69
 (C ₁₀ H ₂₂ S)	XXIX (9)	21,5 21,8 22,9 22,8	6,61 6,72	486 ^p 484 488 482 481 480 483*	349 ^p 357 347 350 349 348*	657 665 668 670 676*	352 346	395 392	0,67 0,68	5,05 5,62

Примечания: 1. По КПВ приведены литературные данные при 373 К. 2. Курсивом выделены расчетные данные. 3. Символом “*” обозначены прогнозные данные, полученные по правилу углеродной цепи [14–27], “^p” — расчетные значения из базы данных [35], полученные в программе “ACD/Lab”. 4. При прогнозировании $P_{кр}$, C_H , C_B , $H_{сг}$ расчет выполнен не по УУЦ, а по N_C .

N_C , стехиометрического коэффициента β и стехиометрической концентрации $C_{\text{стх}}$ подставлялись значения УУЦ, псевдостехиометрического коэффициента β^* и псевдостехиометрической концентрации $C_{\text{стх}}^*$, которая определена через β^* :

$$\beta^* = \text{УУЦ} + N_C + (\text{УУЦ} \cdot 2 + 2)/4.$$

Эффект функциональной группы [14–27], который выражается в том, что при ее перемещении по линейной части углеводородной цепи молекулы вещества не происходит существенных изменений фи-

зико-химических и пожароопасных свойств, действует и в ряду тиоэфиров. В качестве примеров можно привести группы соединений (V и VI) и (VII–IX) из табл. 1.

В заключение отметим, что найденные эмпирические уравнения (2)–(16) и правило углеродной цепи могут быть использованы для прогнозирования неизвестных физико-химических параметров и показателей пожарной опасности тиоэфиров, а также для выявления ошибок в экспериментальных данных в этом ряду химических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vidal M., Rogers W. J., Holste J. C., Mannan M. S. A review of estimation methods for flash points and flammability limits // *Process Safety Progress*. — 2004. — Vol. 23, No. 1. — P. 47–55. doi: 10.1002/prs.10004.
2. Liu X., Liu Z. Research progress on flash point prediction // *Journal of Chemical & Engineering Data*. — 2010. — Vol. 55, No. 9. — P. 2943–2950. doi: 10.1021/jc1003143.
3. Catoire L., Naudet V. A unique equation to estimate flash points of selected pure liquids and application to the correction of probably erroneous flash point values // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. — 2004. — Vol. 33, No. 4. — P. 1083–1111. doi: 10.1063/1.1835321.
4. Рудаков О. Б., Калач А. В., Черепяхин А. М., Исаев А. А. Пожарная опасность бинарных органических растворителей для жидкостной хроматографии // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2011. — Т. 20, № 8. — С. 9–11.
5. Рудаков О. Б., Черепяхин А. М., Исаев А. А., Рудакова Л. В., Калач А. В. Температура вспышки бинарных растворителей для жидкостной хроматографии // *Конденсированные среды и межфазные границы*. — 2011. — Т. 13, № 2. — С. 191–195.
6. Калач А. В., Карташова Т. В., Сорокина Ю. Н., Облиенко М. В. Прогнозирование пожароопасных свойств органических соединений с применением дескрипторов // *Пожарная безопасность*. — 2013. — № 1. — С. 70–73.
7. Калач А. В., Сорокина Ю. Н., Карташова Т. В., Спичкин Ю. В. Оценка пожароопасных свойств органических соединений с применением дескрипторов // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2013. — Т. 22, № 1. — С. 18–22.
8. Калач А. В., Карташова Т. В., Сорокина Ю. Н. Применение дескрипторов при прогнозировании пожароопасных свойств фармацевтических препаратов // *Пожарная безопасность*. — 2013. — № 3. — С. 105–108.
9. Калач А. В., Сорокина Ю. Н., Карташова Т. В., Спичкин Ю. В. Применение метода расчета дескрипторов при прогнозировании температуры вспышки органических соединений // *Научный вестник Воронежского ГАСУ. Строительство и архитектура*. — 2012. — № 4 (28). — С. 136–141.
10. Сорокина Ю. Н., Черникова Т. В., Калач А. В., Калач Е. В., Пицальников А. В. Влияние структуры молекулы на показатели пожароопасности азотсодержащих органических веществ // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2013. — Т. 22, № 11. — С. 12–16.
11. Алексеев С. Г., Смирнов В. В., Барбин Н. М. Температура вспышки. Часть II. Расчет через давление насыщенного пара // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2012. — Т. 21, № 10. — С. 21–35.
12. Алексеев С. Г., Смирнов В. В., Алексеев К. С., Барбин Н. М. Температура вспышки. Часть III. Расчет через температуру кипения // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2014. — Т. 23, № 3. — С. 30–43.
13. Алексеев С. Г., Смирнов В. В., Алексеев К. С., Барбин Н. М. Температура вспышки. Часть IV. Дескрипторный метод расчета // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2014. — Т. 23, № 5. — С. 18–37.
14. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Алексеев К. С., Орлов С. А. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. I. Алканола // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2010. — Т. 19, № 5. — С. 23–30.
15. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Алексеев К. С., Орлов С. А. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. II. Кетоны (часть 1) // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2011. — Т. 20, № 6. — С. 8–15.

16. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Алексеев К. С., Орлов С. А. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. III. Кетоны (часть 2) // Пожаровзрывобезопасность. — 2011. — Т. 20, № 7. — С. 8–13.
17. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Алексеев К. С., Орлов С. А. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. IV. Простые эфиры // Пожаровзрывобезопасность. — 2011. — Т. 20, № 9. — С. 9–16.
18. Алексеев К. С., Барбин Н. М., Алексеев С. Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. V. Карбоновые кислоты // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 7. — С. 35–46.
19. Алексеев К. С., Барбин Н. М., Алексеев С. Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. VI. Альдегиды // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 9. — С. 29–37.
20. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Смирнов В. В. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. VII. Нитроалканы // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 12. — С. 22–24.
21. Алексеев С. Г., Алексеев К. С., Барбин Н. М. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. VIII. Сложные эфиры (часть 1) // Пожаровзрывобезопасность. — 2013. — Т. 22, № 1. — С. 31–57.
22. Смирнов В. В., Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Животинская Л. О. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. IX. Хлоралканы // Пожаровзрывобезопасность. — 2013. — Т. 22, № 4. — С. 13–21.
23. Алексеев С. Г., Алексеев К. С., Животинская Л. О., Барбин Н. М. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. X. Сложные эфиры (часть 2) // Пожаровзрывобезопасность. — 2013. — Т. 22, № 5. — С. 9–19.
24. Смирнов В. В., Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Калач А. В. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. XI. Галогеналканы // Пожаровзрывобезопасность. — 2013. — Т. 22, № 8. — С. 25–37.
25. Алексеев С. Г., Мавлютова Л. К., Алексеев К. С., Барбин Н. М. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. XII. Алкилбензолы и диалкилбензолы // Пожаровзрывобезопасность. — 2014. — Т. 23, № 6. — С. 38–46.
26. Смирнов В. В., Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Животинская Л. О. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. XIII. Тиоспирты // Пожаровзрывобезопасность. — 2014. — Т. 23, № 8. — С. 15–25.
27. Смирнов В. В., Алексеев С. Г., Барбин Н. М. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. XIV. Алкиламины // Пожаровзрывобезопасность. — 2014. — Т. 23, № 9. — С. 27–37.
28. Алексеев С. Г., Смирнов В. В., Барбин Н. М. Температура вспышки. Часть I. История вопроса, дефиниции, методы экспериментального определения // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 5. — С. 35–41.
29. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса. — Т. 5. Соединения фосфора и серы / Под ред. И. О. Сазерленда, Д. Н. Джонса. — Пер. с англ. / Под ред. Н. К. Кочеткова, Э. Е. Нифантьева. — М.: Химия, 1983. — С. 130.
30. База данных DIPPR 801 [Электронный ресурс]. URL : <http://dippr.byu.edu/public/chemsearch.asp> (дата обращения: 10.10–19.11.2013 г.).
31. Сайт компании Sigma-Aldrich. URL : <http://www.sigmaaldrich.com/catalog> (дата обращения: 15.11.2013 г.).
32. База данных университета Akron. URL : <http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/> (дата обращения: 14.11.2013 г.).
33. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справочник. В 2 ч. — М.: Асс. “Пожнаука”, 2004. — Ч. 1. — 713 с.
34. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справочник. В 2 ч. — М.: Асс. “Пожнаука”, 2004. — Ч. 2. — 774 с.
35. База данных “ChemSpider”. URL : <http://www.chemspider.com> (дата обращения: 01–10.12.2013 г.).
36. Bagheri M., Borhani T. N. G., Zahedi G. Estimation of flash point and autoignition temperature of organic sulfur chemicals // Energy Conversion and Management. — 2012. — Vol. 58. — P. 185–196. doi: 10.1016/j.enconman.2012.01.014.
37. Möller W., Schulz P., Redeker T. Verfahren zur abschätzung des flammpunkts und der unteren explosionsgrenze // PTB-Bericht/W:55. — Bremerhaven : Wirtschaftsverl. NW, 1993. — 64 sec. Цит по [37].
38. Rowley J. Flammability limits, flash points, and their consanguinity: critical analysis, experimental exploration, and prediction: dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy. — Brigham Young University, 2010. — 261 p.

Материал поступил в редакцию 13 января 2014 г.

CORRELATION OF FIRE HAZARD CHARACTERISTICS WITH CHEMICAL STRUCTURE. XV. THIOETHERS

SMIRNOV V. V., Lecturer of Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation); Postgraduate Student of Science and Engineering Centre "Reliability and Safety of Large Systems" of Ural Branch of Russian Academy of Sciences (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail address: s.vitaly2006@list.ru)

ALEXEEV S. G., Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Corresponding Member of WASCs, Senior Researcher of Science and Engineering Centre "Reliability and Safety of Large Systems" of Ural Branch of Russian Academy of Sciences (Studencheskaya St., 54a, Yekaterinburg, 620049, Russian Federation); Senior Researcher of Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail address: Alexshome@mail.ru)

BARBIN N. M., Doctor of Technical Sciences, Candidate of Chemistry Sciences, Head of Chemistry Department, Ural State Agrarian University (Karla Libknekhta St., 42, Yekaterinburg, 620075, Russian Federation); Senior Researcher, Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail address: NMBarbin@mail.ru)

ZHIVOTINSKAYA L. O., Senior Researcher of Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail address: milamail@bk.ru)

ABSTRACT

The correlation of chemical structure and fire-dangerous properties is studied in number of thioethers. It is shown, that for these compounds the carbon rule which allows to predict their physicochemical and fire-dangerous properties well works. Empirical equations of calculation are offered for boiling point ($BP(K) = 142,14 + 113,12N_C^{0,5}$; $BP(K) = 95,74 + 99,38\beta^{0,5}$; $BP(K) = 89,38 + 459,68C_s^{0,5}$), critical pressure ($P_c(\text{atm}) = 8,47 - 1,6 \ln N_C$), critical temperature ($T_c(K) = 350,48 + 105,98N_C^{0,5}$), lower and upper flammability limit ($LFL(\%) = 0,25N_C + 87,6/N_C^{0,5} - 120,09/N_C + 72,14/N_C^2 - 18,23$; $UFL(\%) = 33,86/N_C^{-0,78}$), lower and upper flammability limit temperature ($LFLT(K) = (12,18 + 2,14N_C^{0,5})^2$; $UFLT(K) = (13,26 + 2,18N_C^{0,5})^2$), heat of combustion ($H_{comb} \cdot 10^3(\text{kJ/mole}) = 0,42 + 0,63N_C$), flash point ($FP(K) = (12,13 + 2,17N_C^{0,5})^2$; $FP(K) = 82,39 + 68,99\beta^{0,5}$; $FP(K) = 78,09 + 319,05/C_s^{0,5}$; $TB(K) = 0,51BP(K) + 4,03N_C + 68,96$). For normal thioethers N_C is number of carbon atoms; $\beta = N_C + N_S + N_H/4$, where N_S, N_H — number of sulfur and hydrogen atoms respectively; C_s — stoichiometric concentration. For isomeric compounds N_C is the conditional carbon chain (CCC), determined in accordance with carbon rule, β^* — pseudofactor, $\beta^* = CCC + N_S + (2CCC + 2)/4$, C_s^* — pseudo-stoichiometric concentration.

Keywords: sulfide; thioethers; thioalkane; sulfane; flash point; dependence; prediction; chemoinformatics.

REFERENCES

1. Vidal M., Rogers W. J., Holste J. C., Mannan M. S. A review of estimation methods for flash points and flammability limits. *Process Safety Progress*, 2004, vol. 23, no. 1, pp. 47–55. doi: 10.1002/prs.10004.
2. Liu X., Liu Z. Research progress on flash point prediction. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, vol. 55, no. 9, pp. 2943–2950. doi:10.1021/je1003143.
3. Catoire L., Naudet V. A unique equation to estimate flash points of selected pure liquids and application to the correction of probably erroneous flash point values. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2004, vol. 33, no. 4, pp. 1083–1111. doi: 10.1063/1.1835321.
4. Rudakov O. B., Kalach A. V., Cherepakhin A. M., Isaev A. A. Pozharnaya opasnost binarnykh organicheskikh rastvoriteley dlya zhidkostnoy khromatografii [Fire danger of binary organic solvents for a liquid chromatography]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2011, vol. 20, no. 8, pp. 9–11.
5. Rudakov O. B., Cherepakhin A. M., Isaev A. A., Rudakova L. V., Kalach A. V. Temperatura vspyshki binarnykh rastvoriteley dlya zhidkostnoy khromatografii [Flash point of binary solvents for a liquid chromatography]. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy — Condensed Matter and Interphases*, 2011, vol. 13, no. 2, pp. 191–195.

6. Kalach A. V., Kartashova T. V., Sorokina Yu. N., Oblienko M. V. Prognozirovaniye pozharoопасnykh svoystv organicheskikh soyedineniy s primeneniym deskriptorov [Prediction fire-dangerous properties of organic compounds using descriptors]. *Pozharnaya bezopasnost — Fire Safety*, 2013, no. 1, pp. 70–73.
7. Kalach A. V., Sorokina Yu. N., Kartashova T. V., Spichkin Yu. V. Otsenka pozharoопасnykh svoystv organicheskikh soyedineniy s primeneniym deskriptorov [Estimation of fire-dangerous properties of organic compounds using descriptors]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2013, vol. 22, no. 1, pp. 18–22.
8. Kalach A. V., Kartashova T. V., Sorokina Yu. N. Primeneniye deskriptorov pri prognozirovanii pozharoопасnykh svoystv farmatsevticheskikh preparatov [Application descriptors in predicting fire-dangerous properties of pharmaceuticals]. *Pozharnaya bezopasnost — Fire Safety*, 2013, no. 3, pp. 105–108.
9. Kalach A. V., Sorokina Yu. N., Kartashova T. V., Spichkin Yu. V. Primeneniye metoda rascheta deskriptorov pri prognozirovanii temperatury vspyshki organicheskikh soyedineniy [Application of the method of calculation of descriptors in predicting flash point of organic compounds]. *Nauchnyy vestnik Voronezhskogo GASU. Stroitelstvo i arkhitektura — The Scientific Herald of Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Construction and Architecture*, 2012, no. 4 (28), pp. 136–141.
10. Sorokina Yu. N., Chernikova T. V., Kalach A. V., Kalach E. V., Pishchalnikov A. V. Vliyaniye struktury molekuly na pokazateli pozharoопасnosti azotsoderzhashchikh organicheskikh veshchestv [Influence of molecular structure on fire-dangerous properties of nitrogen-containing organic substances]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2013, vol. 22, no. 11, pp. 12–16.
11. Alexeev S. G., Smirnov V. V., Barbin N. M. Temperatura vspyshki. Chast II. Raschet cherez davleniye nasyshchennogo para [Flash point. Part II. Calculation via partial pressure]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 10, pp. 21–35.
12. Alexeev S. G., Smirnov V. V., Alexeev K. S., Barbin N. M. Temperatura vspyshki. Chast III. Raschet cherez temperaturu kipeniya [Flash point. Part III. Calculation via boiling point]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 23, no. 3, pp. 30–43.
13. Alexeev S. G., Smirnov V. V., Alexeev K. S., Barbin N. M. Temperatura vspyshki. Chast IV. Deskriptornyy metod rascheta [Flash point. Part IV. Descriptors method of calculation]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 23, no. 5, pp. 18–37.
14. Alexeev S. G., Barbin N. M., Alexeev K. S., Orlov S. A. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroeniym. I. Alkanoly [Correlation of fire hazard indices with chemical structure. I. Alcohols]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2010, vol. 19, no. 5, pp. 23–30.
15. Alexeev S. G., Barbin N. M., Alexeev K. S., Orlov S. A. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroeniym. II. Ketony (chast I) [Correlation of fire hazard indices with chemical structure. II. Ketones (part 1)]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2011, vol. 20, no. 6, pp. 8–15.
16. Alexeev S. G., Barbin N. M., Alexeev K. S., Orlov S. A. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroeniym. III. Ketony [Correlation of fire hazard indices with chemical structure. III. Ketones (part 2)]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2011, vol. 20, no. 7, pp. 8–13.
17. Alexeev S. G., Barbin N. M., Alexeev K. S., Orlov S. A. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroeniym. IV. Prostyye efiry [Correlation of fire hazard indices with chemical structure. IV. Ethers]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2011, vol. 20, no. 9, pp. 9–16.
18. Alexeev K. S., Barbin N. M., Alexeev S. G. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroeniym. V. Karbonovyye kisloty [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. V. Carboxylic acid]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 7, pp. 35–46.
19. Alexeev K. S., Barbin N. M., Alexeev S. G. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroeniym. VI. Aldegidy [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. VI. Aldehydes]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 9, pp. 29–37.
20. Alexeev S. G., Barbin N. M., Smirnov V. V. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroeniym. VII. Nitroalkany [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. VII. Nitroalkanes]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 12, pp. 22–24.
21. Alexeev S. G., Alexeev K. S., Barbin N. M. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroeniym. VIII. Slozhnyye efiry (chast I) [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. VIII. Esters (part 1)]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 22, no. 1, pp. 31–57.

22. Smirnov V. V., Alexeev S. G., Barbin N. M., Zhivotinskaya L. O. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. IX. Khlорalkany [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. IX. Chloroalkanes (part 2)]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 22, no. 4, pp. 13–21.
23. Alexeev S. G., Alexeev K. S., Zhivotinskaya L. O., Barbin N. M. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. X. Slozhnyye efiry (chast 2) [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. X. Esters (part 2)]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 22, no. 5, pp. 9–19.
24. Smirnov V. V., Alexeev S. G., Barbin N. M., Kalach A. V. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. XI. Khlорalkany [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. XI. Haloalkanes]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2013, vol. 22, no. 8, pp. 25–37.
25. Alexeev S. G., Mavlyutova L. K., Alexeev K. S., Barbin N. M. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. XII. Alkilbenzoly i dialkilbenzoly [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. XII. Alkylbenzenes and dialkylbenzenes]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 23, no. 6, pp. 38–46.
26. Smirnov V. V., Alexeev S. G., Barbin N. M., Zhivotinskaya L. O. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. XIII. Tiospirty [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. XIII. Alkylthiols]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 23, no. 8, pp. 15–25.
27. Smirnov V. V., Alexeev S. G., Barbin N. M. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. XIV. Alkilaminy [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. XIV. Alkylamines]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 23, no. 9, pp. 27–37.
28. Alexeev S. G., Smirnov V. V., Barbin N. M. Temperatura vspyshki. Chast I. Istoriya voprosa, definitsii, metody eksperimentalnogo opredeleniya [Flash point. Part I. Question history, definitions and test methods of determination]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 5, pp. 35–41.
29. Barton D., Ollis W. D. *Comprehensive organic chemistry*. Vol. 3. Jones D. N. Sulphur compounds. Oxford, Pergamon press, 1979. 1338 p. (Russ. ed.: Kochetkov N. K., Nifantsev E. Ye. Obshchaya organicheskaya khimiya. Vol. 5. Soyedineniya fosfora i sery. Moscow, Khimiya Publ., 1983. 720 p.).
30. Chemical Database DIPPR 801. Available at: <http://www.aiche.org/dippr/> (Accessed 10 October–19 November 2013).
31. Sigma-Aldrich database. Available at: <http://www.sigma-aldrich.com/catalog> (Accessed 15 November 2013).
32. Akron University database. Available at: <http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/> (Accessed 14 November 2013).
33. Korol'chenko A. Ya., Korol'chenko D. A. *Pozharovzryvoopasnost veshchestv i materialov i sredstva ikh tusheniya: spravochnik* [Fire and explosive hazard of compounds and materials, and their fire extinguishing means. Handbook]. Moscow, Pozhnauka Publ., 2004, vol. 1. 713 p.
34. Korol'chenko A. Ya., Korol'chenko D. A. *Pozharovzryvoopasnost veshchestv i materialov i sredstva ikh tusheniya: spravochnik* [Fire and explosive hazard of compounds and materials, and their fire extinguishing means. Handbook]. Moscow, Pozhnauka Publ., 2004, vol. 2. 774 p.
35. ChemSpider database. Available at: <http://www.chemspider.com> (Accessed 1–10 October 2013).
36. Bagheri M., Borhani T. N. G., Zahedi G. Estimation of flash point and autoignition temperature of organic sulfur chemicals. *Energy Conversion and Management*, 2012, vol. 58, pp. 185–196. doi: 10.1016/j.enconman.2012.01.014.
37. Möller W., Schulz P., Redeker T. *Verfahren zur abschätzung des flammpunkts und der unteren explosionsgrenze*. PTB-Bericht, W:55. Bremerhaven, Wirtschaftsverl. NW, 1993, 64 sec. Cited by [37].
38. Rowley J. *Flammability limits, flash points, and their consanguinity: critical analysis, experimental exploration, and prediction*. PhD. diss. Brigham Young University, 2010. 261 p.

В. М. БАЛАКИН, канд. хим. наук, профессор кафедры технологии переработки пластмасс ФГБОУ ВПО “Уральский государственный лесотехнический университет” (Россия, 620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37; e-mail: balakin_v.m@mail.ru)

А. М. СЕЛЕЗНЕВ, ассистент кафедры химии древесины и технологии целлюлозно-бумажных производств ФГБОУ ВПО “Уральский государственный лесотехнический университет” (Россия, 620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37; e-mail: seleznev_a.m@mail.ru)

В. В. БЕЛОВ, курсант ФГБОУ ВПО “Уральский институт ГПС МЧС России” (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: kursbel@mail.ru)

УДК 66.002.387

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ОГНЕЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ВСПЕНИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ АММОНИЯ И ВОДОРАСТВОРИМЫХ АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ АМИНОМЕТИЛЕНФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

Изучены огнезащитные свойства покрытий на основе стиролакриловой дисперсии Акратам AS 04.1 и различных азотфосфорсодержащих соединений. Изучено влияние соотношения фосфатов аммония и водорастворимых аммонийных солей аминотимленфосфоновых кислот на огнезащитные свойства вспенивающихся покрытий. Показана высокая эффективность применения полученных покрытий в качестве огнезащитных средств для конструкций из металла и древесины.

Ключевые слова: огнезащитное вспенивающееся покрытие; огнезащитная эффективность; потеря массы; термоизолирующая эффективность; водорастворимые аммонийные соли аминотимленфосфоновых кислот; полифосфат аммония; диаммонийфосфат; моноаммонийфосфат.

Введение

Древесина и большинство строительных материалов на ее основе без специальной огнезащитной обработки относятся к группе горючих [1], вследствие чего применение конструкций из данных материалов в строительстве без соответствующих огнезащитных мероприятий ограничено. Для безопасного применения таких материалов необходимо перевести их в группу слабогорючих. Современные способы огнезащиты позволяют существенно снизить пожарную опасность древесины и материалов на ее основе [2, 3].

Строительные конструкции из металлов относятся к классу негорючих [1], однако их механические свойства ухудшаются при нагревании выше 500 °С, что может впоследствии привести к обрушению зданий и сооружений.

Из анализа патентной и научно-технической литературы, посвященной данному направлению, следует, что одним из эффективных средств защиты конструкций как из древесины, так и из металла являются огнезащитные вспенивающиеся покрытия (ОЗВП), способные увеличиваться в объеме под действием теплового потока от пламени [4–11].

Значительное количество разработок, ведущихся в данной области, указывает на актуальность таких исследований в направлении огнезащиты стро-

ительных конструкций [2–13]. Высокая огнезащитная эффективность таких решений связана с комбинированным механизмом действия, обусловленным наличием ингибиторов горения, выделением огнегасящих газов, образованием физического барьера — пенококса.

Одним из широко распространенных ингибиторов горения, применяемых при получении огнезащитных покрытий, является полифосфат аммония [14]. В данной работе были использованы: полифосфат аммония, диаммонийфосфат, моноаммонийфосфат и водорастворимые аммонийные соли нитрилтриметилфосфоновой и полиэтиленполиамин-N-метилфосфоновой кислот.

Цель работы — изучить влияние содержания фосфатов аммония и водорастворимых аммонийных солей аминотимленфосфоновых кислот в покрытиях на их огнезащитные свойства.

Задачами исследования являются:

- получение огнезащитных вспенивающихся покрытий на основе фосфатов аммония, водорастворимых аммонийных солей аминотимленфосфоновых кислот и стиролакриловой дисперсии Акратам AS 04.1;
- сравнительная оценка огнезащитных свойств;
- определение оптимального соотношения различных фосфатов аммония и водорастворимых

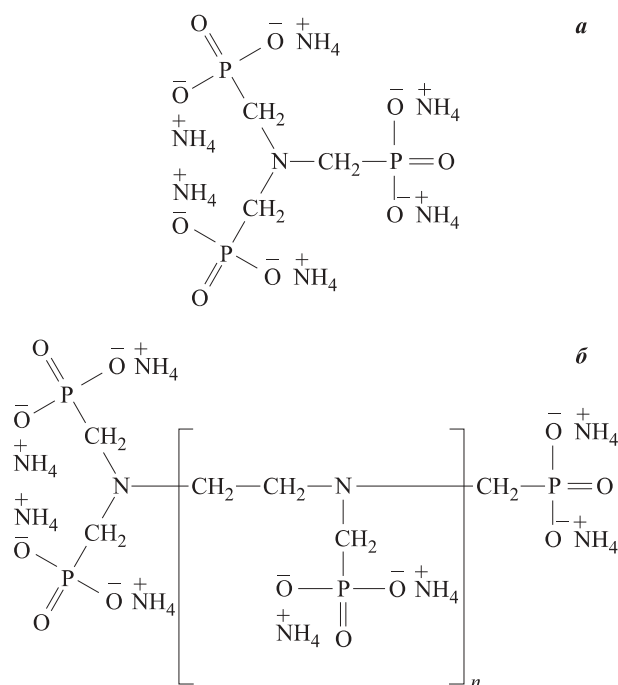


Рис. 1. Структурная формула водорастворимой аммонийной соли нитрилотриметилфосфоновой (а) и полиэтиленполиамин-N-метилфосфоновой (б) кислот

аммонийных солей аминотиметилфосфоновых кислот в покрытиях.

Ранее на кафедре “Технологии переработки пластических масс” Уральского государственного лесотехнического университета были изучены огнезащитные составы для древесины и древесно-композиционных материалов, полученные на основе соединений, содержащих аминотиметилфосфоновые группы [15–23].

В данной работе изучено влияние соотношения фосфатов аммония и водорастворимых аммонийных солей аминотиметилфосфоновых кислот на огнезащитную эффективность покрытий. В качестве водорастворимых аммонийных солей аминотиметилфосфоновых кислот применяли аммонийные соли: нитрилотриметилфосфоновой (рис. 1,а) и полиэтиленполиамин-N-метилфосфоновой (рис. 1,б) кис-

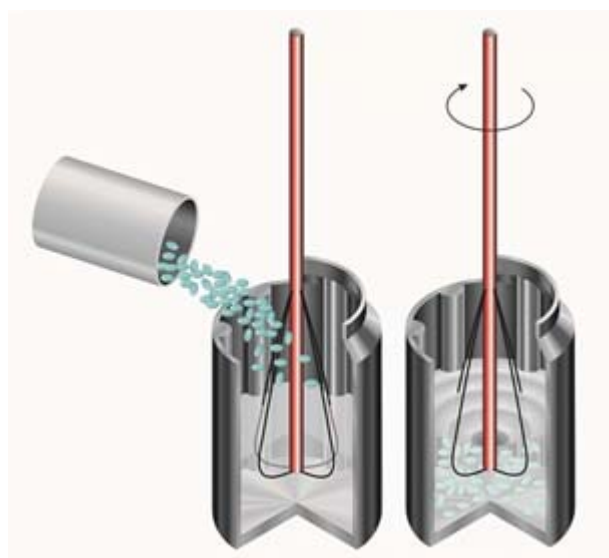


Рис. 2. Лабораторная установка, имитирующая принцип работы бисерной мельницы

лот, содержащихся в техническом продукте — Аммафон-1 [24], в соотношении 95:5 соответственно.

Покрyтия были получены в лабораторной установке, имитирующей принцип работы бисерной мельницы (рис. 2), при перемешивании их в течение 15 мин после добавления каждого компонента. В состав покрытий входили: пленкообразователь — стиролакриловая дисперсия Акратам AS 04.1 [25]; азотфосфорсодержащие компоненты — полифосфат аммония, диаммонийфосфат, моноаммонийфосфат и водорастворимые аммонийные соли аминотиметилфосфоновых кислот; наполнитель — каолин; газообразующий агент — пентаэритрит; разбавитель — вода. Технические характеристики стиролакриловой дисперсии Акратам AS 04.1 и товарного продукта Аммафон-1 приведены в табл. 1 и 2 соответственно. Покрyтия отличались соотношением азотфосфорсодержащих компонентов в пересчете на абсолютно сухое вещество (табл. 3). Количество остальных компонентов было постоянным.

Первичная оценка огнезащитной эффективности покрытий проводилась на установке типа “огневая

Таблица 1. Технические характеристики стиролакриловой дисперсии Акратам AS 04.1

№ п/п	Показатель	Характеристика по ТУ 2241-315-05800142-2008	Результаты анализа
1	Внешний вид	Молочно-белая жидкость без механических примесей	Соответствует
2	Массовая доля нелетучих веществ, %	50±1	49,6
3	Массовая доля остаточных мономеров, %, не более	0,05	0,04
4	Динамическая вязкость при $t = (25 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ по прибору “Полимер РПЭ-1М2”, Па·с	0,30–1,50	0,50
5	Показатель активности водородных ионов, pH	7,50–8,50	7,8
6	Минимальная температура пленкообразования, $^\circ\text{C}$	18–20	Гарантирована

Таблица 2. Технические характеристики товарного продукта Аммафон-1

№ п/п	Показатель	Характеристика по ТУ 2499-025-16886106-03	Результаты анализа
1	Внешний вид	Прозрачная жидкость светло-коричневого цвета	Соответствует
2	Массовая доля сухого остатка, %	44–50	50
3	Плотность, г/см ³	1,17–1,19	1,18
4	Концентрация водородных ионов, pH	6,5–7,5	7,0

Таблица 3. Содержание азотфосфорсодержащих компонентов в пересчете на абсолютно сухое вещество, масс. ч.

ОЗВП	Водорастворимые аммонийные соли аминотимленфосфоновых кислот (в Аммафон-1)	Фосфаты аммония	
I	0	100	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} - \text{O} \\ \\ \text{O}^+ \text{NH}_4 \end{array} \right]_n$
II	25	75	
III	50	50	
IV	75	25	
V	100	0	
VI	0	100	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^- - \text{P} - \text{O}^- \text{NH}_4^+ \\ \\ \text{NH}_4^+ \text{OH} \end{array}$
VII	25	75	
VIII	50	50	
IX	75	25	
X	0	100	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO} - \text{P} - \text{O}^- \text{NH}_4^+ \\ \\ \text{OH} \end{array}$
XI	25	75	
XII	50	50	
XIII	75	25	

труба” [26]. В результате огневых испытаний определяли потерю массы образцов древесины в зависимости от расхода покрытий (рис. 3).

Из рис. 3,а следует, что при расходе 0,4 кг/м² ОЗВП II и ОЗВП III, полученные с добавлением водорастворимых аммонийных солей аминотимленфосфоновых кислот, показали более высокий огнезащитный эффект, чем ОЗВП I на основе только полифосфата аммония. Потеря массы образцов древесины составила 17, 10 и 21 % соответственно. Для покрытия ОЗВП V, полученного на основе только водорастворимых аммонийных солей аминотимленфосфоновых кислот, потеря массы составила 30 %.

Из рис. 3,б следует, что при расходе 0,4 кг/м² все покрытия, содержащие водорастворимые аммонийные соли аминотимленфосфоновых кислот (ОЗВП VII–IX и ОЗВП V), показали более высокий огнезащитный эффект, чем покрытие на основе только диаммонийфосфата (ОЗВП VI). Потеря массы образцов древесины составила 20–48 и 53 % соответственно.

Из рис. 3,в следует, что при расходе 0,4 кг/м² ОЗВП X на основе только моноаммонийфосфата показало более высокий огнезащитный эффект, чем ОЗВП XI–XIII и ОЗВП V, полученные с добавлением водорастворимых аммонийных солей аминотимленфосфоновых кислот. Потеря массы образцов древесины составила 20 и 29–47 % соответственно.

Результаты оценки потери массы образцов древесины экспресс-методом “огневая труба” показали, что:

- огнезащитные покрытия, полученные на основе полифосфата аммония, являются более эффективными по сравнению с покрытиями на основе диаммонийфосфата и моноаммонийфосфата;
- наиболее оптимальными являются соотношения полифосфата аммония и водорастворимых аммонийных солей аминотимленфосфоновых кислот — 25:75 и 50:50 соответственно.

Таким образом, было принято решение дальнейшим испытаниям подвергнуть ОЗВП I–V, полученные на основе полифосфата аммония.

Сравнительная оценка огнезащитной эффективности проводилась на лабораторной установке типа ОТМ [26, 27]. В результате огневых испытаний определяли потерю массы образцов древесины в зависимости от расхода покрытий (рис. 4). Из рис. 4 следует, что при расходе 0,4 кг/м² потеря массы образцов древесины для всех покрытий составила менее 9 %, а именно: ОЗВП I — менее 5 %; ОЗВП II — менее 4 %; ОЗВП III — менее 8 %; ОЗВП IV — менее 6 %; ОЗВП V — менее 9 %.

Испытания по методу “огневая труба” и в установке типа ОТМ показали, что совместное применение полифосфата аммония и водорастворимых аммонийных солей аминотимленфосфоновых кислот дает более высокий огнезащитный эффект, чем при применении только полифосфата аммония или только водорастворимых аммонийных солей аминотимленфосфоновых кислот.

Для первичной сравнительной оценки теплоизолирующей эффективности покрытий проводились испытания на металлических цилиндрах диаметром порядка 25 мм в пламени газовой горелки в течение 7 мин. Схема лабораторной установки показана на рис. 5. Перед нанесением покрытий ме-

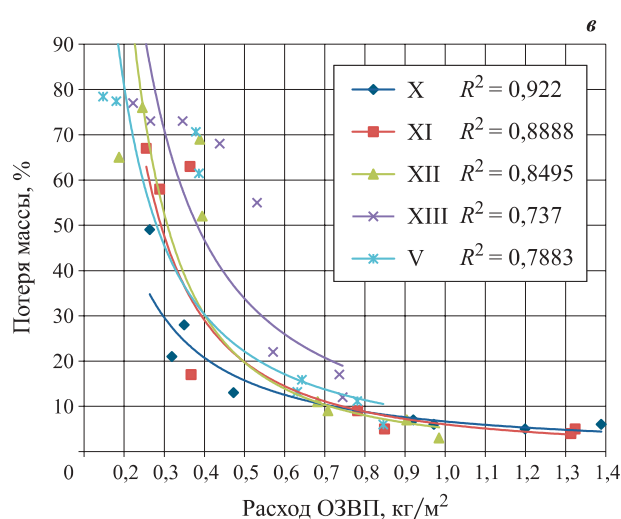
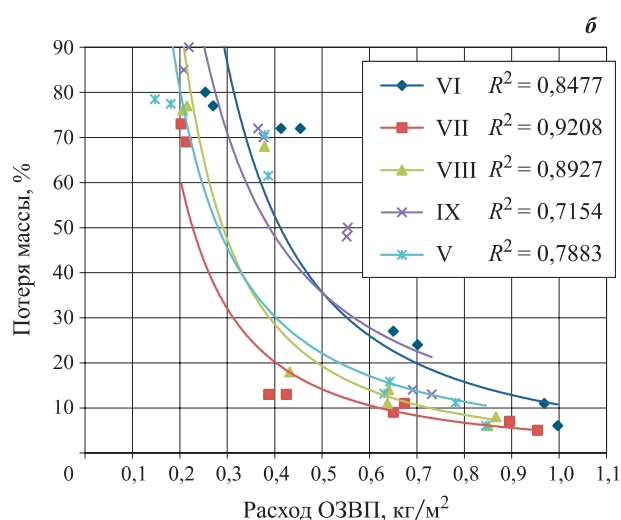
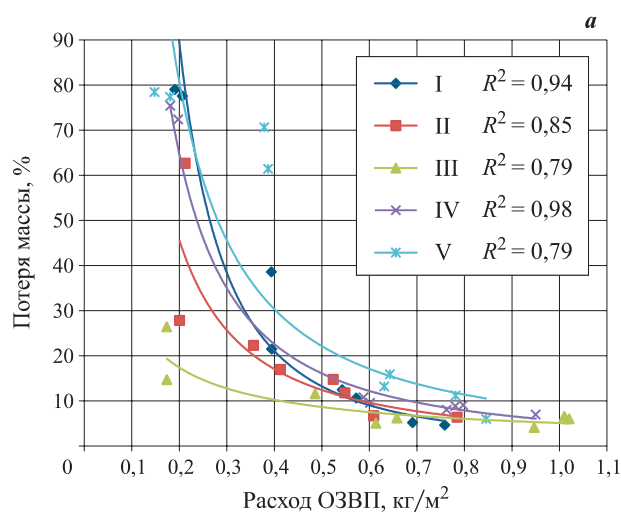


Рис. 3. Зависимость потери массы образцов древесины от расхода покрытий на основе полифосфата аммония (а), диаммонийфосфата (б) и моноаммонийфосфата (в) и водорастворимых аммонийных солей аминотимленфосфоновых кислот

таллические цилиндры обезжировали. После нанесения последнего слоя покрытия их выдерживали при комнатных условиях не менее суток.

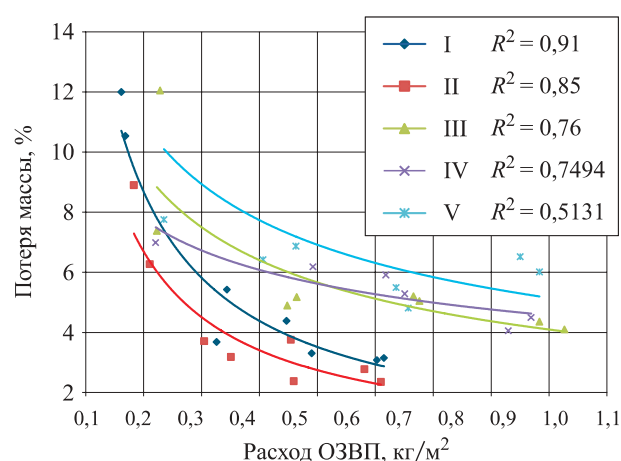


Рис. 4. Зависимость потери массы образцов древесины от расхода покрытия в лабораторной установке типа ОТМ

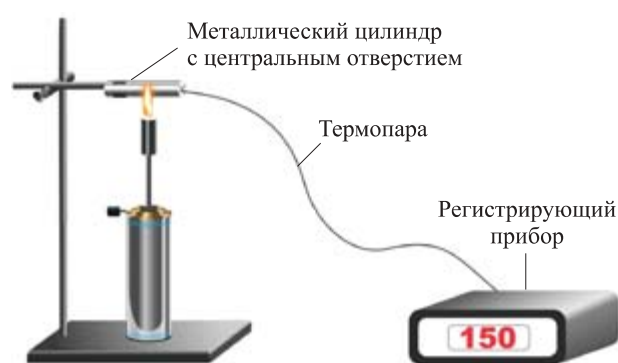


Рис. 5. Лабораторная установка для первичной сравнительной оценки теплоизолирующей эффективности покрытий

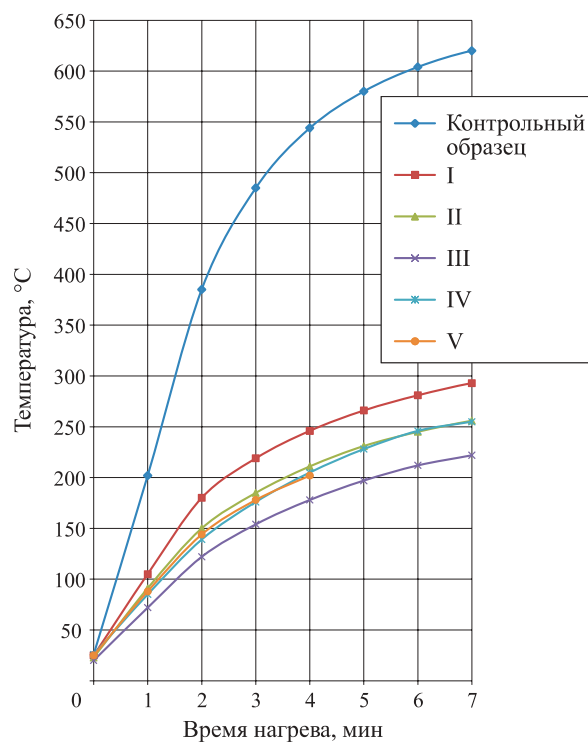


Рис. 6. Зависимость изменения температуры внутри цилиндров от времени воздействия пламени

По данным, полученным в ходе эксперимента, построены зависимости изменения температуры внутри металлического цилиндра от времени нагрева (рис. 6).

Из рис. 6 следует, что цилиндры, обработанные ОЗВП II–V, полученными с добавлением водорастворимых аммонийных солей аминотетрафосфоновых кислот, показали более высокие теплоизолирующие свойства, чем ОЗВП I на основе только полифосфата аммония.

Таким образом, по совокупности испытаний покрытие на основе полифосфата аммония и водорастворимых аммонийных солей аминотетрафосфоновых кислот при их соотношении 50:50 показало высокие огнезащитные свойства.

Заключение

В результате исследования влияния частичного или полного замещения полифосфата аммония водорастворимыми аммонийными солями аминотетрафосфоновых кислот на огнезащитную эффективность вспениваемых покрытий на основе стиролакриловой дисперсии Акратам AS 04.1 установлено, что наиболее высокой огнезащитной эффективностью по совокупности испытаний обладает покрытие ОЗВП III, полученное при соотношении полифосфата аммония и водорастворимых аммонийных солей аминотетрафосфоновых кислот 50:50.

С данными огнезащитными вспениваемыми покрытиями планируется проведение испытаний согласно СП 2.13130.2009 [28].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. СНиП 21-01-97*. Пожарная безопасность зданий и сооружений : постановление Минстроя России от 13.02.1997 г. № 18-7; введ. 01.01.1998 г. — М. : ГУП ЦПП, 1997; 1999; 2002.
2. Асеева Р. М., Серков Б. Б., Сивенков А. Б. Горение древесины и ее пожароопасные свойства : монография. — М. : Академия ГПС МЧС России, 2010. — 216 с.
3. Афанасьев С. В., Балакин В. М. Теория и практика огнезащиты древесины и древесных изделий : монография. — Самара : СНЦ РАН, 2012. — 138 с.
4. Пат. 2065463 Российская Федерация. МПК C09D5/18, C09D161/24, C09D161/30, C09K21/10, C09K21/12, B27K3/34, B27K3/16. Огнезащитный вспучивающийся состав для покрытий / Р. Г. Амбарцумян, С. Д. Кутько, А. Ф. Левченко, В. М. Карлик, А. В. Печников; заявитель и патентообладатель Филиал “Научно-исследовательская часть” АО Институт “Ростовский ПромстройНИИпроект”. — № 94003518/04; заявл. 01.02.1994 г.; опубл. 20.08.1996 г.
5. Пат. 2174527 Российская Федерация. МПК C09D5/18, C09D131/04, C09D133/00. Огнезащитная вспучивающаяся краска / Е. В. Потапова; заявитель ЗАО “Экземпляр”; патентообладатели Е. В. Потапова, В. Б. Вайсман, Д. А. Китаев, Т. В. Пищутина. — № 2001106493/04; заявл. 13.03.2001 г.; опубл. 10.10.2001 г.
6. Пат. 2219208 Российская Федерация. МПК C09D5/18. Способ получения воднодисперсионных огнезащитных вспучивающихся красок / Г. П. Алексюк, Г. И. Ковтун; заявитель Г. П. Алексюк; патентообладатели Г. П. Алексюк, В. А. Кисурин, Г. И. Ковтун, А. М. Воскресенский. — № 2002103650/04; заявл. 08.02.2002 г.; опубл. 20.12.2003 г.
7. Пат. 2224775 Российская Федерация. МПК C09D5/18. Огнезащитная вспучивающаяся краска / С. С. Захваткин, В. Н. Фасюра, Е. Ю. Владиславлева; патентообладатели С. С. Захваткин, В. Н. Фасюра, Е. Ю. Владиславлева. — № 2003110927/04; заявл. 17.04.2003 г.; опубл. 27.02.2004 г.
8. Пат. 2225423 Российская Федерация. МПК C09D5/18, C09D133/00. Огнезащитная вспучивающаяся краска / Т. Е. Гузьева, В. Б. Манеров, О. В. Марченко, С. Д. Попова, Л. В. Миронова; заявитель и патентообладатель ЗАО “Научно-производственная компания ЯрЛИ”. — № 2002133948/04; заявл. 18.12.2002 г.; опубл. 10.03.2004 г.
9. Пат. 2250204 Российская Федерация. МПК C04B28/26, C04B111/28. Огнезащитное покрытие / Е. Н. Демин, С. Л. Ходусов; патентообладатели Е. Н. Демин, С. Л. Ходусов. — № 2003134205/03; заявл. 25.11.2003 г.; опубл. 20.04.2005 г.
10. Пат. 2313549 Российская Федерация. МПК C09D5/18. Огнезащитная краска для древесины / С. Н. Рябов, Л. П. Бороило, А. В. Заболотская, А. С. Коротков; патентообладатели ГОУ ВПО “Томский государственный университет”, ООО “Огнезащитные материалы”. — № 2006122448/04; заявл. 26.06.2006 г.; опубл. 27.12.2007 г.
11. Варламова Л. П., Извозчикова В. А., Аверченко А. С. и др. Огнезащитные полимерные композиции на основе поливинилхлорида и перхлорвиниловой смолы // Журнал прикладной химии. — 2008. — Т. 81, вып. 4. — С. 681–683.
12. Страхов В. Л., Крутов А. М., Давыдкин Н. Ф. Огнезащита строительных конструкций / Под ред. Ю. А. Кошмарова. — М. : Инф.-изд. центр “Тимр”, 2000. — 443 с.
13. Страхов В. Л., Гаращенко А. Н. Огнезащита строительных конструкций: современные средства и методы оптимального проектирования // Строительные материалы. — 2002. — № 6. — С. 2–5.

14. Кислова Ю. Российский рынок огнезащитных лакокрасочных материалов // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2008. — № 4. — С. 6.
15. Пат. 1074886 СССР. МКИ С09К3/28. Антипирен для древесных материалов / В. М. Балакин, В. С. Таланкин, Ю. И. Литвинец и др.; заявители Уральский лесотехнический институт им. Ленинского комсомола, Всесоюзный научно-исследовательский институт деревообрабатывающей промышленности, Чебоксарское ПО "Химпром" им. Ленинского комсомола. — № 3420074; заявл. 06.04.1982 г.; опубл. 23.02.1984 г.
16. Балакин В. М., Таланкин В. С., Литвинец Ю. И. и др. Исследование аминометиленфосфонатов в качестве антипиренов для древесных плит // Технология древесных плит и пластиков : межвуз. сб. — Свердловск : УПИ, 1983. — С. 76–79.
17. Балакин В. М., Литвинец Ю. И., Таланкин В. С. и др. Исследование влияния полиаминометиленфосфоната на свойства древесных плит // Технология древесных плит и пластиков : межвуз. сб. — Свердловск : УПИ, 1984. — С. 70–74.
18. Балакин В. М., Литвинец Ю. И., Таланкин В. С. и др. Возможность использования алкиламинометиленфосфонатов в качестве антипиренов для древесных плит // Технология древесных плит и пластиков : межвуз. сб. — Свердловск : УПИ, 1985. — С. 75–79.
19. Балакин В. М., Литвинец Ю. И., Таланкин В. С. и др. Исследование влияния огнезащитных составов из отходов химических производств на свойства древесноволокнистых плит // Технология древесных плит и пластиков : межвуз. сб. — Свердловск : УПИ, 1987. — С. 88–94.
20. Балакин В. М., Литвинец Ю. И., Тюкина М. А. и др. Исследование огнезащитных составов на основе полиизопропанолполиаминометиленфосфонатов // Технология древесных плит и пластиков : межвуз. сб. — Свердловск : УПИ, 1989. — С. 76–81.
21. Балакин В. М., Литвинец Ю. И., Бурындин В. Г. и др. Исследование влияния нитрилотриметиленфосфоновой кислоты на свойства древесных плит // Технология древесных плит и пластиков : межвуз. сб. — Свердловск : УПИ, 1990. — С. 42–48.
22. Балакин В. М., Выдрина Т. С., Бызова М. В. и др. Огнезащитные составы на основе кубовых остатков производства капролактама // Технология древесных плит и пластиков : межвуз. сб. — Свердловск : УЛТИ, 1992. — С. 49–54.
23. Балакин В. М., Литвинец Ю. И., Выдрина Т. С. и др. Исследование огнезащитного состава на основе маточного раствора НТФ // Технология древесных плит и пластиков : межвуз. сб. — Екатеринбург : УЛТИ, 1994. — С. 39–46.
24. ТУ 2499-025-16886106-03. Состав огнезащитный Аммафон-1. — Введ. 25.12.2003 г. — Екатеринбург, 2003.
25. ТУ 2241-315-05800142-2008 с изм. 1–3. Стиролакриловая дисперсия Акратам AS 04.1. — Тамбов, 2008.
26. ГОСТ 12.1.044–89*. ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. — Введ. 01.01.1991 г. — М. : Изд-во стандартов, 1989; ИПК Изд-во стандартов, 1996; 2001.
27. НПБ 251–98. Огнезащитные составы и вещества для древесины и материалов на ее основе. Общие требования. Методы испытаний : приказ ГУГПС МВД России от 31.03.98 г. № 30; приказ МЧС России от 18.06.2003 г. № 316; введ. 30.04.98 г. — М. : ВНИИПО МВД России, 1998. — 10 с.
28. СП 2.13130.2009. Системы противопожарной защиты. Обеспечение огнестойкости объектов защиты : приказ МЧС России от 25.03.2009 г. № 172; введ. 01.05.2009 г. — М. : ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2009.

Материал поступил в редакцию 23 апреля 2014 г.

English

COMPARATIVE VALUATION OF FIREPROOF CHARACTERISTICS OF FOAMING COVERS ON BASIS AMMONIUM PHOSPHATES AND WATER-SOLUBLE AMMONIUM SALTS OF AMINOMETHYLENEPHOSPHONIC ACIDS

BALAKIN V. M., Candidate of Chemistry Sciences, Professor of Plastic Processing Technology Department, Federal State Educational Institution of Higher Professional Education Ural State Forest Engineering University (Sibirskiy Trakt, 37, Yekaterinburg, 620100, Russian Federation; e-mail: balakin_v.m@mail.ru)

SELEZNEV A. M., Senior Lecturer of Chemistry of Wood and Technology Cellulose and Paper Production Department, Federal State Educational Institution of Higher Professional Education Ural State Forest Engineering University (Sibirskiy Trakt, 37, Yekaterinburg, 620100, Russian Federation; e-mail: seleznev_a.m@mail.ru)

BELOV V. V., Cadet of Federal State Educational Institution of Higher Professional Education Ural Institute of Fire Safety Service of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail: kursbel@mail.ru)

ABSTRACT

The work objective is researching of the influence of nitrogen-phosphorus-containing compounds on fireproof characteristics of covers on basis of stirolacrylic dispersion Akratam AS 04.1. Ammonium polyphosphate, diammonium phosphate, monoammonium phosphate and water-soluble ammonium salts of aminomethylenephosphonic acids, contain in crude product — Ammafon-1 were used as nitrogen-phosphorus-containing compounds.

Primary assessment of the fireproof effectiveness foaming covers has shown, that covers based on ammonium polyphosphate show higher fireproof effect, than covers based on diammonium phosphate and monoammonium phosphate.

Optimum relationship of ammonium polyphosphate and water-soluble ammonium salt of aminomethylenephosphonic acids in conversion to bone-dry solids is 50:50 weight parts. Weight loss of wooden samples for covers, based on that optimum relationship, equaled less 7 % with consumption 0.4 kg/m².

Keywords: fireproof foaming cover; fireproof rating; weight loss; termoisolation effect; water-soluble ammonium salts of aminomethylenephosphonic acids; ammonium polyphosphate; diammonium phosphate; monoammonium phosphate.

REFERENCES

1. *Construction norms and regulations 21-01-97*. Fire safety of buildings and works*. Moscow, GUP TsPP Publ., 1997 (in Russian).
2. Aseeva R. M., Serkov B. B., Sivenkov A. B. *Goreniye drevesiny i yeye pozharoопасnyye svoystva* [Wood combustion and its fire-dangerous properties]. Moscow, State Fire Academy of Emercom of Russia Publ., 2010. 262 p. (in Russian).
3. Afanasyev S. V., Balakin V. M. *Teoriya i praktika ognezashchity drevesiny i drevesnykh izdeliy* [Theory and practice of fire protection of wood and wood products]. Samara, SSC of the RAS Publ., 2012. 138 p. (in Russian).
4. Ambartsumyan R. G., et al. *Ognezashchitnyy vspuchivayushchiysya sostav dlya pokrytiy* [Fireproof foaming composition for covers]. Patent RF, no. 2065463, 1996 (in Russian).
5. Potapova Ye. V. *Ognezashchitnaya vspuchivayushchayasya kraska* [Fireproof foaming paint]. Patent RF, no. 2174527, 2011 (in Russian).
6. Alekseyuk G. P., Kovtun G. I. *Sposob polucheniya vododispersionnykh ognezashchitnykh krasok* [Method of synthesis waterborne fireproof foaming paints]. Patent RF, no. 2219208, 2003 (in Russian).
7. Zakhvatkin S. S., Fasyura V. N., Vladislavleva Ye. Yu., et al. *Ognezashchitnaya vspuchivayushchayasya kraska* [Fireproof foaming paint]. Patent RF, no. 2224775, 2003 (in Russian).
8. Guzyaeva T. Ye., Manerov V. B., Marchenko O. V., et al. *Ognezashchitnaya vspuchivayushchayasya kraska* [Fireproof foaming paint]. Patent RF, no. 2225423, 2004 (in Russian).
9. Demin Ye. N., Khodusov S. L. *Ognezashchitnoye pokrytiye* [Fireproof cover]. Patent RF, no. 2250204, 2005 (in Russian).
10. Ryabov S. N., Borilo L. P., Zabolotskaya A. V., et al. *Ognezashchitnaya kraska dlya drevesiny* [Fireproof paint for wood]. Patent RF, no. 2313549, 2007 (in Russian).
11. Varlamova L. P., Izvozchikova V. A., Averchenko A. S., et al. *Ognezashchitnyye polimernyye kompozitsii na osnove polivinilkhlorida i perkhlorvinilovoy smoly* [Fireproof polymeric composition on based polyvinylchloride and postchlorinated polyvinyl chloride] *Zhurnal prikladnoy khimii — Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol. 81, no. 4, pp. 681–683.
12. Strakhov V. L., Krutov A. M., Davydkin N. F. *Ognezashchita stroitelnykh konstruksiy* [Fireproof of building constructions]. Moscow, Timr Publ., 2000. 443 p. (in Russian).

13. Strakhov V. L., Garashchenko A. N. Ogneshchita stroitelnykh konstruksiy: sovremennyye sredstva i metody optimalnogo proyektirovaniya [Fireproof of building constructions: state-of-the-industry means and methods of optimal design]. *Stroitelnyye materialy — Constructional Materials*, 2002, no. 6, pp. 2–5 (in Russian).
14. Kislova Yu. Rossiyskiy rynek ogneshchitnykh lakokrasochnykh materialov [Russian vend of fire-proof paint-and-lacquer materials]. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye — Paint-and-Lacquer Materials and Them Instrumentation*, 2008, no. 4, p. 6 (in Russian).
15. Balakin V. M., Talankin V. S., Litvinets Yu. I., et al. *Antipiren dlya drevesnykh materialov* [Antipyrène for wood-based materials]. Patent USSR, no. 1074886, 1996 (in Russian).
16. Balakin V. M., Talankin V. S., Litvinets Yu. I., et al. Issledovniye aminometilenfosfonatov v kachestve antipirenov dlya drevesnykh plit [Investigation of aminomethylene phosphonates as antipyrènes for wood-based panels]. *Tekhnologiya drevesnykh plit i plastikov* [Technology of wood-based panel and plastics]. Sverdlovsk, UPI Publ., 1983, pp. 76–79 (in Russian).
17. Balakin V. M., Talankin V. S., Litvinets Yu. I., et al. Issledovniye vliyaniya poliaminometilenfosfonata na svoystva drevesnykh plit [Investigation of influence of polyaminomethylene phosphonates on characteristics of wood-based panels]. *Tekhnologiya drevesnykh plit i plastikov* [Technology of wood-based panel and plastics]. Sverdlovsk, UPI Publ., 1984, pp. 70–74 (in Russian).
18. Balakin V. M., Talankin V. S., Litvinets Yu. I., et al. Vozmozhnost ispolzovaniya alkilaminometilenfosfonatov v kachestve antipirenov dlya drevesnykh plit [Feasibility of using of alkylaminomethylene phosphonate as antipyrènes for wood-based panels]. *Tekhnologiya drevesnykh plit i plastikov* [Technology of wood-based panel and plastics]. Sverdlovsk, UPI Publ., 1985, pp. 75–79 (in Russian).
19. Balakin V. M., Talankin V. S., Litvinets Yu. I., et al. Issledovaniye vliyaniya ogneshchitnykh sostavov iz otkhodov khimicheskikh proizvodstv na svoystva drevesnovoloknistykh plit [Investigation of influence of fire-retarding composition of waste chemical production on characteristics of wood-fibre board]. *Tekhnologiya drevesnykh plit i plastikov* [Technology of wood-based panel and plastics]. Sverdlovsk, UPI Publ., 1987, pp. 88–94 (in Russian).
20. Balakin V. M., Litvinets Yu. I., Tyukina M. A., et al. Issledovaniye ogneshchitnykh sostavov na osnove poliizopropanolpoliaminometilenfosfonatov [Investigation of fire-retarding composition based on polyisopropanolpolyaminomethylene phosphonates]. *Tekhnologiya drevesnykh plit i plastikov* [Technology of wood-based panel and plastics]. Sverdlovsk, UPI Publ., 1989, pp. 76–81 (in Russian).
21. Balakin V. M., Litvinets Yu. I., Buryndin V. G., et al. Issledovaniye vliyaniya nitrilotrimetilenfosfonovoy kisloty na svoystva drevesnykh plit [Investigation of influence of nitrilotrimethylenephosphonic acid on characteristics wood-based panels]. *Tekhnologiya drevesnykh plit i plastikov* [Technology of wood-based panel and plastics]. Sverdlovsk, UPI Publ., 1990, pp. 42–48 (in Russian).
22. Balakin V. M., Vydrina T. S., Byzova M. V., et al. Ogneshchitnyye sostavy na osnove kubovykh ostatkov proizvodstva kaprolaktama [Fireproof compositions based on still residue of production of caprolactam]. *Tekhnologiya drevesnykh plit i plastikov* [Technology of wood-based panel and plastics]. Sverdlovsk, UPI Publ., 1992, pp. 49–54 (in Russian).
23. Balakin V. M., Litvinets Yu. I., Vydrina T. S., et al. Issledovaniye ogneshchitnogo sostava na osnove matochnogo rastvora NTPh [Investigation of fireproof composition based on mother liquor of NTP]. *Tekhnologiya drevesnykh plit i plastikov* [Technology of wood-based panel and plastics]. Sverdlovsk, UPI Publ., 1994, pp. 39–46 (in Russian).
24. *Specification 2499-025-16886106-03. Fireproof composition Ammafon-1*. Yekaterinburg, 2003 (in Russian).
25. *Specification 2241-315-05800142-2008. Stirolacrylic dispersion Akratam AS 04.1*. Tambov, 2008 (in Russian).
26. *Interstate standard 12.1.044-89*. Occupational safety standards system. Fire and explosion hazard of substances and materials. Nomenclature of indices and methods of their determination*. Moscow, Izdatelstvo standartov, 1989; IPK Izdatelstvo standartov, 1996; 2001 (in Russian).
27. *Fire protection standards 251-98. Fire retardant compositions and substances for wood. General requirements. Test methods*. Moscow, All-Russian Research Institute for Fire Protection of Emercom of Russia Publ., 1998. 10 p. (in Russian).
28. *Set of rules 2.13130.2009. Systems of fire protection. Fire-resistance security of protecting units*. Moscow, All-Russian Research Institute for Fire Protection of Emercom of Russia Publ., 2009. 19 p. (in Russian).

М. В. ГРАВИТ, канд. техн. наук, доцент кафедры “Управление и защита в ЧС”
ФГАОУ ВО Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
(Россия, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29; e-mail: marina.gravit@mail.ru)

УДК 69.055.42-761

РАСПРОСТРАНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ НА ОГНЕСТОЙКОСТЬ СВЕТОПРОЗРАЧНЫХ ОГРАЖДАЮЩИХ НЕНЕСУЩИХ КОНСТРУКЦИЙ

Дается обзор нового стандарта, регламентирующего метод расширенного применения результатов испытаний на огнестойкость для светопрозрачных ограждающих ненесущих конструкций. Приводятся параметры огнестойкости и классификация для светопрозрачных конструкций в нормативных документах Российской Федерации и Евросоюза. Рассматриваются основные принципы и методы, регламентирующие расширенное применение огнестойких остекленных конструкций.

Ключевые слова: строительные конструкции; светопрозрачные конструкции; метод расширенного применения; огнестойкость.

В международной нормативной практике для некоторых типов огнестойких конструкций используется ряд нормативных документов, устанавливающих метод, при котором определяется возможность распространения результатов испытаний на огнестойкость, полученных при стандартных испытаниях, на конструкции, в которые внесены определенные изменения. Таким образом, согласно определенным правилам прогнозируются и утверждаются фактические пределы огнестойкости видоизмененной конструкции, что позволяет сократить затраты производителей на крупномасштабные огневые испытания для конечных изделий — отдельных строительных конструкций [1].

В европейских нормах данная методология (так называемый метод расширенного применения — “extended application of results”) распространяется на различную продукцию пожарно-технического назначения [1] и включает оценку результатов испытаний, основанную на интерполяции между данными испытаний или экстраполяции из результатов испытаний, а также установленные правила, по которым на то или иное изменение могут распространяться результаты, полученные при стандартных испытаниях.

В общем случае метод расширенного применения состоит в следующем:

- идентификация ранее испытанной конструкции согласно нормативному документу, взятому за основу для применения метода (базовое испытание);
- определение возможности изменения каждого фактора (параметра) отдельно согласно прави-

лам соответствующего стандарта по расширенному применению;

- установление новых классификационных параметров для измененной конструкции.

В России метод расширенного применения в нормировании в области пожарной безопасности системно не используется. Существуют отдельные стандарты, например ГОСТ Р 53307–2009 [2], где приводится перечень возможного распространения результатов испытаний противопожарных дверей и ворот на другие типы конструкций при различных количествах дополнительных элементов, отклонений в размерах и допусках и т. д.; ГОСТ Р 53299 [3], согласно которому результаты испытаний пределов огнестойкости воздухопровода могут быть распространены на воздуховоды аналогичной конструкции прямоугольного и круглого сечения при определенных условиях.

Причиной того, что данный метод не нашел широкого применения в Российской Федерации, является отсутствие в отечественной нормативной базе необходимых процедур и правил, различие европейских и российских норм в определяемых параметрах.

В Российской Федерации согласно ст. 35 Технического регламента о требованиях пожарной безопасности [4] пределы огнестойкости строительных конструкций определяются в условиях стандартных испытаний. Предел огнестойкости конструкции для заполнения проемов в противопожарных преградах наступает при потере целостности (Е), теплоизолирующей способности (I), достижении предельной плотности теплового потока (W) и (или)

дымогазонепроницаемости (S). Методы определения пределов огнестойкости строительных конструкций и признаков предельных состояний регламентируются нормативными документами по пожарной безопасности.

Классификацию светопрозрачных элементов несущих наружных стен в странах Европейского сообщества проводят в соответствии с п. 7.5.3 EN 13501-2 [5], где в качестве нормируемых предельных состояний принимаются следующие параметры: E — целостность; I — теплоизолирующая способность по температуре на необогреваемой стороне; W — теплоизолирующая способность по величине критического теплового потока (15 кВт/м^2 на расстоянии 1 м от необогреваемой поверхности образца). Нормирование осуществляется по пределам огнестойкости E, EI или EW и определяется условиями реального применения конструкций и противопожарными нормами каждой из европейских стран.

Таким образом, в европейской классификации для светопрозрачных конструкций применяются обозначения пределов огнестойкости E, EW или EI, в российской — E или EIW.

Одним из первых гармонизированных нормативных документов, устанавливающих метод расширенного применения результатов испытаний на огнестойкость, в настоящее время является ГОСТ Р 55988–2014 [6], который представляет собой модификацию европейского стандарта EN 15254-4:2008+A1:2011 [7].

Стандарт [6] устанавливает процедуру распространения результатов испытаний на огнестойкость конструкций при изменении их параметров (геометрических размеров), замене элементов, используемых материалов и способов крепления с использованием метода расширенного применения результатов испытаний пределов огнестойкости. Стандарт распространяется на вертикальные несущие светопрозрачные ограждающие конструкции: наружные несущие (навесные) стены; внутренние перегородки; противопожарные (неоткрывающиеся) окна, прошедшие испытания и классифицированные согласно нормативно-технической документации, устанавливающей правила испытаний на огнестойкость светопрозрачных ограждающих конструкций и заполнения проемов. Стандарт не распространяется на несущие светопрозрачные конструкции, двери, ворота, люки и горизонтальные конструкции.

Цель разработки стандарта — обеспечение возможности реализации положений [4] в части распространения результатов стандартных испытаний

светопрозрачных конструкций на аналогичные конструкции по установленным правилам.

Объектом стандартизации является процедура определения классификационных параметров согласно ст. 35 [4], которые устанавливаются в результате стандартных испытаний или на основании расчетных методов, в том числе для огнестойких остекленных конструкций, испытанных в соответствии с ГОСТ Р 53308–2009 [8].

Основные принципы и методы, регламентирующие расширенное применение огнестойких остекленных конструкций, состоят в следующем:

- огнестойкие остекленные конструкции функционируют как интегрированная система, в которой индивидуальные элементы (листы стекла, материалы для крепления стекла, рамы и крепления рам) сочетаются таким образом, чтобы эффективно удовлетворять определенным параметрам огнестойкости. Однако в данном документе огнестойкие остекленные конструкции характеризуются отдельно как система остекления и рамная система;
- использование данных предыдущих испытаний, которые могут использоваться для поддержки расширенного применения, чтобы оценить воздействие конкретного компонента (например, материала для крепления стекла) или направление воздействия огня на конструкцию либо установить, какие изменения в проекте больше всего влияют на показатели и наиболее экономически оправданны.

В стандарте [6] установлены определенные правила. Так, при расширенном применении не допускается увеличение во времени пределов огнестойкости (например, с 30 до 45 мин) и изменение классификации показателей под воздействием огня (например, с E до EI). Допустимо образование сочетания расширенных применений и их вариантов, если эти комбинации можно подтвердить соответствующими отчетами о проведенных испытаниях. Результаты ранее выполненного расширенного применения могут использоваться для нового расширенного применения, если будет показано, что новые изменения не противоречат принципам, использованным при допущении первого расширенного применения.

Положения стандарта [6] могут применяться для сертификационных испытаний конструкций после включения его в перечень нормативных документов для процедур подтверждения соответствия требованиям технических регламентов согласно Федеральному закону “О техническом регулировании” [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хасанов И. Р., Еремина Т. Ю., Гравит М. В., Макеев А. А. Использование принципа расширенного применения результатов испытаний строительных конструкций и материалов в европейской системе нормирования пожарной безопасности // Архитектура и строительство России. — 2013. — № 3. — С. 24–28.
2. ГОСТ Р 53307–2009. Конструкции строительные. Противопожарные двери и ворота. Метод испытаний на огнестойкость. — Введ. 18.02.2009 г. URL : [http:// docs.cntd.ru/document/gost-r-53307-2009](http://docs.cntd.ru/document/gost-r-53307-2009) (дата обращения: 03.04.2014 г.).
3. ГОСТ Р 53299–2009. Воздуховоды. Метод испытаний на огнестойкость. — Введ. 18.02.2009 г. URL : <http://vsegost.com/Catalog/48/48091.shtml> (дата обращения: 03.04.2014 г.).
4. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности (в ред. Федер. закона № 117-ФЗ от 10.07.2012 г.): Федер. закон от 22.07.2008 г. № 123-ФЗ; принят Гос. Думой 04.07.2008 г.; одобр. Сов. Федерации 11.07.2008 г. // Российская газета. — 2008. — № 163.
5. EN 13501-2. Fire classification of construction products and building elements. URL : <https://shop.austrian-standards.at/Preview.action;jsessionid=0DC9F63EDDB50DD38A1EC03A7182A119?preview=&dokkey=354454&selectedLocale=en> (дата обращения: 07.03.2014 г.).
6. ГОСТ Р 55988–2014. Конструкции строительные. Расширенное применение результатов испытаний на огнестойкость светопрозрачных ограждающих несущих конструкций. — Введ. 01.10.2014 г. URL : <http://standard.gost.ru/wps/portal/!ut/p/c4> (дата обращения: 03.04.2014 г.).
7. EN 15254-4:2008+A1:2011. Extended application of results from fire resistance tests. Non-loadbearing walls. Glazed constructions. URL : <https://shop.austrian-standards.at/Preview.action;jsessionid=C9028DA9F65446CB198690B2EB4099DD?preview=&dokkey=510971&selectedLocale=en> (дата обращения: 07.03.2014 г.).
8. ГОСТ Р 53308–2009. Конструкции строительные. Светопрозрачные ограждающие конструкции и заполнения проемов. Метод испытаний на огнестойкость. — Введ. 18.02.2009 г. URL : <http://www.normacs.ru/Doclist/doc/10URS.html> (дата обращения: 03.04.2014 г.).
9. О техническом регулировании : Федер. закон от 27.12.2002 г. № 184-ФЗ; принят Гос. Думой 15.12.2002 г.; одобр. Сов. Федерации 18.12.2002 г. (в ред. от 01.01.2014 г.) // Российская газета. — 2002. — № 245. URL : http://www.consultant.ru/popular/techreg/?utm_campaign=lawdoc_dynamic&utm_source=google.adwords&utm_medium=cpc&utm_content=1&gclid=CJqJvPHYzb0CFcH2cgodY6cA8w (дата обращения: 07.04.2014 г.).

Материал поступил в редакцию 22 мая 2014 г.

English

EXTENDED APPLICATION OF RESULTS FROM FIRE RESISTANCE TESTS FOR GLAZED NON-LOAD-BEARING CURTAIN WALLING STRUCTURES

GRAVIT M. V., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Management and Protection in Emergencies, Saint-Petersburg State Polytechnical University (Polytechnicheskaya St., 29, Saint-Petersburg, 195251, Russia Federation; e-mail address: marina.gravit@mail.ru)

ABSTRACT

This article provides an overview of the new state standard of Russian Federation 55988–2014 “Building structures. Extended application of results from fire resistance tests for glazed non-loadbearing curtain walling structures”. This standard is harmonized with the current European standard EN 15254-4:2008+A1:2011 “Extended application of results from fire resistance tests — Non-loadbearing walls — Part 4: Glazed constructions” and modified (not identical) in relation to it, as in Russia and the European systems of rationing for designs on the fire resistance non-loadbearing glazed walls, there are significant differences. Current Russian standards on methods of fire tests

do not address specific design solutions for exterior curtain walls with glazed elements and associated possible scenarios of fire, as well as the orientation of the thermal effect on such a structure. The article lists the parameters and classification for fire resistance of glazed constructions in the regulations of the Russian Federation and the European Union. The basic principles and methods of regulating the increased use of fire-resistant glass constructions.

Keywords: building constructions; glazed constructions; extended application of results; fire resistance.

REFERENCES

1. Khasanov I. R., Eremina T. Yu., Gravit M. V., Makeev A. A. Ispolzovaniye printsipa rasshirennogo primeneniya rezultatov ispytaniy stroitelnykh konstruktsiy i materialov v yevropeyskoy sisteme normirovaniya pozharnoy bezopasnosti [Using the principle of extended application of test building constructions and materials in the European regulation of fire safety]. *Arkhitektura i stroitelstvo Rossii — Architecture and the Construction of Russia*, 2013, no. 3, pp. 24–28.
2. *National Standard of Russian Federation 53307–2009. Elements of building constructions. Fire doors and gates. Fire resistance test method.* Available at: <http://docs.cntd.ru/document/gost-r-53307-2009> (Accessed 3 April 2014) (in Russian).
3. *National Standard of Russian Federation 53299–2009. The test method for the fire resistance. Ventilation ducts.* Available at: <http://vsegost.com/Catalog/48/48091.shtml> (Accessed 3 April 2014) (in Russian).
4. Technical regulations for fire safety requirements. Federal Law No. 123 (in red. Federal Law on 10.07.2012 No. 117). *Rossiyskaya gazeta — Russian Newspaper*, 2008, no. 163 (in Russian).
5. *EN 13501-2:2007+A1:2009. Fire classification of construction products and building elements. Part 2: Classification using data from fire resistance tests, excluding ventilation services.* Available at: <https://shop.austrian-standards.at/Preview.action;jsessionid=0DC9F63EDDB50DD38A1EC03A7182A119?preview=&dokkey=354454&selectedLocale=en> (Accessed 3 April 2014).
6. *National Standard of Russian Federation 55988–2014. Building structures. Extended application of results from fire resistance tests for glazed non load-bearing curtain walling structures.* Available at: <http://standard.gost.ru/wps/portal/!ut/p/c4> (Accessed 3 April 2014) (in Russian).
7. *EN 15254-4:2008+A1:2011. Extended application of results from fire resistance tests. Non-load-bearing walls. Glazed constructions.* URL: <https://shop.austrian-standards.at/Preview.action;jsessionid=C9028DA9F65446CB198690B2EB4099DD?preview=&dokkey=510971&selectedLocale=en> (Accessed 07. 03. 2014).
8. *National Standard of Russian Federation 53308–2009. Building structures. Fire-resistance tests.* Available at: <http://www.normacs.ru/Doclist/doc/10URS.html> (Accessed 3 April 2014) (in Russian).
9. About technical regulation. Federal Law on 27.12.2002 No. 184. *Rossiyskaya gazeta — Russian Newspaper*, 2002, no. 245. Available at: http://www.consultant.ru/popular/techreg/?utm_campaign=law-doc_dynamic&utm_source=google.adwords&utm_medium=cpc&utm_content=1&gclid=cjqjvphyzb0cfch2cgody6ca8w (Accessed 7 April 2014) (in Russian).

С. В. ПУЗАЧ, д-р техн. наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, начальник кафедры инженерной теплофизики и гидравлики Академии ГПС МЧС России (Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4; e-mail: puzachsv@mail.ru)

ТХАНЬ ТУНГ ДО, адъюнкт кафедры инженерной теплофизики и гидравлики Академии ГПС МЧС России (Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4)

УДК 614.841

ВЛИЯНИЕ ВЫСОТЫ СТЕНКИ ДЫМОУДАЛЯЮЩЕГО ОТВЕРСТИЯ НА ВОЗНИКНОВЕНИЕ “ПОДДУВА” ПРИ ДЫМОУДАЛЕНИИ С ЕСТЕСТВЕННЫМ ПОБУЖДЕНИЕМ

Проведен анализ влияния высоты стенки дымоудаляющего отверстия на возникновение явления “поддува” (plugholing) при дымоудалении с естественным побуждением. Аналитическим путем получена формула для расчета критической среднеобъемной температуры припотолочного газового слоя, при которой начинается “поддув”, с учетом высоты стенки отверстия. Выполнено сопоставление данных, полученных по вышеуказанной формуле, с экспериментальными данными, приведенными в литературных источниках, и с результатами численных экспериментов, полученными с использованием трехмерной полевой модели. обнаружено, что высота стенки дымоудаляющего отверстия существенно влияет на возникновение явления “поддува” и на максимальный массовый расход продуктов горения, удаляемых из помещения через отверстие.

Ключевые слова: пожар; дымоудаление; естественная конвекция; поддув; припотолочный слой.

Введение

Эффективность работы систем дымоудаления (далее — СДУ) с естественным побуждением может снижаться из-за явления “поддува” (plugholing) [1–3], которое заключается в том, что чистый воздух из-под припотолочного дымового слоя за счет действия подъемных сил проходит через дымоудаляющее отверстие. При этом уменьшается (вплоть до нулевого значения) расход смеси продуктов горения и частиц дыма, удаляемых наружу из помещения через дымоудаляющее отверстие. Это может привести к скоплению дыма на периферии верхней зоны помещения в местах пребывания людей (например, в атриумах, пассажах и т. д.), поэтому важно явления “поддува” не допускать.

Критические условия перехода расчетного режима работы СДУ в нерасчетный режим “поддува” исследованы недостаточно для создания надежного инженерного метода, позволяющего определять параметры системы (количество, площадь и высоту расположения дымоудаляющего отверстия), исключая возникновение явления “поддува”.

В работе [4] рассмотрены условия возникновения “поддува”, корректность использования формул для расчета критического расхода, а также снижение эффективности работы СДУ с естественным побуждением на примере модельного помещения с модельной горючей нагрузкой при высоте стенки дымоудаляющего отверстия, равной нулю, и при

условии пренебрежения составляющей скорости газовой смеси, параллельной перекрытию.

В данной статье, являющейся продолжением работы [4], выполнено исследование влияния высоты стенки дымоудаляющего отверстия на возникновение явления “поддува”.

Постановка задачи

На рис. 1,а представлена упрощенная схема припотолочного дымового слоя в условиях работы СДУ, а на рис. 1,б — схема течения в момент начала захвата холодного воздуха, находящегося под припотолочным слоем, СДУ (“поддув”). Условная нижняя граница припотолочного слоя принимается по правилу “N процентов” [5].

При использовании одномерного подхода принимаем следующие основные упрощения термогазодинамической картины в припотолочном слое:

- существует резко выделенная граница между зонами припотолочного слоя и холодного воздуха, при переходе через которую термогазодинамические параметры изменяются скачкообразно;
- припотолочный слой равномерно прогрет и равномерно задымлен.

Условия возникновения режима “поддува”

При естественной конвекции в одномерном приближении (координата направлена по высоте помещения) уравнение Бернулли имеет вид:

$$p_1 + \rho_{r1}gz_1 + \frac{\rho_{r1}w_{z1}^2}{2} = p_3 + \rho_{r3}gz_3 + \frac{\rho_{r3}w_{z3}^2}{2} + \zeta \frac{\rho_{r1}w_{z1}^2}{2}, \quad (1)$$

где p_1, p_3 — давление в сечениях 1 и 3 (см. рис. 1, а), Па;

ρ_{r1}, ρ_{r3} — плотность смеси газов и дыма в сечениях 1 и 3, кг/м³;

g — ускорение свободного падения, м/с²;

z_1, z_3 — координаты в сечениях 1 и 3 по высоте помещения, отсчитываемые от уровня пола, м;

w_{z1}, w_{z3} — вертикальные проекции скорости в сечениях 1 и 3, м/с;

ζ — коэффициент гидравлического сопротивления на участке между сечениями 1 и 3.

Введем следующие допущения:

- плотность и температура смеси газов и дыма в сечениях 1 и 3 равны соответственно среднееобъемной плотности ρ_r (кг/м³) и среднееобъемной температуре T_r (К) смеси газов и дыма в припотолочном слое ($\rho_{r1} = \rho_{r2} = \rho_{r3} = \rho_r$, $T_{r1} = T_{r2} = T_{r3} = T_r$);
- в уравнениях состояния идеального газа для воздуха и газовой смеси принимаем, что давления и газовые постоянные равны друг другу (в этом случае $\rho_r T_r = \rho_b T_b$, где ρ_b — плотность холодного воздуха в помещении, кг/м³; T_b — температура холодного воздуха в помещении, К).

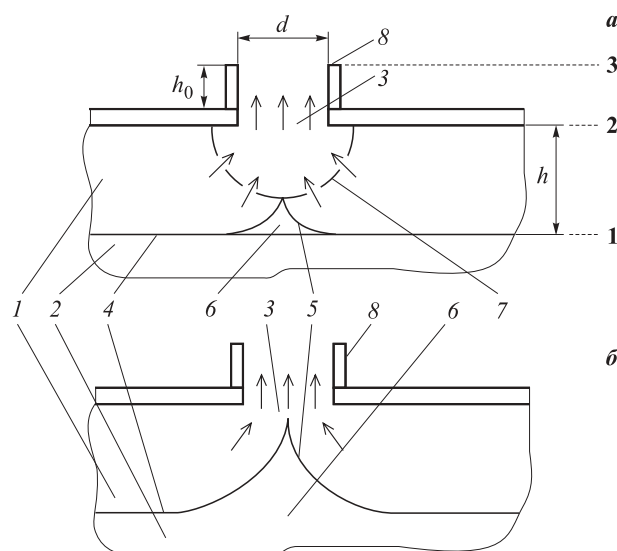


Рис. 1. Упрощенная схема припотолочного дымового слоя в условиях работы СДУ при расчетном режиме (а) и начале режима “поддува” (б): 1 — припотолочный слой; 2 — холодный воздух; 3 — дымоудаляющее отверстие; 4 — нижняя граница припотолочного слоя при отсутствии СДУ; 5 — нижняя граница припотолочного слоя при наличии СДУ; 6 — воронка; 7 — полусферическая поверхность; 8 — стенка дымоудаляющего отверстия; 1–3 — номера сечений; d — приведенный диаметр дымоудаляющего отверстия; h — толщина припотолочного слоя; h_0 — высота стенки дымоудаляющего отверстия

Тогда выражение для скорости подъема w_{z3} смеси газов и дыма, удаляемых из припотолочного слоя, в выходном сечении дымоудаляющего отверстия (см. рис. 1, а, сечение 3) примет вид:

$$w_{z3} = \sqrt{2g(h + h_0) \frac{\rho_b - \rho_r}{\rho_r} + \frac{2p_r}{\rho_r} + w_{z1}^2(1 - \zeta)}, \quad (2)$$

где p_r — среднее избыточное давление в припотолочном слое, Па.

При критическом режиме работы в дымоудаляющее отверстие начинает поступать воздух из зоны холодного воздуха. В соответствии с одномерным уравнением Бернулли скорость подъема воздуха в его входном сечении (см. рис. 1, а, сечение 2), при которой столбик холодного воздуха поднимается на высоту h (см. рис. 1, б), составит:

$$w_{zкр} = \sqrt{2gh}, \quad (3)$$

где $w_{zкр}$ — вертикальная критическая скорость во входном сечении отверстия, м/с.

Найдем критическое значение температуры припотолочного слоя, при котором возникает явление “поддува”.

Приравняв выражения (2) и (3) для скорости (при установившемся течении $w_{z2} = w_{z3}$), получим, что отношение критического значения среднееобъемной температуры припотолочного слоя к температуре холодного воздуха в помещении определяется как:

$$\bar{T}_{г.кр} = \frac{2 + \bar{h}}{1 + \bar{h}} - \frac{p_r}{\rho_r gh(1 + \bar{h})} - \frac{w_{z1}^2(1 - \zeta)}{2gh(1 + \bar{h})}, \quad (4)$$

где $\bar{T}_{г.кр}$ — безразмерная критическая температура припотолочного слоя; $\bar{T}_{г.кр} = T_{г.кр}/T_b$;

$T_{г.кр}$ — критическая температура припотолочного слоя, К;

$\bar{h}$ — безразмерная высота стенки дымоудаляющего отверстия; $\bar{h} = h_0/h$.

При $w_{z1} = p_r = 0$ формула (4) приводится к виду:

$$\bar{T}_{г.кр} = (2 + \bar{h})/(1 + \bar{h}). \quad (5)$$

Из равенств (4) и (5) видно, что поступление холодного воздуха в дымоудаляющее отверстие при естественном побуждении происходит при достаточно высокой температуре припотолочного слоя. Например, при $w_{z1} = h_0 = p_r = 0$ и $T_b = 293$ К имеем $T_{г.кр} = 586$ К = 313 °С.

Массовый расход смеси газов и дыма через дымоудаляющее отверстие при одномерном подходе в случае отсутствия “поддува”

$$G = \rho_r w_z F_0, \quad (6)$$

где G — массовый расход смеси газов и дыма через дымоудаляющее отверстие, кг/с;

F_0 — площадь дымоудаляющего отверстия, м².

В начале возникновения “поддува” критический массовый расход смеси газов и дыма через дымоудаляющее отверстие составит:

$$G_{кр} = \rho_{г} w_{з\ кр} F_o, \quad (7)$$

где $G_{кр}$ — критический массовый расход СДУ, кг/с.

Полевая модель расчета термогазодинамики пожара

Используется полевой метод расчета, разработанный в [6]. Решаются трехмерные нестационарные дифференциальные уравнения Рейнольдса.

Обобщенное дифференциальное уравнение имеет вид [6]:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (\rho \Phi) + \text{div} (\rho w \Phi) = \text{div} (\Gamma \text{grad} \Phi) + S, \quad (8)$$

где τ — время, с;

ρ — плотность газовой смеси, кг/м³;

Φ — зависимая переменная (энтальпия газовой смеси, проекции скорости на координатные оси, концентрации компонентов газовой смеси (O₂, CO, CO₂, N₂, продукты газификации горючего материала), оптическая плотность дыма, кинетическая энергия турбулентности и скорость ее диссипации);

w — скорость газовой смеси, м/с;

Γ — коэффициент диффузии для Φ ;

S — источниковый член.

Лучистый теплоперенос определяется с помощью метода моментов (диффузионная модель). Выражение для радиационной составляющей источникового члена в уравнении энергии имеет вид:

$$S_r = -\frac{4\pi}{3} \left(\frac{\partial^2 I}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 I}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 I}{\partial z^2} \right), \quad (9)$$

где I — интенсивность излучения, Вт/м²;

$$\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial^2 I}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 I}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 I}{\partial z^2} \right) = 3\chi (I - I_b); \quad (10)$$

β — интегральный коэффициент ослабления излучения, м⁻¹;

x, y, z — координаты соответственно вдоль длины, ширины и высоты помещения, м;

χ — интегральный коэффициент излучения, м⁻¹;

I_b — интенсивность излучения абсолютно черного тела, Вт/м²; $I_b = \sigma T^4$;

σ — постоянная излучения абсолютно черного тела, Вт/(м²·К⁴);

T — температура, К.

Локальные значения коэффициентов излучения и поглощения радиационной энергии определяются с помощью локальных величин оптической плотности дыма [6].

Реакция горения рассматривается как одноступенчатая и необратимая:



где F, O, P — продукты газификации горючего материала, окислитель (кислород воздуха) и продукты реакции соответственно;

s — коэффициент.

Скорость реакции (11) с учетом влияния на нее турбулентности (диффузионно-вихревая модель) вычисляется по формуле

$$G_r = \rho \frac{\varepsilon}{k} \min \left\{ 4X_{pb}; 4\frac{X_o}{s}; 2\frac{X_{pg}}{s+1} \right\}, \quad (12)$$

где G_r — массовая скорость реакции в единице объема газовой среды, кг/(с·м³);

ε — скорость диссипации кинетической энергии турбулентности, м²/с³;

k — кинетическая энергия турбулентности, м²/с²;

X_{pb}, X_o, X_{pg} — массовая концентрация соответственно продуктов горения, кислорода и продуктов газификации горючего материала.

Начальные и граничные условия подробно приведены в [6].

Уравнения (8) и (10) решаются методом контрольных объемов [7] по явной конечно-разностной схеме на равномерной шахматной сетке.

Исходные данные для численного эксперимента

Рассматривается помещение в форме параллелепипеда размером 30×25×15 м.

Свойства горючего вещества (турбинное масло) принимаются по типовой базе горючей нагрузки [8]: низшая рабочая теплота сгорания $Q_n^p = 41,9$ МДж/кг; удельный коэффициент выделения оксида углерода $L_{CO} = 0,122$; удельная массовая скорость выгорания $\psi_{уд} = 0,03$ кг/(м²·с); удельный коэффициент потребления кислорода $L_{O_2} = -2,82$.

Площадь пролива турбинного масла составляет 1,0×1,0 м и 3,0×3,0 м.

Мощность горения постоянна во времени: для площади пролива 1,0×1,0 м — $Q_{пож} = 1,26$ МВт, 3,0×3,0 м — $Q_{пож} = 11,34$ МВт.

Площадь квадратного дымоудаляющего отверстия в потолке: $F_o = 1,2 \times 1,2$ м (при $d_o = 1,35$ м), $F_o = 3 \times 3$ м (при $d_o = 3,39$ м).

Время включения СДУ (открытие дымоудаляющего отверстия в перекрытии) составляет: $\tau_d = 10$ с и $\tau_d = 60$ с.

Открытый дверной проем имеет площадь: $F_d = 1,2 \times 2,0$ м.

Оси симметрии открытой поверхности горючего материала, отверстия для удаления дыма и двери

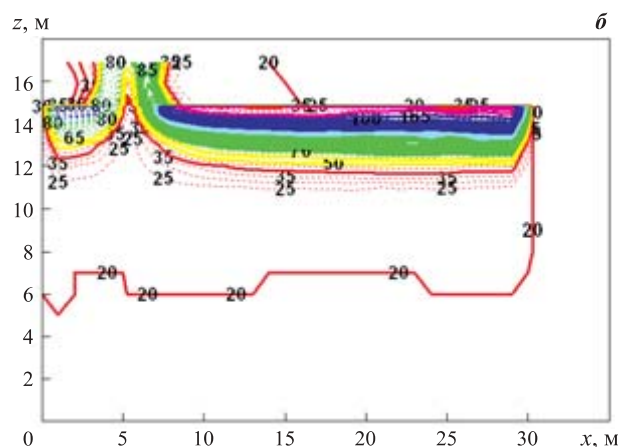
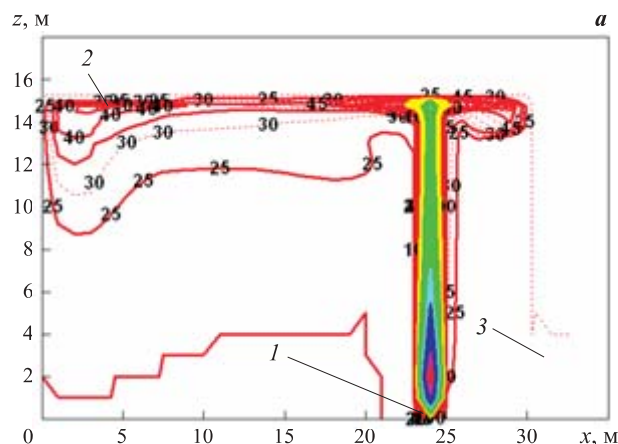


Рис. 2. Поля температур в продольном сечении модельного помещения, проходящем через его ось симметрии, при отсутствии СДУ (а) и при ее работе в режиме “поддува” (б): 1 — открытая поверхность горячего материала; 2 — дымоудаляющее отверстие; 3 — открытая дверь

расположены на продольной оси симметрии помещения (рис. 2, а).

Начальные условия задавались следующими: $T_{\text{в}} = 293 \text{ K}$; давление в помещении $p_{\text{в}} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Результаты численных экспериментов и их анализ

Расчеты выполнялись с использованием программных продуктов [9, 10].

На рис. 2 представлены характерные поля температур до включения СДУ (см. рис. 2, а) и при возникновении “поддува” (см. рис. 2, б), полученные с использованием программы [9].

На рис. 3 приведены зависимости безразмерной критической температуры припотолочного слоя от безразмерной высоты стенки дымоудаляющего отверстия, полученные с использованием формул (4) и (5) и трехмерной полевой модели. Кроме того, на рис. 3 представлены экспериментальные значения безразмерной критической температуры из работ [11, 12].

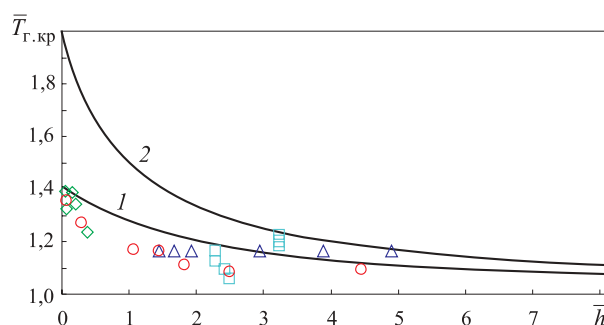


Рис. 3. Зависимости безразмерной критической температуры припотолочного слоя от безразмерной высоты стенки дымоудаляющего отверстия: расчет: 1 — формула (4); 2 — формула (5); $\diamond$ — полевая модель [9]; $\circ$ — полевая модель [10]; эксперимент: $\square$ — данные по [11]; $\triangle$ — данные по [12]

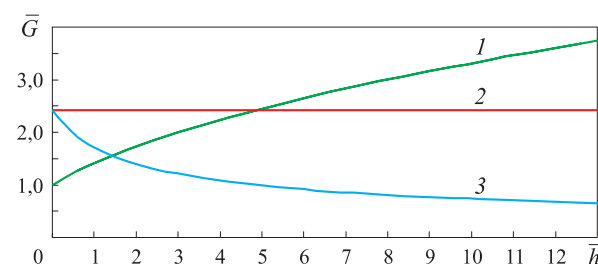


Рис. 4. Зависимости безразмерных массовых расходов газовой смеси, выходящей из помещения наружу через дымоудаляющее отверстие, от его безразмерной высоты: 1 — $G_{\text{ho}}/G_{\text{o}}$; 2 — $G_{\text{кр}}/G_{\text{o}}$; 3 — $G_{\text{кр}}/G_{\text{ho}}$; G_{o} — массовый расход при $h_{\text{o}} = 0 \text{ кг/с}$; G_{ho} — массовый расход при $h_{\text{o}} \neq 0 \text{ кг/с}$; $\bar{G}$ — безразмерный расход

Из рис. 3 видно, что учет трехмерности течения и гидравлических потерь (формула (4), экспериментальные данные и полевая модель) приводит к существенному снижению безразмерной критической температуры по сравнению с одномерным подходом (выражение (5)), при котором учитывается только влияние подъемных сил.

Зависимости безразмерных массовых расходов смеси газов и дыма, выходящих из помещения наружу через дымоудаляющее отверстие, от безразмерной высоты его стенки при $T_{\text{г}} = 343 \text{ K}$, $h = 0,5 \text{ м}$ и $F_{\text{o}} = 1,2 \text{ м}^2$ показаны на рис. 4. Из рис. 4 видно, что при $\bar{h} = 4,8$ возникает явление “поддува”: $G_{\text{ho}} = G_{\text{кр}}$.

Дальнейшее увеличение высоты стенки дымоудаляющего отверстия не приводит к увеличению расхода удаляемого дыма, так как при этом холодный воздух будет подниматься выше по дымоудаляющему отверстию, блокируя поступление газовой смеси из припотолочного слоя.

Заключение

Установлено, что в случае работы СДУ с естественным побуждением на возникновение “поддува” существенно влияет высота стенки дымоудаляющего отверстия.

Существует минимальная среднеобъемная температура припотолочного дымового слоя, при которой возникает явление “поддува”.

Вышеуказанная температура зависит от высоты стенки дымоудаляющего отверстия, толщины при-

потолочного дымового слоя, перепада давлений по высоте внутри и снаружи дымоудаляющего отверстия, скорости движения газовой смеси в припотолочном слое, а также от коэффициента гидравлического сопротивления в дымоудаляющем отверстии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Viot J., Vauquelin O., Rhodes N. Characterization of the plug-holing phenomenon for the exhausting of a low density gas layer // 14th Australasian Fluid Mechanics Conference. Adelaide University, Adelaide, Australia, 10–14 December. — 2001. — P. 529–532.
2. Chow W. K., Li J. Review on design guides for smoke management system in an atrium // Int. J. on Engineering Performance — Based Fire Codes. — 2005. — Vol. 7, No. 2. — P. 65–87.
3. Linjie Li, Zihao Gao, Jie Ji, Jianyun Han, Jinhua Sun. Research on the phenomenon of plug-holing under mechanical smoke exhaust in tunnel fire // 9th Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology. Procedia Engineering 62. — 2013. — P. 1112–1120.
4. Пузач С. В., До Тхань Тунг. Условия возникновения “поддува” при работе систем дымоудаления с естественным побуждением // Пожаровзрывобезопасность. — 2014. — Т. 23, № 9. — С. 57–63.
5. Chow W. K. Determination of the smoke layer interface height for hot smoke tests in big halls // J. of Fire Sciences. — 2009. — Vol. 27. — P. 125–141.
6. Пузач С. В. Методы расчета теплообмена при пожаре в помещении и их применение при решении практических задач пожаровзрывобезопасности. — М. : Академия ГПС МЧС России, 2005. — 336 с.
7. Патанкар С. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости. — М. : Энергоатомиздат, 1984. — 152 с.
8. Кошмаров Ю. А. Прогнозирование опасных факторов пожара в помещении. — М. : Академия ГПС МВД России, 2000. — 118 с.
9. Пузач С. В. Интегральные, зонные и полевые методы расчета динамики опасных факторов пожара : Свидетельство об официальной регистрации программы № 2006614238 в Федеральной службе по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам от 08.12.2006 г.
10. McGrattan K., Klein B., Hostikka S., Floyd J. Fire Dynamics Simulator (Version 5). National Institute of Standards and Technology. Special Publication. 1019-5. — 2007. — 202 p.
11. Ji J., Gao Z. H., Fan C. G., Zhong W., Sun J. H. A study of the effect of plug-holing and boundary layer separation on natural ventilation with vertical shaft in urban road tunnels fires // Int. J. of Heat and Mass Transfer. — 2012. — No. 55. — P. 6032–6041.
12. Ji J., Gao Z. H., Fan C. G., Sun J. H. Large Eddy Simulation of stack effect on natural smoke exhausting effect in urban road tunnels fires // Int. J. of Heat and Mass Transfer. — 2013. — No. 66. — P. 531–542.

Материал поступил в редакцию 8 сентября 2014 г.

English

INFLUENCE WALL HEIGHT OF SMOKE EJECTION HOLE ON THE RISE “PLUGHOLING” DURING WORK OF THE SMOKE REMOVAL SYSTEM WITH A NATURAL IMPULSE

PUZACH S. V., Doctor of Technical Sciences, Professor, the Honoured Scientist of Russian Federation, Head of Thermal Physics and Hydraulic Department, State Fire Academy of Emercom of Russia (Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation; e-mail address: puzachsv@mail.ru)

DO THANH TUNG, Postgraduated Student of Thermal Physics and Hydraulic Department, State Fire Academy of Emercom of Russia (Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation)

ABSTRACT

Efficiency of smoke removal systems with a natural impulse may be reduced due to the phenomenon of “plugholing”, which lies in the fact that the clean air out under ceiling smoke layer due to the action of lift forces passes through the smoke ejection hole.

The analysis of influence of smoke ejection hole height on the appearance of “plugholing” is made. Obtained analytically by using the one-dimensional Bernoulli equation formula for calculating critical volumetric average temperature of under-ceiling gas layer, when begins “plugholing”. The formula takes into consideration the height of the hole.

A numerical study of thermal dynamics picture of fire in the model room is made with model combustible load by using a three-dimensional field model.

We consider the room in the form of a parallelepiped with dimensions of 30×25×15 m. Combustible material is turbine oil. Combustion power is constant over time and is 1.26 and 11.34 MW. Size of smoke ejection hole in the ceiling is 1.2×1.2 m or 3×3 m.

Dependencies between critical volumetric average temperature of under-ceiling gas layer and the height of the hole, that obtained with the use of the formula and three-dimensional field model, are compared with experimental data given in the literature.

The dependence between the mass flow rates of the gas mixture, leaving the outside of the room, and the height of the hole is obtained.

It is found that the height of the hole significantly affect the appearance of “plugholing” and the maximum mass flow of the combustion gases removed from the room through the hole.

Keywords: fire; smoke removal; natural convection; plugholing; temperature of under ceiling layer.

REFERENCES

1. Viot J., Vauquelin O., Rhodes N. Characterization of the plug-holing phenomenon for the exhausting of a low density gas layer. *14th Australasian Fluid Mechanics Conference*, Adelaide University, Adelaide, Australia, 10–14 December, 2001, pp. 529–532.
2. Chow W. K., Li J. Review on design guides for smoke management system in an atrium. *Int. Journal on Engineering Performance. Based Fire Codes*, 2005, vol. 7, no. 2, pp. 65–87.
3. Linjie Li, Zihao Gao, Jie Ji, Jianyun Han, Jinhua Sun. Research on the phenomenon of plug-holing under mechanical smoke exhaust in tunnel fire. *9th Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology. Procedia Engineering* 62. 2013. pp. 1112–1120.
4. Puzach S. V., Do Thanh Tung. Usloviya vozniknoveniya “podduva” pri rabote system dymoudaleniya s estestvennym pobuzhdeniyem [Conditions of “plugholing” in case of smoke exhaust system of natural type]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 23, no. 9, pp. 57–63.
5. Chow W. K. Determination of the smoke layer interface height for hot smoke tests in big halls. *Journal of Fire Sciences*, 2009, vol. 27, pp. 125–141.
6. Puzach S. V. *Metody rascheta teplomassoobmena pri pozhare v pomeshchenii i ikh primeneniye pri reshenii prakticheskikh zadach pozharovzryvobezopasnosti* [Methods for calculating the heat and mass transfer in a fire at the premises and their application in solving practical problems of fire safety]. Moscow, State Fire Academy of Emercom of Russia Publ., 2005. 336 p.
7. Patankar S. *Chislennyye metody resheniya zadach teploobmena i dinamiki zhidkosti* [Numerical methods for solving problems of heat transfer and fluid dynamics]. Moscow, Energoatomizdat, 1984. 152 p.
8. Koshmarov Yu. A. *Prognozirovaniye opasnykh faktorov pozhara v pomeshchenii* [Prediction of fire dynamics factors in the room]. Moscow, State Fire Academy of Emercom of Russia Publ., 2000. 118 p.
9. Puzach S. V. *Integralnyye, zonnnyye i polevyye metody rascheta dinamiki opasnykh faktorov pozhara* [Integral, zone and field methods for calculating the dynamics of fire hazards]. Certificate of official registration No. 2006614238 in the Federal Service for Intellectual Property, Patents and Trademarks on 08.12.2006.
10. McGrattan K., Klein B., Hostikka S., Floyd J. Fire Dynamics Simulator (Version 5). *National Institute of Standards and Technology. Special Publication*. 1019–5. — 2007. — 202 p.
11. Ji J., Gao Z. H., Fan C. G., Zhong W., Sun J. H. A study of the effect of plug-holing and boundary layer separation on natural ventilation with vertical shaft in urban road tunnels fires. *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, 2012, no. 55, pp. 6032–6041.
12. Ji J., Gao Z. H., Fan C. G., Sun J. H. Large Eddy Simulation of stack effect on natural smoke exhausting effect in urban road tunnels fires. *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, 2013, no. 66, pp. 531–542.

Н. М. БАРБИН, д-р техн. наук, канд. хим. наук, заведующий кафедрой химии Уральского государственного аграрного университета (Россия, 620075, г. Екатеринбург, ул. Карла Либкнехта, 42); старший научный сотрудник Уральского института ГПС МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: NMBarbin@mail.ru)

И. А. СИДАШ, преподаватель кафедры пожарной автоматики Уральского института ГПС МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22)

Д. И. ТЕРЕНТЬЕВ, канд. хим. наук, доцент кафедры физики и теплообмена Уральского института ГПС МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22)

С. Г. АЛЕКСЕЕВ, канд. хим. наук, старший научный сотрудник Научно-инженерного центра "Надежность и ресурс больших систем и машин" УрО РАН (Россия, 620049, г. Екатеринбург, ул. Студенческая, 54а); старший научный сотрудник Уральского института ГПС МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: Alexshome@mail.ru)

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ПРИ НАГРЕВЕ (СЖИГАНИИ) РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА В АТМОСФЕРЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Методом термодинамического моделирования изучено поведение радионуклидов при сгорании радиоактивного графита в атмосфере углекислого газа. Установлено, что углерод присутствует в виде газов CO и CO_2 ; радиоактивный уран — в виде газов UO_2 , UO_3 , ионизированных UO_2^+ , UO_3^+ и конденсированного U_3O_8 ; радиоактивный хлор — в виде газа Cl , паров CaCl , CaCl_2 и конденсированного CaCl_2 ; радиоактивный кальций — в виде паробразных Ca , CaO , CaCl , CaCl_2 , ионизированных Ca^+ , CaO^+ и конденсированных CaO , CaCl_2 , CaCO_3 ; радиоактивный никель — в виде паробразных Ni , NiO , NiCl , NiCl_2 и конденсированных Ni_3C , NiCO_3 , NiO , NiCl_2 ; радиоактивный цезий — в виде паробразных Cs , CsCl , ионизированного Cs^+ и конденсированного CsCl ; радиоактивный плутоний — в виде паробразного PuO , PuO_2 , ионизированного PuO^+ и конденсированного PuO_2 ; радиоактивный бериллий — в виде паробразных Be , BeO , Be_2O , Be_2O_2 , Be_3O_3 , Be_4O_4 , BeCl , BeCl_2 , ионизированного Be^+ и конденсированных BeO , BeCO_3 ; радиоактивный америций — в виде паробразного Am и конденсированных AmO_2 , Am_2O_3 ; радиоактивный стронций — в виде паробразных Sr , SrO , SrCl , SrCl_2 , ионизированных Sr^+ , SrO^+ , SrCl^+ и конденсированных SrO , SrCl_2 , SrCO_3 ; радиоактивный европий — в виде паробразных Eu , EuO , EuCl_3 , ионизированного Eu^+ и конденсированных EuO , EuOCl , EuCl_2 , Eu_2O_3 .

Ключевые слова: термодинамическое моделирование; радионуклиды; радиоактивный графит; окисление; горение.

Наибольшим коэффициентом полезного действия обладают реакторы с газовым теплоносителем. Они же считаются и самыми безопасными [1]. В качестве газовых теплоносителей и рабочих тел в реакторах применяют водород, гелий, азот, воздух, углекислый газ, метан и некоторые другие газы [1].

Основными преимуществами газовых теплоносителей и рабочих тел по сравнению с жидкими веществами являются более высокая термическая и радиационная стойкость, химическая (коррозионная) пассивность [1]. Однако у них есть и недостатки: низкие плотность, теплоемкость, теплопроводность и, как следствие, низкая интенсивность теплоотдачи. Кроме того, при применении в качестве теплоносителей газов необходимо обеспечивать высокое давление в контуре при разумных мощностях, затрачиваемых на их прокачку [1].

В настоящей работе рассматривается поведение радиоактивных элементов при нагревании (горении) радиоактивного графита в атмосфере углекислого газа. Горение графита в атмосфере углекислого газа возможно при запроектной аварии.

Радиоактивные элементы, присутствующие в реакторном графите, и их химические соединения, необходимые для термодинамического моделирования, приведены в табл. 1.

Исходная система для окисления радиоактивного графита в атмосфере углекислого газа состоит из газовой и конденсированной фаз [2]. Газовая фаза содержит углекислый газ; конденсированная фаза представляет собой радиоактивный графит. Состав исходной системы приведен в табл. 2.

Состав конденсированной фазы представлен на рис. 1, из которого видно, что наиболее значимыми

Таблица 1. Долгоживущие радионуклиды в графите

Радионуклид	Тип соединения
^{10}Be	Оксиды, галогениды, нитраты
^{14}C	C, CO, CO ₂
^{41}Ca	Все соединения
^{59}Ni	Ni _(r) , NiCl _(r) , NiCl ₂ , NiCl _{2(r)} , NiCO ₃ , NiO, NiO _(r)
^{90}Sr	Sr _(r) , SrCl _(r) , SrCl ₂ , SrCl _{2(r)} , SrCO ₃ , SrO, SrO _(r)
^{137}Cs , ^{134}Cs	Cs _(r) , CsCl, CsCl _(r) , CsO _(r)
^{154}Eu , ^{155}Eu , ^{152}Eu	Eu _(r) , EuCl ₂ , EuCl _{3(r)} , EuO, EuO _(r) , Eu ₂ O _{3(r)} , EuOCl
^{238}U , ^{236}U , ^{235}U	UO _{2(r)} , UO _(r) , UO ₂ , UO _{2(r)} , UO _{3(r)} , U ₃ O ₅
^{241}Am , ^{243}Am	Am _(r) , Am ₂ O ₃ , Am ₂ O _{3(r)}
^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu	Оксиды, гидроксиды, другие соединения

Таблица 2. Исходный состав системы для окисления радиоактивного графита в атмосфере воздуха

Фаза	Фазовый состав	Содержание, % масс.
Газовая (90,91 %)	CO ₂	100
Конденсированная (9,09 %)	C	99,98
	U	$0,12 \cdot 10^{-1}$
	Cl	$0,2 \cdot 10^{-2}$
	Ca	$0,3 \cdot 10^{-3}$
	Ni	$0,1 \cdot 10^{-4}$
	Cs	$0,4 \cdot 10^{-5}$
	Pu	$0,72 \cdot 10^{-4}$
	Be	$0,12 \cdot 10^{-4}$
	Am	$0,1 \cdot 10^{-4}$
	Sr	$0,12 \cdot 10^{-4}$
	Eu	$0,8 \cdot 10^{-5}$

компонентами ее являются BeO₂, CaCl, U₃O₅, NiO, CaO. Их концентрация превышает 10^{-2} мол. дол. В интервале температур 2473–2973 К соединение U₃O₅ становится преобладающим компонентом с концентрацией 0,98 мол. дол.

Состав газовой фазы представлен на рис. 2. При температурах выше 2873 К основными компонен-

тами газовой фазы являются CO₂ с давлением примерно 0,36 атм, CO с давлением примерно 0,58 атм, O₂ с давлением примерно 0,03 атм, O с давлением примерно 0,02 атм.

Распределение углерода между конденсированной и газовой фазами показано на рис. 3. При температуре 373 К основная часть углерода находится

$\lg M_i$, мол. дол.

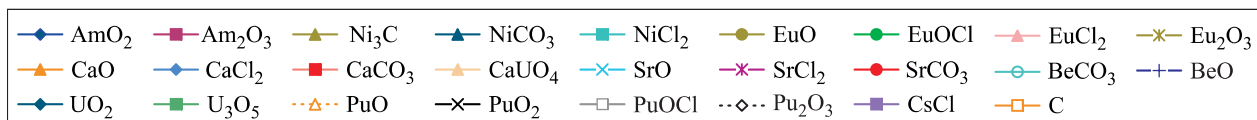
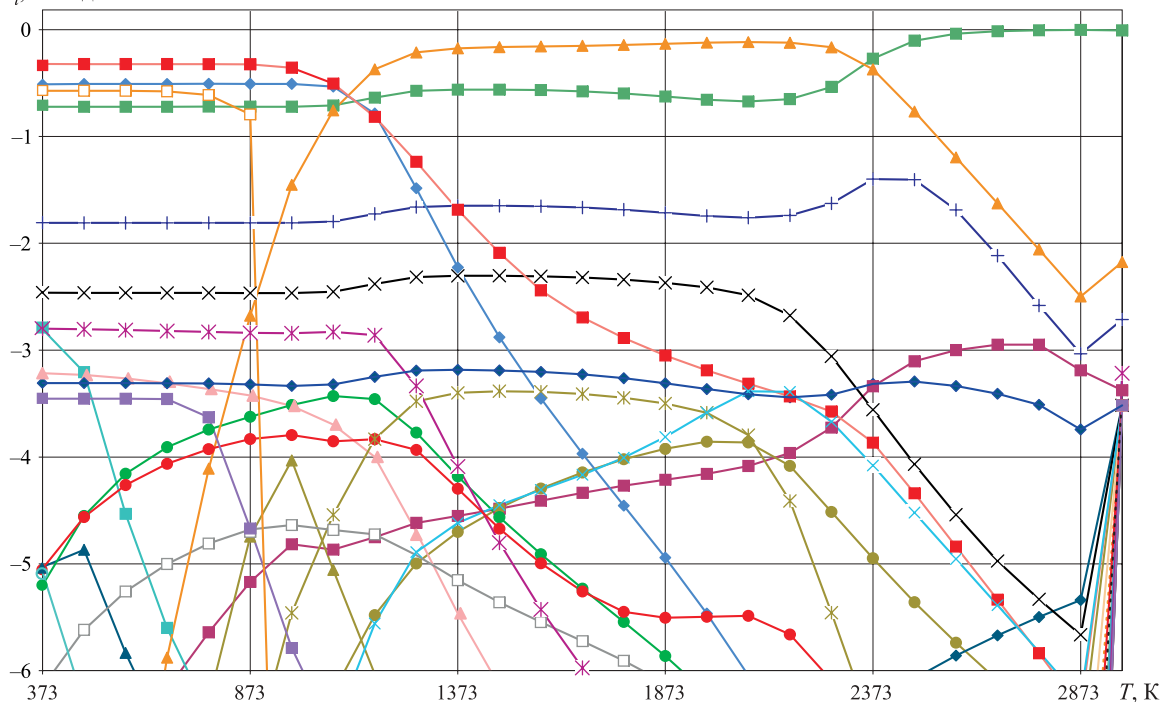


Рис. 1. Состав конденсированной фазы

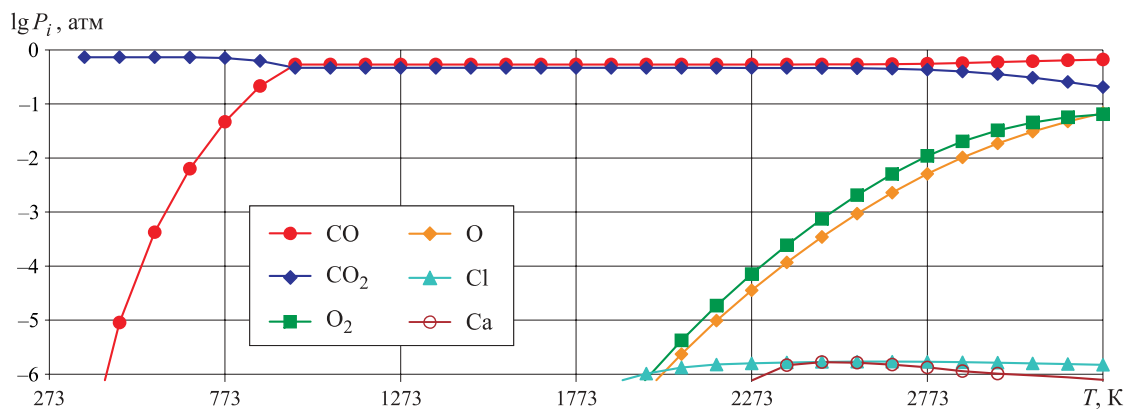


Рис. 2. Состав газовой фазы (на рисунке указаны парциальные давления газов, образующих газовую фазу)

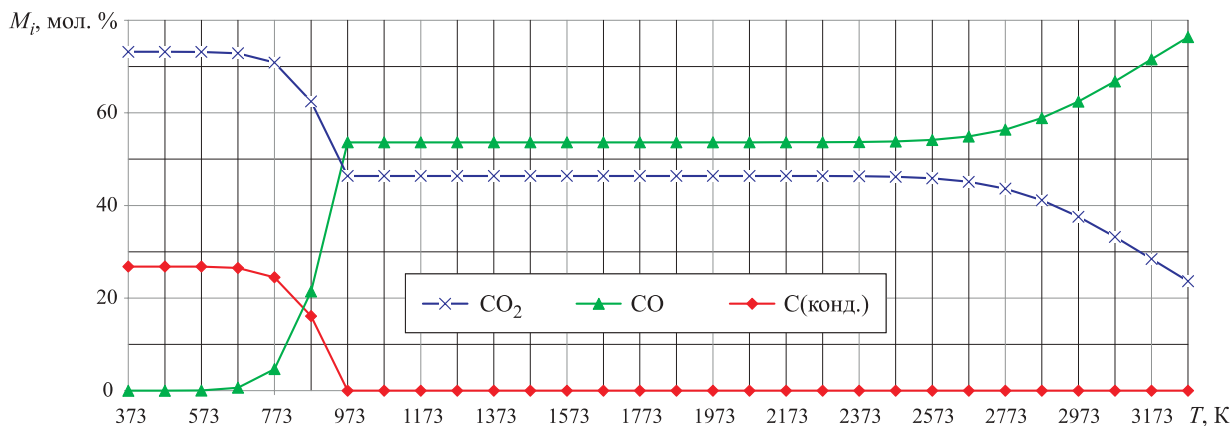


Рис. 3. Распределение углерода по фазам

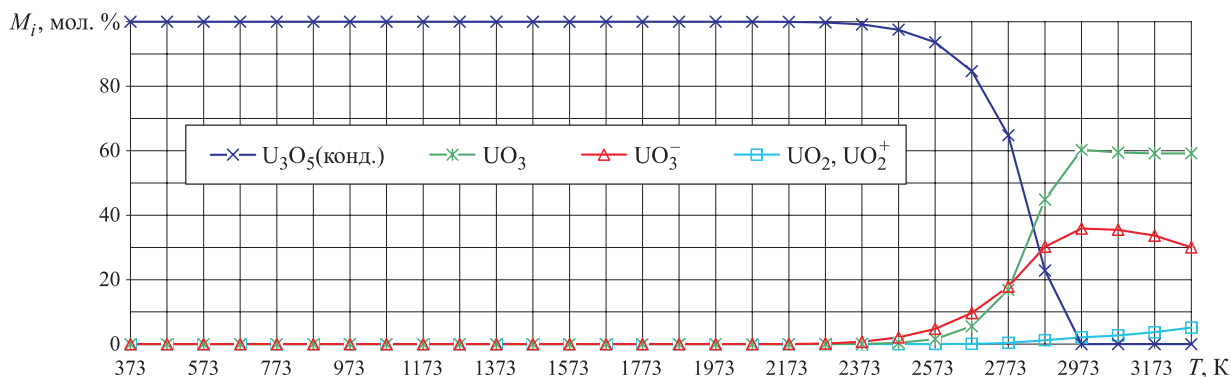


Рис. 4. Распределение урана по фазам

в виде газа CO_2 (73 мол. %) и конденсированного C (26 мол. %). Повышение температуры до 973 К приводит к увеличению содержания парообразного CO за счет уменьшения доли газообразного CO_2 и конденсированного C . При изменении температур от 973 до 3273 К происходит увеличение концентрации газообразного CO до 76 мол. % и уменьшение газообразного CO_2 до 24 мол. %.

Распределение урана по равновесным фазам представлено на рис. 4. В интервале температур 373–2273 К примерно 100 мол. % урана находится в виде конденсированного U_3O_5 . При повышении

температуры с 2273 до 3273 К происходит уменьшение содержания конденсированного U_3O_5 , возрастание доли парообразного UO_3 до 60 мол. %, атомарных UO_3^- — до 30 мол. % и UO_2^+ — до 6 мол. %.

Распределение хлора по фазам представлено на рис. 5. В температурном интервале от 373 до 873 К основная часть хлора (50 мол. %) находится в виде конденсированного CaCl_2 . Рост температуры с 873 до 1373 К приводит к увлечению содержания паров CaCl_2 до 97 мол. % и уменьшению доли конденсированного CaCl_2 . При дальнейшем повышении температуры происходит уменьшение содержания па-

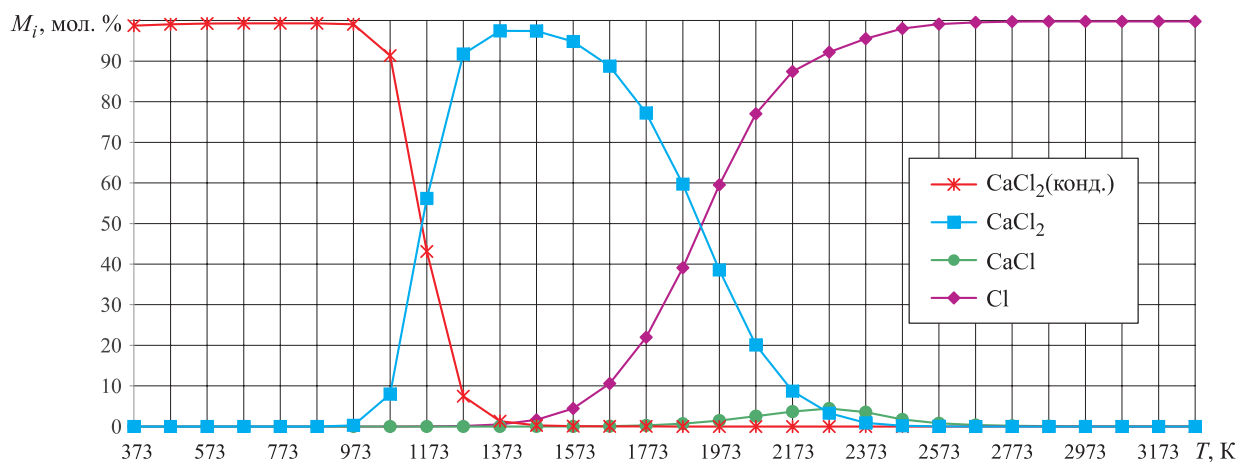


Рис. 5. Распределение хлора по фазам

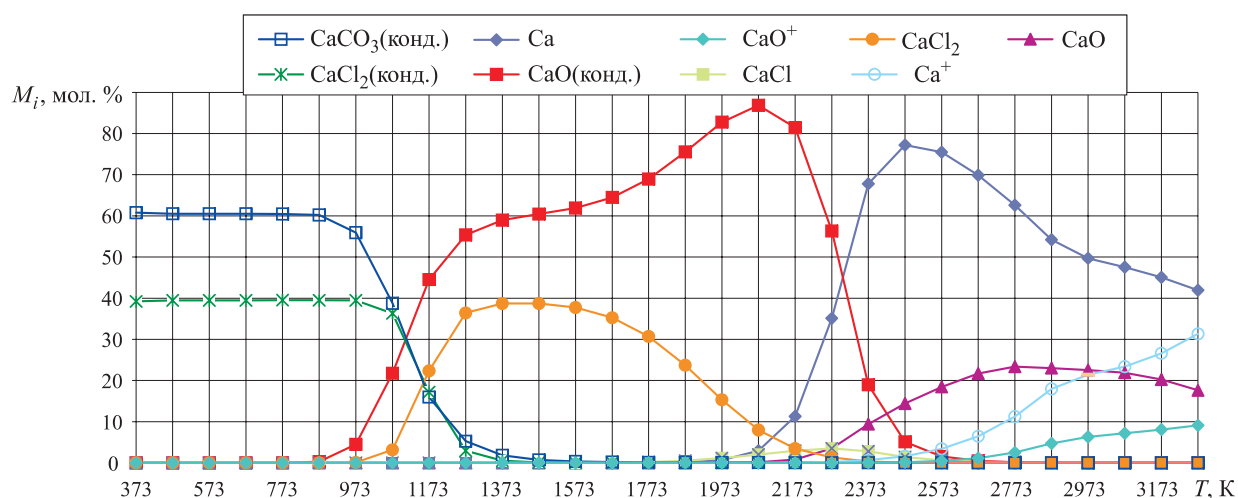


Рис. 6. Распределение кальция по фазам

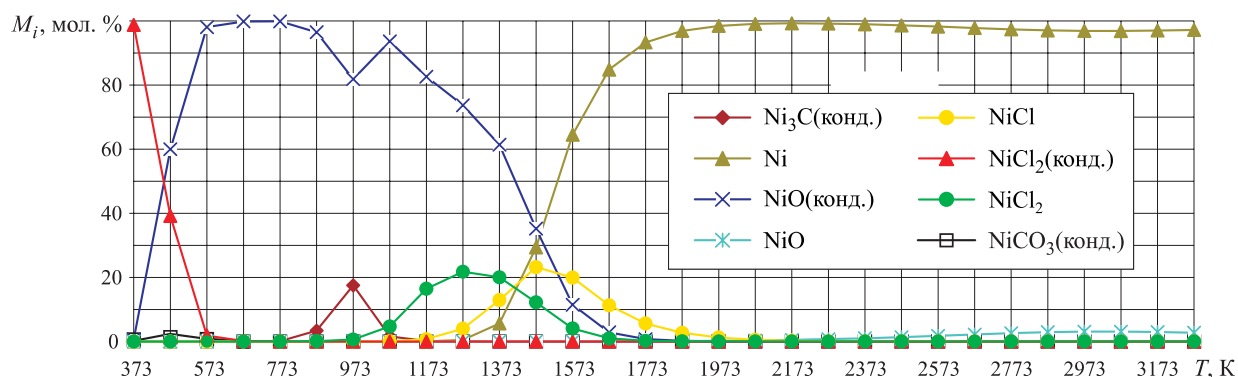


Рис. 7. Распределение никеля по фазам

ров CaCl_2 , хлор переходит в газовую фазу в виде атомарного Cl (~100 мол. %).

Распределение кальция по фазам представлено на рис. 6. В интервале температур от 373 до 873 К основная часть кальция представляет собой конденсированный CaCO_3 (~60 мол. %) и конденсированный CaCl_2 (~20 мол. %). Дальнейшее повышение температуры до 1473 К приводит к увеличению содержания конденсированного CaO и парообразно-

го CaCl_2 . В интервале температур от 1473 до 2073 К концентрация конденсированного CaO продолжает увеличиваться, а парообразного CaCl начинает уменьшаться. Происходит также увеличение содержания паров Ca . Рост температуры до 2373 К приводит к увеличению концентрации Ca до 70 мол. %, уменьшению содержания конденсированного CaO до 5 мол. % и появлению парообразного CaO . При повышении температуры до 3273 К кальций рас-

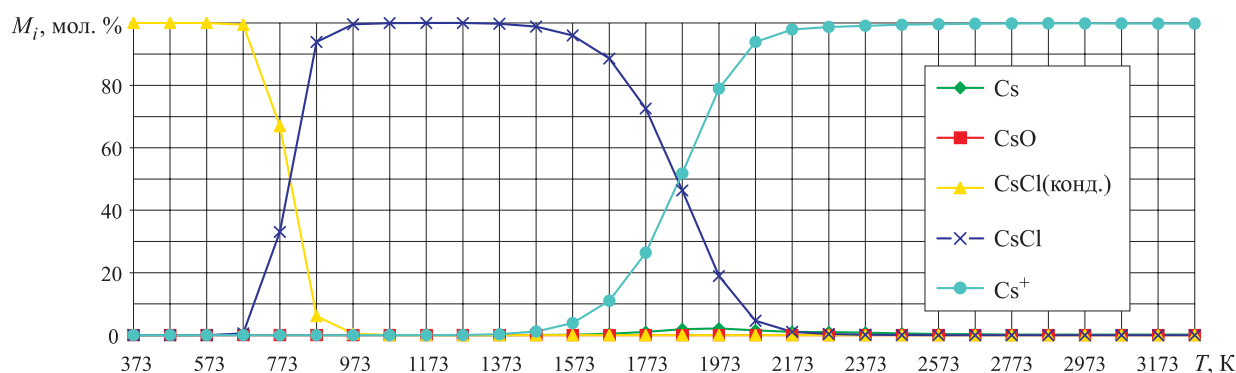


Рис. 8. Распределение цезия по фазам

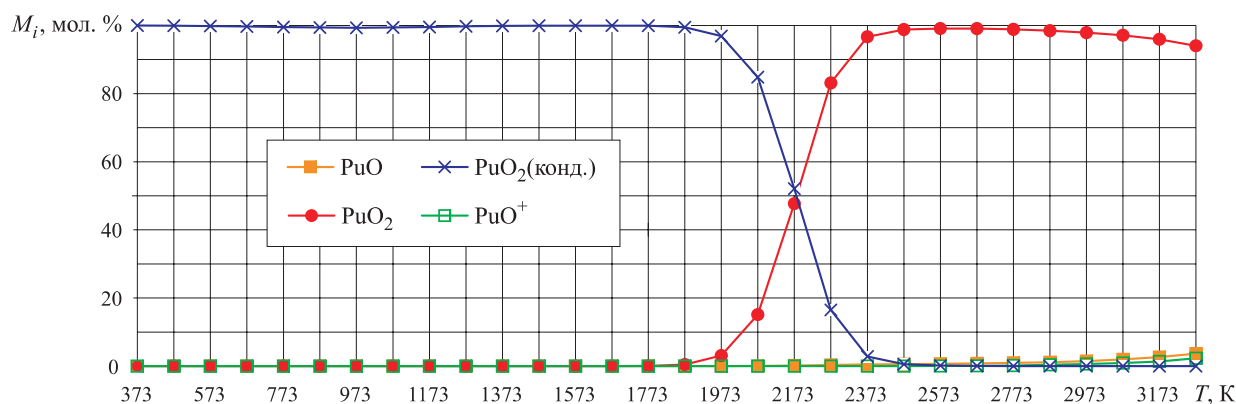


Рис. 9. Распределение углерода по фазам

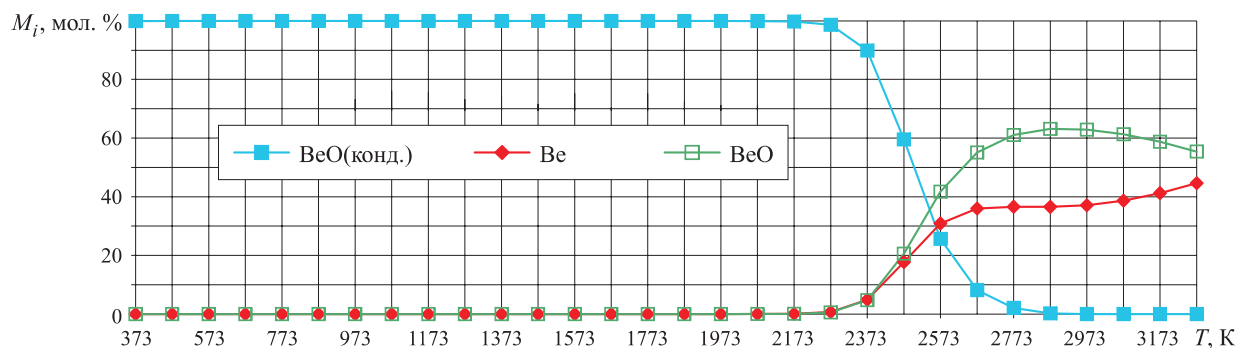


Рис. 10. Распределение бериллия по фазам

пределяется следующим образом: в виде паробразного Ca ~42 мол. %; паробразного ионизированного Ca^+ ~31 мол. %; паробразного CaO ~18 мол. %; ионизированного CaO^+ ~9 мол. %.

Распределение никеля по фазам показано на рис. 7. В интервале температур 373–573 К происходит уменьшение содержания конденсированного NiCl_2 и увеличение доли конденсированного NiO . Повышение температуры до 1873 К приводит к уменьшению концентрации конденсированного NiO и увеличению содержания паров Ni . В диапазоне от 1873 до 3273 К никель полностью переходит в паробразную фазу.

Распределение цезия по фазам представлено на рис. 8. При температурах до 673 К цезий находится

в виде конденсированного CsCl (~100 мол. %). При повышении температуры до 773 К происходит уменьшение содержания конденсированного CsCl со 100 до 50 мол. % и увеличение доли паробразного CsCl до 50 %. При дальнейшем росте температуры до 973 К концентрация конденсированного CsCl уменьшается до 0 мол. %, а паробразного CsCl — увеличивается до 100 мол. %. В интервале температур от 973 до 1373 К весь цезий находится в виде паробразного CsCl . Дальнейший рост температуры до 2573 К сопровождается уменьшением содержания паробразного CsCl до 0 мол. % и увеличением доли ионизированного Cs^+ до 100 мол. %. При повышении температуры от 2573 до 3273 К цезий присутствует в виде Cs^+ .

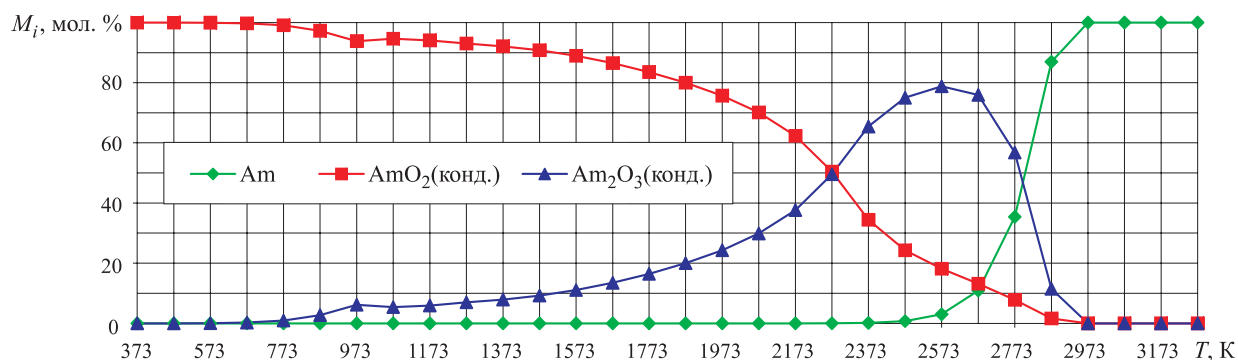


Рис. 11. Распределение америция по фазам

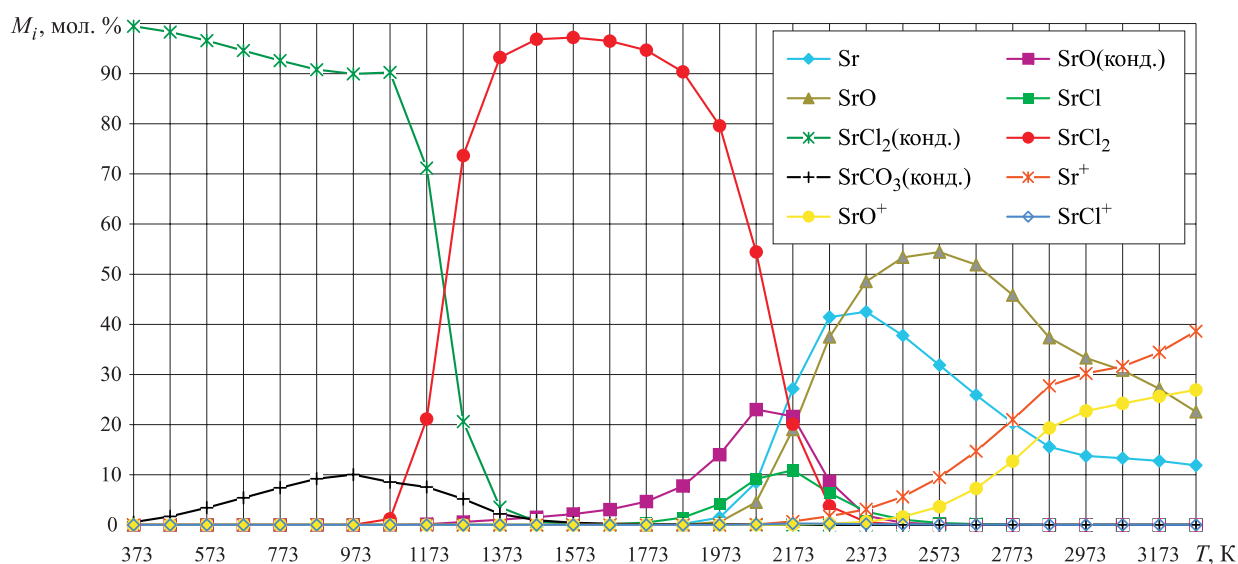


Рис. 12. Распределение стронция по фазам

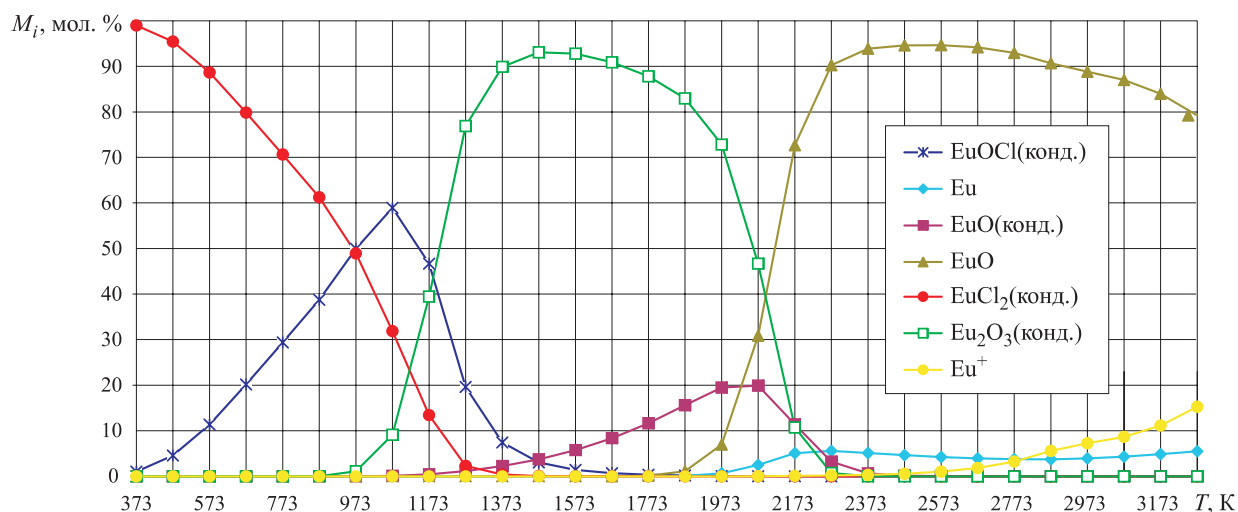


Рис. 13. Распределение европия по фазам

Распределение плутония по фазам представлено на рис. 9. При температурах до 1873 К практически весь плутоний находится в виде конденсированного PuO_2 . При повышении температуры до 2673 К исчезает конденсированный PuO_2 и появляется парообразный PuO_2 . При дальнейшем росте температуры

концентрация парообразного PuO_2 уменьшается до 94 мол. %, содержание PuO возрастает до 3,6 мол. %, а атомарного PuO^+ — до 2,3 мол. %.

Распределение бериллия по фазам представлено на рис. 10. При температурах до 2273 К практически весь бериллий находится в виде конденсиро-

ванного BeO. При дальнейшем повышении температуры до 2873 К содержание конденсированного BeO уменьшается до 0 мол. %. Появляются пары BeO и Be, концентрация которых увеличивается соответственно до 63 и 37 мол. %. Дальнейшее повышение температуры до 3273 К сопровождается уменьшением концентрации парообразного BeO до 55 мол. % и увеличением доли Be до 45 мол. %.

Распределение америция по фазам представлено на рис. 11. При температурах до 800 К весь америций присутствует в виде конденсированного AmO₂. Дальнейшее повышение температуры до 2600 К приводит к уменьшению содержания конденсированного AmO₂ (~18 мол. %), увеличению доли конденсированного Am₂O₃ (~78 мол. %) и появлению паров Am (~6 дол. %). При дальнейшем росте температуры до 3000 К содержание паров Am достигает 100 мол. %, при этом уменьшается концентрация конденсированных Am₂O₃ и AmO₂. В интервале температур от 3000 до 3300 К весь америций находится в виде парообразного Am.

Распределение стронция по фазам представлено на рис. 12. При температурах до 1073 К стронций представляет собой конденсированный SrCl₂ (~45 мол. %) и конденсированный SrCO₃ (~9 мол. %). Дальнейшее повышение температуры до 1573 К сопровождается увеличением содержания парообразного SrCl₂ до 97 мол. %, уменьшением доли конденсированных SrCl₂ и SrCO₃ и появлением конденсированного SrO. При дальнейшем росте температуры до 2073 К уменьшается содержание SrCl₂, возрастает доля конденсированного SrO, появляются пары Sr, SrO и SrCl. В интервале температур от 2073 до 2373 К концентрация SrCl₂ уменьшается до 0 мол. %, парообразного Sr увеличивается до 42 мол. %, SrO — до 48 мол. %. Дальнейшее повышение температур приводит к тому, что стронций присутствует в виде ионизированных Sr⁺ (~38 мол. %), SrO⁺ (~27 мол. %) и паров SrO (~22 мол. %), Sr (~12 мол. %).

Распределение европия по фазам представлено на рис. 13. В интервале температур от 300 до 1100 К

уменьшается содержание конденсированного EuCl₂, увеличивается доля конденсированных EuOCl и Eu₂O₃. В интервале температур от 1100 до 1500 К снижается концентрация конденсированного EuCl₂, увеличивается доля конденсированного Eu₂O₃, уменьшается содержание конденсированного EuOCl, а также появляется конденсированный EuO. Дальнейший рост температур до 2100 К приводит к уменьшению доли конденсированного Eu₂O₃, появлению и увеличению содержания парообразного EuO. При повышении температур до 3300 К европий присутствует в виде парообразного EuO (~80 мол. %), ионизированного Eu⁺ (~15 мол. %) и парообразного Eu (~5 мол. %).

На основе термодинамического моделирования можно предложить следующую схему окисления углерода.

В интервале температур 573–973 К протекает реакция



В результате этой реакции содержание углерода уменьшается на 26,8 мол. % и достигает нуля, содержание CO возрастает до 53,6 мол. %, а CO₂ — уменьшается до 46,4 мол. % (см. рис. 3).

Так как в равновесной системе отсутствует кислород, то газозоная реакция



не протекает.

Таким образом, при 573 К в равновесной системе появляется CO, а при 973 К весь углерод окисляется. Наличие в равновесной системе CO указывает на ее пожаро- и взрывоопасность в зависимости от концентрации O₂.

Наряду с успешно применяемыми нами теоретическими и экспериментальными методами [3–13], термодинамическое моделирование позволяет оценить поведение веществ при нагреве в равновесной системе и на основании этой оценки дать заключение о пожаровзрывоопасности веществ и об опасных факторах пожара.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бекман И. Н. Ядерная индустрия. — М. : Изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 2005. — 503 с.
2. Сидаш И. А., Терентьев Д. И., Барбин Н. М., Алексеев С. Г., Порхачев М. Ю. Поведение урана, плутония и америция при нагревании радиоактивного графита в атмосфере углекислого газа // Техносферная безопасность. — 2014. — № 1(2). URL : <http://uigps.ru/content/nauchnyy-zhurnal/> (дата обращения: 21.07.2014 г.).
3. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Алексеев К. С., Орлов С. А. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. II. Кетоны (часть 1) // Пожаровзрывобезопасность. — 2011. — Т. 20, № 6. — С. 8–15.
4. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Алексеев К. С., Орлов С. А. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. I. Алканы (часть 1) // Пожаровзрывобезопасность. — 2010. — Т. 19, № 5. — С. 23–30.

5. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Алексеев К. С., Орлов С. А. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. IV. Простые эфиры // Пожаровзрывобезопасность. — 2011. — Т. 20, № 9. — С. 9–16.
6. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Алексеев К. С. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. V. Карбоновые кислоты // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 7. — С. 35–46.
7. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Алексеев К. С. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. VI. Альдегиды // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 9. — С. 29–37.
8. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Смирнов В. В. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. VII. Нитроалканы // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 12. — С. 22–24.
9. Алексеев С. Г., Алексеев К. С., Барбин Н. М. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. VIII. Сложные эфиры (часть 1) // Пожаровзрывобезопасность. — 2013. — Т. 22, № 1. — С. 31–57.
10. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Авдеев А. С., Пищальников А. В. О взрывопожароопасности водочной продукции // Пожаровзрывобезопасность. — 2009. — Т. 18, № 2. — С. 20–23.
11. Алексеев С. Г., Пищальников А. В., Левковец И. А., Барбин Н. М. О пожароопасности водных растворов этанола // Пожаровзрывобезопасность. — 2010. — Т. 19, № 5. — С. 31–33.
12. Алексеев С. Г., Авдеев А. С., Барбин Н. М., Тимашев С. А., Гурьев Е. С. Методы оценки взрывопожароопасности топливно-воздушных смесей на примере керосина марки РТ. II. РД 03-409-01 // Пожаровзрывобезопасность. — 2011. — Т. 20, № 1. — С. 21–27.
13. Алексеев С. Г., Смирнов В. В., Барбин Н. М. Температуры вспышки. Часть 1. История вопроса, дефиниции, методы экспериментального определения // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 5. — С. 35–41.

Материал поступил в редакцию 27 июля 2014 г.

English

THERMODYNAMIC MODELING OF RADIONUCLIDE BEHAVIOR DURING HEATING (BURNING) OF RADIOACTIVE GRAPHITE IN THE CARBON DIOXIDE ATMOSPHERE

BARBIN N. M., Doctor of Technical Sciences, Candidate of Chemistry Sciences, Head of Chemistry Department of Ural State Agrarian University (Karla Libknekhta St., 42, Yekaterinburg, 620075, Russian Federation); Senior Researcher of Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail address: NMBarbin@mail.ru)

SIDASH I. A., Lecturer of Fire Automatics Department of Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation)

TERENTYEV D. I., Candidate of Chemistry Sciences, Assistant Professor of Physics and Heat Transfer Department of Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation)

ALEXEEV S. G., Candidate of Chemistry Sciences, Senior Researcher of Science and Engineering Center "Reliability and Safety of Large Systems" of Ural Branch of Russian Academy of Sciences (Studencheskaya St., 54a, Yekaterinburg, 620049, Russian Federation); Senior Researcher of Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail address: Alexshome@mail.ru)

ABSTRACT

Thermodynamic modeling method was used to study the behavior of radionuclides during the combustion of radioactive graphite in the atmosphere of carbon dioxide. It has been established that radioactive carbon is present in the form of vapor, CO and CO₂; radioactive uranium in the form of vapor UO₂, UO₃, ionized UO₂⁺, UO₃⁻ and condensed U₃O₅; radioactive chlorine in the form of vapor Cl, CaCl, CaCl₂ and condensed CaCl₂; radioactive calcium as vaporous Ca, CaO, CaCl, CaCl₂, ionised Ca⁺, CaO⁺ and condensed CaO, CaCl₂, CaCO₃; radioactive nickel in the form of vapor Ni, NiO, NiCl, NiCl₂ and condensed Ni₃C, NiCO₃, NiO, NiCl₂; radioactive cesium vapor as Cs, CsCl, Cs⁺

and ionized condensed CsCl; radioactive plutonium in the form of vapor PuO, PuO₂, ionized PuO⁺ and condensed PuO₂; radioactive beryllium in the form of vapor Be, BeO, Be₂O, Be₂O₂, Be₃O₃, Be₄O₄, BeCl, BeCl₂, ionized Be⁺ and condensed BeO, BeCO₃; radioactive americium in the form of vapor and condensed Am, AmO₂, Am₂O₃; radioactive strontium in the form of vapor Sr, SrO, SrCl, SrCl₂, ionized Sr⁺, SrO⁺, SrCl⁺ and condensed SrO, SrCl₂, SrCO₃; radioactive europium in the form of vapor Eu, EuO, EuCl₃, ionized Eu⁺ and condensed EuO, EuOCl, EuCl₂, Eu₂O₃.

Keywords: thermodynamic modeling; radionuclides; radioactive graphite; oxidation; burning.

REFERENCES

1. Bekman I. N. *Yadernaya industriya* [The nuclear industry]. Moscow, Publishing Lomonosov MSU, 2005. 503 p.
2. Sidash I. A., Terentyev D. I., Barbin N. M., Alexeev S. G., Porkhachev M. Yu. Povedeniye urana, plutoniya i ameritsiya pri nagrevanii radioaktivnogo grafita v atmosfere uglekislogo gaza [Behavior of uranium, plutonium, americium when heating radioactive graphite in the atmosphere carbon dioxide]. *Tekhnosfernaya bezopasnost — Technosphere Safety*, 2014, no. 1(2). Available at: <http://uigps.ru/content/nauchnyy-zhurnal/> (Accessed 21 July 2014).
3. Alexeev S. G., Barbin N. M., Alexeev K. S., Orlov S. A. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroeniem. II. Ketony (chast 1) [Correlation of fire hazard indexes with chemical structure. II. Ketones (Part 1)]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2011, vol. 20, no. 6, pp. 8–15.
4. Alexeev S. G., Barbin N. M., Alexeev K. S., Orlov S. A. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroeniem. I. Alkany (chast 1) [Correlation of fire hazard indexes with chemical structure. I. Alcohols]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2010, vol. 19, no. 5, pp. 23–30.
5. Alexeev S. G., Barbin N. M., Alexeev K. S., Orlov S. A. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroeniem. IV. Prostyye efiry [Correlation of fire hazard indexes with chemical structure. IV. Ethers]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2011, vol. 20, no. 9, pp. 9–16.
6. Alexeev S. G., Barbin N. M., Alexeev K. S. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroeniem. V. Karbovyye kisloty [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. V. Carboxylic acids]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 7, pp. 35–46.
7. Alexeev S. G., Barbin N. M., Alexeev K. S. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroeniem. VI. Aldegidy [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. VI. Aldehydes]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 9, pp. 29–37.
8. Alexeev S. G., Barbin N. M., Smirnov V. V. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroeniem. VII. Nitroalkany [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. VII. Nitroalkanes]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 12, pp. 22–24.
9. Alexeev S. G., Alexeev K. S., Barbin N. M. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroeniem. VIII. Slozhnyye efiry (chast 1) [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. VIII. Esters (Part 1)]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2013, vol. 22, no. 1, pp. 31–57.
10. Alexeev S. G., Barbin N. M., Avdeev A. S., Pishchalnikov A. V. O vzryvopozharоopasnosti vodochnoy produktsii [On the explosive and fire danger of alcohol production]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2009, vol. 18, no. 2, pp. 20–23.
11. Alexeev S. G., Pishchalnikov A. V., Levkovets I. A., Barbin N. M. O pozharоopasnosti vodnykh rastvorov etanola [On the danger of fire aqueous solutions of ethanol]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2010, vol. 19, no. 5, pp. 31–33.
12. Alexeev S. G., Avdeev A. S., Barbin N. M., Timashev S. A., Guryev E. S. Metody otsenki vzryvopozharоopasnosti toplivno-vozdushnykh smesey na primere kerosina marki RT. II. RD 03–409–01 [Methods of assessing of the explosive and fire danger of the fuel-air mixtures on the example of kerosene RT. II. RD 03–409–01]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2011, vol. 20, no. 1, pp. 21–27.
13. Alexeev S. G., Smirnov V. V., Barbin N. M. Temperatury vspyshki. Chast 1. Istoriya voprosa, definitsii, metody eksperimentalnogo opredeleniya [Flashpoint. Part 1. Background, definitions, methods of the experimental determination]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 5, pp. 35–41.

А. С. АНДРОСОВ, канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры процессов горения Академии ГПС МЧС России (Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4)

И. Р. БЕГИШЕВ, д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры процессов горения Академии ГПС МЧС России (Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4)

А. К. БЕЛИКОВ, канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры процессов горения Академии ГПС МЧС России (Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4; e-mail: belikovak@yandex.ru)

П. В. КОМРАКОВ, канд. техн. наук, начальник кафедры процессов горения Академии ГПС МЧС России (Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4)

УДК 504.3.054

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АТМОСФЕРЫ НА САМОВОЗГОРАНИЕ ПИРОФОРНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ОБРАЗОВАВШИХСЯ В РЕЗЕРВУАРАХ С СЕРНИСТОЙ НЕФТЬЮ

Представлен теоретический и экспериментальный анализ причин образования и самовозгорания пирогорных отложений в резервуарах с сернистой нефтью. Определены условия, исключающие самовозгорание пирогорных отложений. Экспериментально установлена концентрация кислорода, при которой их самовозгорание становится невозможным. Предложен метод обеспечения пожаровзрывобезопасности резервуаров с сернистой нефтью при самовозгорании пирогорных отложений.

Ключевые слова: резервуары с сернистой нефтью; пирогорные отложения; самовозгорание; пожаровзрывобезопасность; азотная атмосфера.

Одной из причин возникновения пожаров технологического оборудования с сернистой нефтью является самовозгорание пирогорных отложений, основу которых составляют образующиеся в результате коррозионных реакций сульфиды железа переменного состава с общей формулой Fe_xS_y . Крайними формами по числу атомов серы, приходящихся на один атом железа, являются FeS (канзит, маккинавит, троиллит) и FeS_2 — дисульфид железа, известный под названием “пирит” [1].

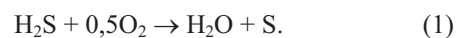
Сульфиды железа образуются в технологической аппаратуре, где хранятся или перерабатываются продукты, содержащие сероводород, органические сернистые соединения, элементарную серу при их взаимодействии с железом и продуктами его коррозии (оксиды и гидроксид).

Пирогорные отложения, образующиеся в закрытом оборудовании, в которое нет доступа воздуха, не могут самовозгораться. Опасность их самовозгорания возникает при ремонте оборудования, когда пирогорные отложения контактируют с кислородом воздуха. Наиболее опасно образование пирогорных отложений в нефтяных резервуарах, так как наличие в газовом пространстве резервуаров кислорода создает условия для самовозгорания в процессе их эксплуатации.

Среди элементов конструкции резервуара, контактирующих с газовой фазой, наибольшей коррозии подвергаются кровля резервуара и балки, на ко-

торых она крепится. Это объясняется тем, что на внутренней поверхности кровли и балок образуется конденсат, формирующий водную пленку, которая способствует развитию электрохимических реакций. Наиболее активно образование пирогорных отложений происходит в пустотах и закрытых полостях, где создаются наиболее благоприятные условия для скопления влаги и развития коррозионных процессов. Существенное увеличение скорости коррозии наблюдается в случае присутствия в коррозионной среде одновременно кислорода и сероводорода [2, 3].

Кислород, содержащийся в газовом пространстве резервуара, не только ускоряет коррозионные процессы, но и оказывает влияние на состав образующихся пирогорных отложений. Они содержат в большом количестве свободную серу (S), которая образуется в основном в результате газовой реакции между кислородом и сероводородом [4]:



Пирогорные отложения со свободной серой имеют пористую структуру. В табл. 1 для двух типов образцов пирогорных отложений, отобранных на внутренней поверхности резервуаров для хранения сернистой нефти, приведены данные по удельной площади поверхности, измеренной методом тепловой адсорбции, и элементный состав, определенный методом атомно-адсорбционной спектроскопии.

Таблица 1. Элементный состав пирофорных отложений

№ п/п	Структура пирофора	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Элементный состав, % масс.				S/Fe
			Fe	S	O	H	
1	Пористая	1,3–1,5	10,5	76,2	0,6	0,7	7,3
2	Пластинчатая	0,5–0,9	22,0	46,8	0,8	0,6	2,1

Таблица 2. Элементный состав сульфидов железа

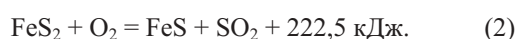
№ п/п	Сульфид железа	Элементный состав, % масс.		S/Fe
		Fe	S	
1	FeS	63,5	36,5	0,60
2	FeS ₂	46,5	53,5	1,20
3	Fe ₂ S ₃	53,8	46,2	0,86

Удельная площадь поверхности обоих образцов достаточно высока, а соотношение основных элементов пирофорных отложений S/Fe изменяется в широких пределах — от 2,1 до 7,3. Соотношение этих компонентов в сульфидах железа значительно ниже (табл. 2).

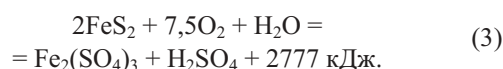
Из сравнения результатов табл. 1 и 2 можно сделать заключение, что пирофорные отложения содержат в своем составе значительное количество свободной серы.

Кислород и водород в составе отложений находятся, по-видимому, в виде оксидов и гидроксида железа, т. е. исходных компонентов, не вступивших в реакцию сульфидирования.

Причиной самовозгорания пирофоров является способность сульфидов железа уже при комнатной температуре окисляться под действием кислорода с выделением тепла:



Наличие следов влаги ускоряет их окисление предположительно по следующей схеме:



Экзотермичность реакций окисления отложений сульфидов железа приводит к их саморазогреву. Уровень повышения температуры будет определяться соотношением скоростей тепловыделения q_1 и теплоотдачи q_2 .

Скорость тепловыделения q_1 (кВт/м²) определяется скоростью химической реакции W (моль/(м³·с)):

$$q_1 = QW \sim e^{-E/(RT)},$$

где Q — тепловой эффект химической реакции, кДж/моль;

E — энергия активации, кДж/моль;

R — универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К);

T — температура, К.

Поскольку окисление протекает в гетерогенном режиме на поверхности раздела фаз, то на скорость реакции наряду с температурой оказывает влияние и удельная площадь поверхности пирофорного отложения.

Повышение температуры пирофора в результате реакций (2) и (3) вызывает теплоотдачу q_2 в окружающее пространство:

$$q_2 = \alpha (S/V) (T - T_0),$$

где α — коэффициент теплоотдачи, кВт/(м·К);

S — площадь поверхности теплообмена, м²;

V — объем образца, м³;

T, T_0 — температура соответственно образца и окружающей среды, К.

В условиях малоподвижной газовой среды в резервуаре основной сток тепла будет осуществляться в металлические стенки резервуара. В данном предположении удельная площадь поверхности теплообмена будет определяться из выражения

$$S/V = 1/h,$$

где h — толщина пирофорного отложения, м.

На рис. 1 показана зависимость скоростей тепловыделения и теплоотдачи от температуры при различной толщине пирофорного отложения.

При толщине пирофорного отложения h_1 скорость теплоотдачи составит q'_2 и образец разогреется от T_0 до T'_1 . С увеличением толщины до h_2 скорость теплоотдачи q''_2 снизится и образец разогреется до более высокой температуры (T''_1). При дальнейшем росте толщины пирофорного отложения (h_3) $q_1 > q_2$ и температура саморазогрева может повышаться неограниченно, вплоть до воспламенения горючих компонентов.

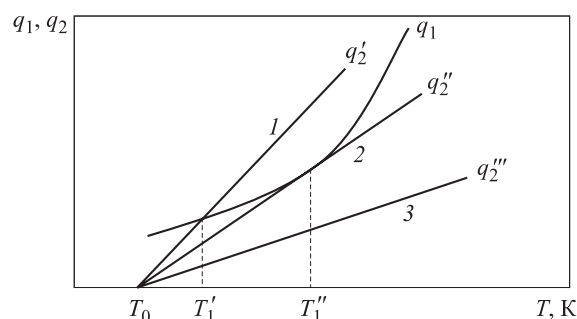


Рис. 1. Влияние удельной площади поверхности теплообмена на саморазогрев системы при толщине пирофорного отложения h_1 (1), h_2 (2) и h_3 (3)

Таблица 3. Результаты дериватографического исследования

№ п/п	Атмосфера	Потеря массы, %	Тепловой эффект	Температура, °С	
				начала потери массы	максимума теплового эффекта
1	Воздух	20–32	Экзотермический	95–115	250–275
2	Азот	45–72	Эндотермический	100–105	230–240

В составе пиррофора имеется свободная сера, аэрогель которой самовоспламеняется при температуре 190–220 °С. При достижении образцом этих температур начинается интенсивный процесс взаимодействия серы с кислородом с выделением сернистого газа, т. е. горение серы по реакции



При расследовании пожаров резервуаров с сернистой нефтью в ряде случаев, со слов очевидцев, отмечалось выделение в атмосферу через неплотности в крыше, пенокамере и дыхательной арматуре “белого дыма”, что было вызвано, по-видимому, процессом окисления серы.

Повышение температуры и самовозгорание серы могут привести к воспламенению паровоздушной смеси над зеркалом жидкости, если ее концентрация лежит между нижним (НКПВ) и верхним (ВКПВ) концентрационными пределами воспламенения.

Следует особо подчеркнуть, что при технологической температуре (30–50 °С), как правило, концентрация паров нефти большинства месторождений превышает ВКПВ и из резервуара может длительное время выделяться белый дым. При откачке нефти из резервуара и поступлении в него воздуха через дыхательный клапан концентрация паров снижается до взрывоопасного значения, что может привести к пожару резервуара, возможно, вследствие взрыва паровоздушной смеси.

Из анализа представлений об образовании и самовозгорании пиррофорных отложений схему этих процессов можно представить как “химический треугольник”: железо – сера – кислород. Удалив один из компонентов этого “треугольника”, очевидно, можно предотвратить процесс самовозгорания пиррофоров.

Наиболее распространенным методом “удаления” из “треугольника” железа является антикоррозионное покрытие (окраска) внутренней поверхности резервуаров. Профилактика самовозгорания пиррофорных отложений заключается в их своевременном удалении, т. е. предотвращении их роста до критической толщины.

Однако при всей полезности этих мероприятий наиболее эффективным, на наш взгляд, является исключение из “треугольника” кислорода, т. е. замена

воздуха в надтопливном пространстве резервуара на негорючий газ (азот).

Образцы пиррофорных отложений исследованы в атмосфере воздуха и азота методом дифференциально-термического анализа на дериватографе Derivatograph Q 1500 D в условиях подъема температуры с 25 до 500 °С со скоростью 5 К/мин (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что потеря массы в атмосфере азота заметно выше, чем в атмосфере воздуха, и сопровождается эндотермическим эффектом.

Потеря массы при росте температуры обусловлена двумя процессами — экзотермическим окислением сульфидов железа и серы (реакции (2)–(4)) и эндотермическим процессом испарения серы и адсорбированной влаги. Меньшая потеря массы в воздушной среде может быть объяснена параллельным протеканием реакции (3), при которой отношение массы конденсированных продуктов реакции ($Fe_2(SO_4)_3$ и H_2SO_4) в 2,1 раза больше, чем исходной (FeS_2).

В воздухе у образца, с одной стороны, происходит потеря массы по реакциям кислорода с сульфидом железа (реакция (2)) и серой (реакция (4)), а с другой — прирост массы по реакции сульфида железа с кислородом в присутствии воды (реакция (3)).

Температура начала потери образцом массы 95–115 °С обусловлена термодесорбцией физически сорбированной воды, которая и является компонентом этой реакции.

В азотной среде протекают эндотермические процессы десорбции воды (при 100–105 °С) и испарения серы, скорость которого достигает максимума при 230–240 °С. Эти температуры находятся в диапазоне между температурами плавления (~112 °С) и кипения (445 °С) серы [5].

Таким образом, результаты дифференциально-термического анализа подтвердили возможность исключения экзотермических процессов в азотной атмосфере.

Практический интерес представляли исследования возгорания пиррофорных отложений в атмосфере с различным содержанием кислорода, которые проводились на установке, представленной на рис. 2.

Из смесителя 3 в нижнюю часть термостата 6 подавалась смесь кислорода и азота с постоянным расходом 0,5 л/мин. Температура в термостате конт-

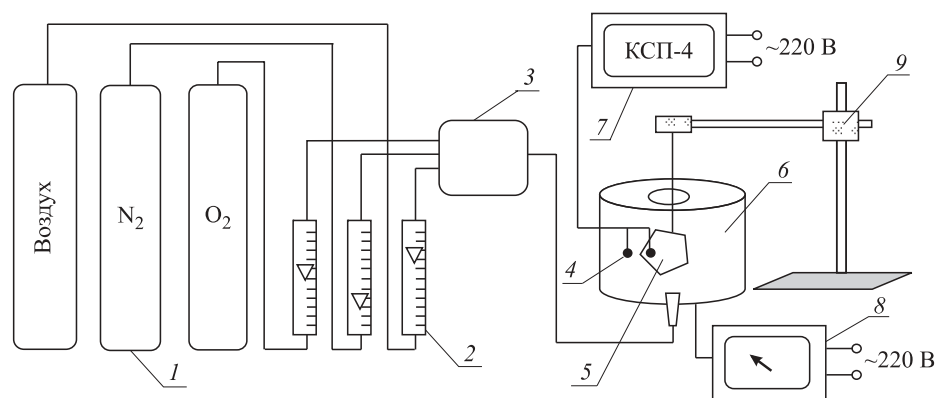


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 — газовые баллоны; 2 — ротаметры; 3 — смеситель; 4 — термопары; 5 — образец пиррофора; 6 — термостат; 7 — контрольно-измерительный прибор температуры; 8 — автотрансформатор; 9 — штатив

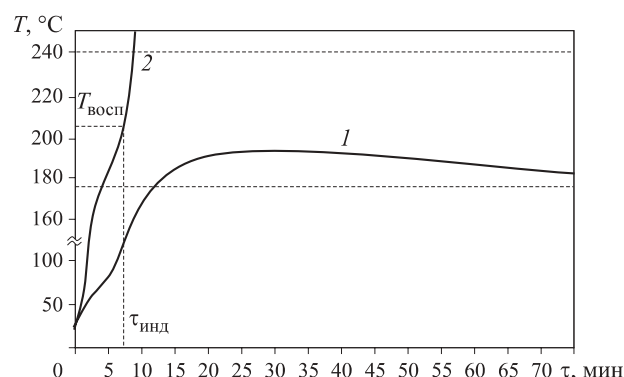


Рис. 3. Изменение температуры поверхности пиррофорного образца во время термостатирования в воздухе при температуре термостата 176 °C (1) и 240 °C (2)

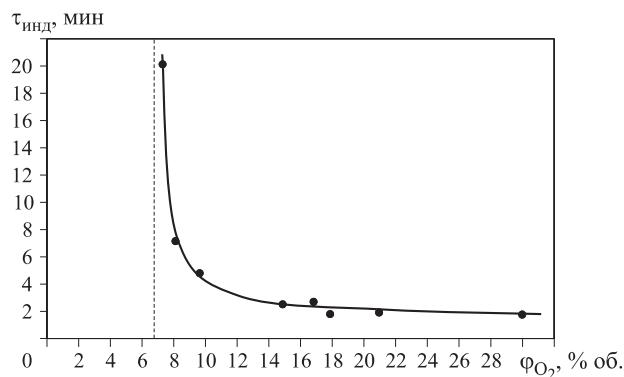


Рис. 4. Зависимость индукционного периода возгорания пиррофоров от концентрации кислорода в окружающей среде ($T_0 = 240$ °C)

ролировалась и регулировалась с помощью термопары 4, контрольно-измерительного прибора 7 и автотрансформатора 8. Испытуемый образец 5, оснащенный двумя термопарами диаметром 25 мкм (одна — на поверхности, другая — в геометрическом центре), помещали в нагретый до заданной температуры термостат.

Типичные температурно-временные зависимости, полученные в исследованиях, представлены на рис. 3.

Из рис. 3 (кривая 1) видно, что в течение примерно 13 мин температура образца возрастает до температуры термостата, а затем вследствие экзотермического окисления достигает ~180 °C. Спустя 45–50 мин термостатирования наблюдается явная тенденция к снижению температуры, что вызвано, вероятно, расходом реагирующих компонентов.

При температуре 240 °C (см. рис. 3, кривая 2) процесс прогрева завершается самовозгоранием пиррофора с образованием пламенного горения. Визуально отмечалось появление дыма (примерно при 120 °C) и характерного запаха сернистых соединений (при 70–100 °C).

По температурно-временным кривым был определен индукционный период самовозгорания. Зависимость индукционного периода возгорания пиррофоров $\tau_{\text{инд}}$ от концентрации кислорода в воздухе приведена на рис. 4.

Как следует из данных рис. 4, при концентрации кислорода в атмосфере менее 10 % наблюдается резкое увеличение индукционного периода. Начиная с концентрации выше 15 % он остается практически постоянным.

При содержании кислорода 7 % и менее возгорание пиррофоров не наблюдалось в течение 2 ч выдержки при температуре 240 °C.

На рис. 5 представлены температурно-временные зависимости при переменном термостатировании в воздухе и азоте.

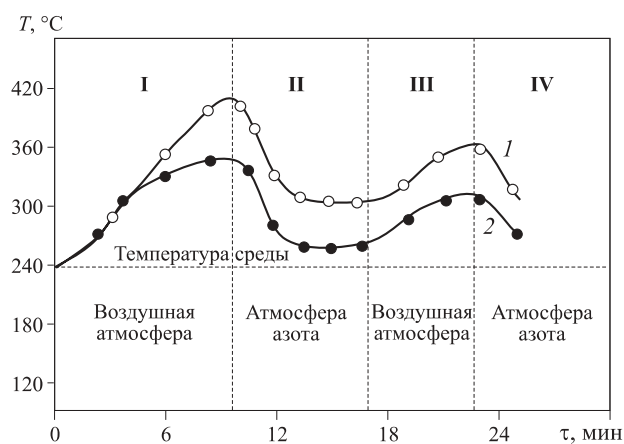


Рис. 5. Изменение температуры в центре (1) и на поверхности (2) образца пиррофора в воздухе и азоте

Как видно из рис. 5, в воздушной среде происходит воспламенение и пламенное горение. При подаче азота пламенное горение прекращается, а температура образца снижается вплоть до температуры термостата.

Таким образом, наиболее перспективным направлением профилактики пожаров резервуаров от самовозгорания пирофорных отложений представляется исключение кислорода из надтопливного пространства за счет создания азотной атмосферы.

В настоящее время промышленностью выпускается целая серия воздуходелительных установок (ВРУ) различной производительности с требуемым остаточным содержанием кислорода. Оснащение резервуарного парка таким оборудованием позволит предложить технологическую систему “азотного дыхания”.

Необходимым условием эксплуатации резервуаров “азотного дыхания” является следующее:

$$\Delta P_{\text{кл}} < \Delta P_{\text{ВРУ}},$$

где $\Delta P_{\text{кл}}$ — остаточное давление в резервуаре, при котором срабатывает дыхательный клапан на “вдох”, Па;

$\Delta P_{\text{ВРУ}}$ — остаточное давление в резервуаре, при котором срабатывает устройство подачи азота, Па.

Выводы

1. Дифференциально-термическими и гравиметрическими исследованиями установлено, что нагревание пирофорных отложений в атмосфере азота сопровождается суммарно-эндотермическим процессом испарения адсорбированной воды (при 95–110 °С) и серы (при 230–240 °С).

2. При термостатировании образцов в атмосфере с различным содержанием кислорода самовозгорание не наблюдалось при концентрации окислителя менее 7 % об.

3. Для обеспечения пожаровзрывобезопасности резервуаров с сернистой нефтью рекомендуется замена паровоздушной смеси на паразотную.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г. В., Дроздова С. В. Сульфиды. — М. : Металлургия, 1972. — С. 169–190.
2. Подобаев Н. И., Ляшенко Л. Ф., Гетманский М. Д. Коррозионно-электрохимическое поведение стали 20 в сероводородсодержащей воде нефтепромыслов // Нефтяная промышленность. Сер.: Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. — 1982. — № 2. — С. 2–3.
3. Улановский И. Б., Коровин Ю. М. Коррозия пассивирующихся металлов в морской воде при наличии сероводорода / В кн. : Коррозия и защита металлов. — М. : Наука, 1979. — С. 177–179.
4. Демидов П. Г., Саушев Г. С. Горение и свойства горючих веществ. — М. : изд. ВИПТШ МВД СССР, 1975. — 276 с.
5. Баратов А. Н., Корольченко А. Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справочник. — М. : Химия, 1990. — Т. 2. — 163 с.

Материал поступил в редакцию 20 июня 2014 г.

English

EFFECT OF ATMOSPHERIC COMPOSITION ON SPONTANEOUS COMBUSTION OF PYROPHORIC DEPOSITS FORMED IN TANKS WITH SULFUROUS OIL

ANDROSOV A. S., Candidate of Technical Sciences, Docent, Associate Professor of Combustion Processes Department, State Fire Service Academy of Emercom of Russia (Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation)

BEGISHEV I. R., Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of Combustion Processes Department, State Fire Service Academy of Emercom of Russia (Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation)

BELIKOV A. K., Candidate of Technical Sciences, Docent, Associate Professor of Combustion Processes Department, State Fire Service Academy of Emercom of Russia (Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation; e-mail address: belikovak@yandex.ru)

KOMRAKOV P. V., Candidate of Technical Sciences, Head of Combustion Processes Department, State Fire Service Academy of Emercom of Russia (Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation)

ABSTRACT

The theoretical and experimental analysis of the causes of formation and spontaneous combustion of pyrophoric deposits in process equipment with sulfurous oil. With the differential thermal and gravimetric analysis methods it was found possible to except exothermic processes in pyrophoric deposits under a nitrogen atmosphere. According to the temperature-time curves induction period of spontaneous combustion is defined. When the oxygen concentration in the atmosphere of less than 10 % vol. a sharp increase in the induction period of spontaneous combustion. At concentrations above 15 % vol. it remains almost constant. Experimental set the oxygen concentration of 7 % vol., at which auto-ignition of pyrophoric deposition becomes impossible. It has been proposed to ensure the fire and explosion safety of sulfurous oil tanks from self-combustion of pyrophoric deposits through elimination of oxygen from the over-oil space by blowing into the nitrogen atmosphere.

Keywords: tanks with sulfurous oil; pyrophoric deposits; spontaneous combustion; fire and explosion safety; nitrogen atmosphere; nitrogen breathing.

REFERENCES

1. Samsonov G. V., Drozdova S. V. *Sulfidy* [Sulfides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1972, pp. 169–190.
2. Podobayev N. I., Lyashenko L. F., Getmanskiy M. D. *Korrozionno-elektrokhimicheskoye povedeniye stali 20 v serovodorodsodergashchey vode neftepromyslov* [Korrozionno-electrochemical behavior of 20 steel in hydrogen sulfide water oil fields]. Moscow, All-Union Scientific Research Institute of Organization, Management and Economy of Oil and Gas Industry Publ., 1982, no. 2, pp. 2–3.
3. Ulanovskiy I. B., Korovin Yu. M. *Korroziya passiviruyushchikhsya metallov v morskoy vode pri naliichii serovodoroda. Korroziya i zashchita metallov* [Corrosion passivating metals in seawater in the presence of hydrogen sulfide. Corrosion and Protection of Metals]. Moscow, Khimiya Publ., 1979, pp. 177–179.
4. Demidov P. G., Saushev G. S. *Goreniye i svoystva goryuchikh veshchestv* [Combustion and properties of flammable substances]. Moscow, Higher Fire and Technical School of Ministry of the Interior of USSR Publ., 1975. 276 p.
5. Baratov A. N., Korol'chenko A. Ya. *Pozharovzryvoopasnost veshchestv i materialov i sredstva ikh tu-sheniya. Spravochnik* [Fire hazards explosiveness substances and materials and their means of extinguishing. Handbook]. Moscow, Khimiya Publ., 1990. 163 p.



Издательство «ПОЖНАУКА»

Представляет книгу

А. А. Антоненко, Т. А. Буцынская, А. Н. Членов.
ОСНОВЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ СИСТЕМ КОМПЛЕКСНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ
БЕЗОПАСНОСТИ ОБЪЕКТОВ : учебно-справочное пособие
 / Под общ. ред. д-ра техн. наук А. Н. Членова. —
 М. : ООО «Издательство «Пожнаука», 2010. — 210 с.



В учебно-справочном пособии изложены основы современного подхода к проблеме комплексного обеспечения безопасности объектов хозяйствования с помощью технических средств и систем; приведены сведения о технической эксплуатации комплексных систем безопасности, а также справочно-методическая информация для решения практических задач по эксплуатации. Дано основное содержание эксклюзивной разработки — ГОСТ Р 53704–2009 «Системы безопасности комплексные и интегрированные», входящего в отраслевой комплект нормативно-технической документации по данной проблеме.

Книга предназначена для практических работников в области систем безопасности и может быть использована как учебное пособие для подготовки и повышения квалификации специалистов соответствующего профиля.

121352, г. Москва, а/я 43; тел./факс: (495) 228-09-03; e-mail: mail@firepress.ru

Г. Г. ОРЛОВ, д-р техн. наук, профессор кафедры комплексной безопасности в строительстве Московского государственного строительного университета (Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; e-mail: ICA_kbs@mgsu.ru)

Д. А. КОРОЛЬЧЕНКО, канд. техн. наук, заведующий кафедрой комплексной безопасности в строительстве Московского государственного строительного университета (Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; e-mail: ICA_kbs@mgsu.ru)

А. В. ЛЯПИН, канд. техн. наук, директор Научно-исследовательского института экспертизы и инжиниринга Московского государственного строительного университета (Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26)

УДК 614.841.123.24

ОПТИМИЗАЦИЯ ТРЕБОВАНИЙ К КОНСТРУКТИВНЫМ И ОБЪЕМНО-ПЛАНИРОВОЧНЫМ РЕШЕНИЯМ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ ДЛЯ ВЗРЫВООПАСНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Показано, что основная идея защиты зданий и сооружений при взрыве горючих смесей внутри помещения заключается в обеспечении прочности и устойчивости несущих конструкций при вскрытии специальных предохранительных конструкций в наружном ограждении в пределах допускаемых на конструкции нагрузок. Представлен метод определения величины и характера взрывных нагрузок, возникающих при применении в наружном ограждении помещений различных предохранительных конструкций, расположенных как в покрытии, так и в стеновом ограждении. Приведены системы уравнений, позволяющие проанализировать влияние многочисленных параметров на величину возникающей нагрузки и установить их оптимальное соотношение.

Ключевые слова: взрывоопасные производства; аварийные взрывы; горючие смеси; предохранительные конструкции; взрывные нагрузки; взрывоустойчивость.

При проектировании зданий для взрывоопасных производств весьма важно установить требования к конструктивным решениям в целях обеспечения взрывоустойчивости здания в целом. При этом данные о величине и характере взрывных нагрузок позволяют оптимизировать требования не только к конструкциям, но и к объемно-планировочным решениям при проектировании зданий для взрывоопасных производств, т. е. получить рекомендации и необходимые ограничения, направленные на предотвращение разрушения конструкций и зданий при аварийных взрывах, которые к настоящему времени отсутствуют в нормативных документах по взрывозащите.

Эффект воздействия взрывных нагрузок на строительные конструкции в значительной степени зависит от скорости нарастания давления в объеме, на которую, в свою очередь, влияет скорость сгорания горючих газов, паров жидкостей и пылей, представляющих собой газопаропылевоздушные смеси (ГПВС). Таким образом, при проектировании зданий в первую очередь необходимо оценить степень опасности горючей смеси, так как в зависимости от нее можно установить уровень взрывозащиты, учитывая, что

чем меньше скорость горения ГПВС, тем эффективнее срабатывают предохранительные конструкции (далее — ПК) при прочих равных условиях. При скорости распространения пламени $U_{пл} \leq 0,2C_{и}$ (где $C_{и}$ — нормальная скорость распространения пламени при горении горючей смеси стехиометрической концентрации) процесс изменения давления в помещении при взрывном горении, например, газозавоздушных смесей можно считать квазистатическим [1].

При проектировании зданий и сооружений для взрывоопасных производств, прежде чем выбрать конструктивные схемы, материалы конструкций, разработать объемно-планировочные решения, следует получить информацию о необходимости защиты конструкций и сооружения от нагрузок, возникающих при взрыве горючих смесей внутри помещений. Для этого следует установить вероятность возникновения взрыва.

Вероятность возникновения взрыва внутри помещения может быть рассчитана по методике, приведенной в ГОСТ 12.1.004–91* “Пожарная безопасность. Общие требования”. По этой методике вероятность возникновения взрыва на объекте определяется

на этапах его проектирования, строительства и эксплуатации. Для расчета вероятности возникновения взрыва необходимо располагать статистическими данными о времени существования различных взрывоопасных событий. Под взрывоопасными событиями следует понимать такие события, реализация которых приводит к образованию взрывоопасной среды и появлению источника зажигания. Численные значения показателей, необходимых для расчетов вероятности возникновения взрыва, выбираются в соответствии с ГОСТ 2.106–68, ГОСТ 2.118–73, ГОСТ 2.119–73, ГОСТ 2.120–73 и ГОСТ 15.001–88, из нормативно-технической документации — стандартов и паспортов на элементы объекта. Итак, по приведенной в ГОСТ 12.1.004–91* методике можно установить вероятность возникновения взрывов на конкретном производстве. В отличие от имеющейся возможности определения вероятности взрыва в настоящее время отсутствуют рекомендации по оценке степени опасности взрыва того или иного горючего вещества и выбору соответствующего ей уровня взрывоустойчивости сооружения, за исключением помещений, отнесенных к взрывопожароопасным в соответствии с НТБ 105–95. Согласно этим нормам принята статическая нагрузка, равная 5 кПа, по достижении которой в зависимости от вида и количества горючего вещества в объеме помещения, здания и сооружения они будут относиться к взрывопожароопасным. И все же НТБ 105–95 не позволяют оценить степень опасности взрыва конкретного вещества для строительных конструкций и сооружений, а устанавливают лишь границу между взрывопожароопасными и невзрывопожароопасными помещениями. При этом следует заметить, что для некоторых сооружений и отдельных конструкций не гарантирована их взрывоустойчивость и при нагрузках менее 5 кПа. В связи с этим для построения системы взрывозащиты естественно возникает необходимость в подразделении веществ по степени их взрывоопасности для конструкций и сооружений, с тем чтобы установить требования, обеспечивающие взрывоустойчивость последних.

Для оценки степени взрывоопасности горючего вещества необходимо принять такие его параметры, которые максимально учитывали бы влияние различных факторов на интенсивность взрыва и условия, в которых он происходит. Такими обобщающими параметрами являются: интенсивность взрывной нагрузки, определяемой скоростью горения вещества; максимальная скорость нарастания давления, полученная экспериментальным методом в соответствии с ГОСТ 12.1.044–89*. Этим же стандартом рекомендован и расчетный метод определения максимальной и средней скоростей нарастания давления для горючих смесей. Способ оценки степени опасности горючих смесей экспериментальным методом

можно считать универсальным, так как он позволяет устанавливать скорость нарастания давления практически для всех газопаропылевоздушных смесей в одинаковых условиях. Данные по максимальной скорости нарастания давления взрыва для многих веществ имеются в справочной литературе. Если для газов и паров горючих жидкостей все вещества можно разделить на группы по степени их опасности, основываясь на скоростях их горения, то для пылей это сделать затруднительно. В связи с этим по аналогии с классификацией взрывоопасных смесей по ГОСТ 12.1.011–78 представляется возможным разделить взрывоопасные смеси (на примере горючих газов) по степени их опасности на группы, присвоив каждой из них соответствующий “индекс опасности” $J_{\text{оп}}$ горючей смеси по мере повышения опасности вещества (интенсивности взрыва):

$$J_{\text{оп}} = (dP/dt)_{\text{max}} V_{\text{оп}}^{1/3},$$

где $(dP/dt)_{\text{max}}$ — максимальная скорость нарастания давления, МПа/с;

$V_{\text{оп}}^{1/3}$ — опытный объем по ГОСТ 12.1.044–89*, м³.

Для установления индексов опасности горючих смесей использованы и обобщены опытные данные, полученные во ВНИИПО МВД в камере объемом 20 дм³ (по ГОСТ 12.1.005–76) и камере 40 дм³ (по ГОСТ 12.1.044–84); данные, опубликованные в книге [2], а также нормативные данные США. В табл. 1 приведена классификация горючих веществ по степени их опасности.

Эффективная область защиты сооружения применением ПК ограничена скоростью распространения пламени не менее 65 м/с. Этой скорости горения соответствует максимальная скорость нарастания давления $(dP/dt)_{\text{max}} = 150$ МПа/с. Для такой скорости нарастания давления “индекс опасности”, приведенный к стандартному объему $V_{\text{оп}} = 0,04$ м³, составит: $J_{\text{оп}} = 150 \cdot 0,212 = 31,8$ МПа·м/с. Поэтому для сооружений, в которых обращаются горючие вещества с индексом опасности не менее 31,8 МПа·м/с, применение ПК для защиты будет неэффективно. В этих случаях необходимо установить экономическую целесообразность защиты зданий и сооружений строительными методами.

Установление степени опасности вещества дает, в свою очередь, возможность выбрать соответствующий ей уровень (класс) взрывоустойчивости сооружения. Практически под взрывоустойчивостью следует понимать отношение допускаемой нагрузки на самый слабый элемент конструкции $\Delta P_{\text{доп}}$, устойчивость которого при взрыве должна быть обеспечена, к максимальной взрывной нагрузке ΔP_{max} в помещении, т. е. $\Delta P_{\text{доп}} / \Delta P_{\text{max}} \geq 1$.

Основываясь на данных классификации строительных конструкций по степени и характеру их разрушений при взрыве горючих смесей внутри по-

Таблица 1. Определение степени взрывоопасности горючих веществ и класса взрывоустойчивости зданий и сооружений

Степень взрыво-опасности веществ	Вещество	Индекс опасности горючей смеси $J_{оп}$, МПа·м/с	Класс взрывоустойчивости здания или сооружения $\Delta P_{ст}$
1 — слабая	Аммиак, метан, метиловый спирт, хлористый этил, хлористый метил	Менее 14	Не менее $1,2\Delta P_{max}$
2 — средняя	Бутан, гексан, гептан, пентан, ацетон, бензол, бутиловый спирт	От 14 до 16 (включ.)	Не менее $1,25\Delta P_{max}$
3 — повышенная	Пропан, пропилен, бутадиен, диэтиловый эфир, этиловый спирт	Более 16 до 20 (включ.)	Не менее $1,3\Delta P_{max}$
4 — высокая	Этилен, стирол, бензин, полиэтилен, фуран, паральдегид	Более 20 до 25 (включ.)	Не менее $1,4\Delta P_{max}$
5 — чрезвычайно высокая	Ацетилен, оксид углерода, водород, сероуглерод	Более 25 до 32 (включ.)	Не менее $1,5\Delta P_{max}$

Примечание. При $J_{оп} \geq 32$ МПа·м/с требуется экономическая оценка целесообразности защиты сооружения строительными методами, такими как замена конструкций, их усиление и т. п.

мещений, нетрудно заметить, что при взрывных нагрузках до 3,5 кПа практически не происходит разрушения основных конструкций, поэтому при применении ПК, срабатывающих в пределах этой нагрузки, отпадает необходимость в дополнительной проверке несущей способности основных конструкций.

Для веществ 5-й степени опасности индекс опасности приблизительно в 1,5 раза больше по сравнению с веществами 1-й степени опасности. Эффект воздействия динамических нагрузок на конструкции в этом же интервале возрастает также примерно в 1,5 раза. В связи с этим для каждого класса взрывоустойчивости здания принят определенный коэффициент безопасности, равный коэффициенту динамичности, который необходимо учитывать при расчете и выборе конструкций в процессе проектирования сооружений.

На основе результатов изучения и анализа материалов по определению степени и характера разрушения различных строительных конструкций и сооружений [3], результатов оценки несущей способности различных зданий, сооружений и их конструкций, расчета конструкций в соответствии с Рекомендациями [4], данных по величине нагрузок, при которых начинают разрушаться отдельные элементы и узлы их крепления, и с учетом того, что конструкции зданий взрывоопасных производств должны соответствовать повышенным требованиям взрывозащиты, для промышленных зданий и отдельных конструкций установлены эквивалентные допускаемые статические нагрузки $\Delta P_{ст}$ [5] (табл. 2).

Допускаемое избыточное давление в помещении $\Delta P_{доп}$ определяется с учетом условий работы и прочности конструкций, а также прочности связей между ними:

$$\Delta P_{доп} = \Delta P_{ст} / K_{пр},$$

где $\Delta P_{ст}$ — допускаемая статическая нагрузка, определяемая по наиболее слабым конструкциям, ко-

торые могут оказывать влияние на взрывоустойчивость сооружения; при отсутствии необходимых данных может приниматься по табл. 2 с учетом класса ответственности сооружения и района строительства;

$K_{пр}$ — коэффициент приведения статической нагрузки, значение которого устанавливается в зависимости от класса взрывоустойчивости сооружения и вида конструкции по табл. 3.

Как известно, коэффициент приведения статической нагрузки (коэффициент динамичности) зависит от частотных характеристик конструкции, продолжительности взрывной нагрузки и ее формы. Для характерных видов нагрузок при взрывном горении ГПВС выше были получены зависимости, определяющие значения коэффициента динамичности. Установлено, что с изменением отношения $\eta = t_b/T$ (где t_b — время нарастания взрывной нагрузки; T — период собственных колебаний конструкции) $K_{пр}$ принимает максимальное значение независимо от формы нагрузки при $\eta = 0,5 \div 1,5$, а при $\eta > 1,5$ имеем $K_{пр} \rightarrow 1$. При использовании в качестве ПК только остекления значение $K_{пр}$ может быть принято равным $\sim 1,2$ [6]. Во всех остальных случаях $K_{пр}$ необходимо принимать с учетом вида конструкций и класса взрывоустойчивости сооружения (см. табл. 3).

В зависимости от нагрузок, при которых начинают вскрываться ПК, последние могут быть разделены на пять групп: 1-я — $\Delta P_{вск} = 1$ кПа; 2-я — $\Delta P_{вск} = 2$ кПа; 3-я — $\Delta P_{вск} = 4$ кПа; 4-я — $\Delta P_{вск} = 6$ кПа; 5-я — $\Delta P_{вск} = 10$ кПа.

В табл. 4 приведена требуемая площадь легкообрасываемых конструкций (ЛСК) для объема помещения, полностью заполненного взрывоопасной смесью, в зависимости от класса взрывоустойчивости сооружения, вида ПК и давления вскрытия $\Delta P_{вск}$.

Объем помещения $V_{п}$ следует считать полностью заполненным горючей смесью V_o , если $V_o \geq 0,17V_{п}$. Для объема, частично заполненного горючей смесью,

Таблица 2. Значения допускаемых нагрузок на сооружения и конструкции

№ п/п	Тип и характеристика промышленных зданий, конструкций	$\Delta P_{ст}$, кПа, при классе ответственности сооружения по СНиП 2.01.07–85		
		I	II	III
1	Одноэтажные производственные здания:			
	а) легкого типа из сборного железобетона:			
	– при шаге колонн до 6 м:			
	без крановых нагрузок высотой:			
	до 10,8 м	5,0	4,7	4,5
	более 10,8 м	3,5	3,3	3,1
	с крановыми нагрузками высотой:			
	до 10,8 м	10,9	5,9	0
	более 10,8 м	7,5	7,0	6,7
	– при шаге колонн до 12 м:			
	без крановых нагрузок высотой:			
	до 10,8 м	3,5	3,3	3,1
	более 10,8 м	2,5	2,3	2,2
	с крановыми нагрузками высотой:			
	до 10,8 м	7,5	7,0	6,7
	более 10,8 м	5,0	4,7	4,5
	б) среднего типа из сборного железобетона:			
	– при шаге колонн до 6 м:			
	без крановых нагрузок высотой:			
	до 10,8 м	10,0	9,5	9,0
	более 10,8 м	7,5	7,0	6,7
	с крановыми нагрузками высотой:			
	до 10,8 м	15,0	14,2	13,5
	более 10,8 м	12,5	11,8	11,2
	– при шаге колонн до 12 м:			
	без крановых нагрузок высотой:			
	до 10,8 м	5,0	4,7	4,5
	более 10,8 м	3,5	3,3	3,1
	с крановыми нагрузками высотой:			
	до 10,8 м	10,0	9,5	9,0
	более 10,8 м	7,5	7,0	6,7
	в) тяжелого типа из металла:			
	– при шаге колонн до 6 м:			
	без крановых нагрузок высотой:			
	до 10,8 м	15,0	14,2	13,5
	более 10,8 м	12,5	11,0	10,5
	с крановыми нагрузками высотой:			
	до 10,8 м	30,0	28,5	27,0
	более 10,8 м	22,5	21,3	20,0
	– при шаге колонн до 12 м:			
	без крановых нагрузок высотой:			
	до 10,8 м	12,5	11,8	11,2
	более 10,8 м	10,0	9,5	9,0
	с крановыми нагрузками высотой:			
	до 10,8 м	20,0	19,0	18,0
	более 10,8 м	15,0	14,2	13,5

№ п/п	Тип и характеристика промышленных зданий, конструкций	$\Delta P_{\text{ст}}$, кПа, при классе ответственности сооружения по СНиП 2.01.07–85		
		I	II	III
2	Многоэтажные промышленные здания:			
	– со сборным железобетонным каркасом и самонесущими стенами с сеткой колонн:			
	6 × 6 м	20,0	19,0	18,0
	6 × 9 м	15,0	14,2	13,5
	– со сборным железобетонным каркасом и навесными панелями с сеткой колонн:			
	6 × 6 м	15,0	14,2	13,5
	6 × 9 м	11,5	11,0	10,0
	– рамной конструкции в двух направлениях с безбалочным перекрытием с сеткой колонн:			
	6 × 6 м	25,0	23,7	22,5
	6 × 9 м	18,0	17,0	16,2
3	Кирпичные одноэтажные здания с толщиной стен:			
	до 51 см	10,0	9,5	9,0
	до 64 см	12,5	11,0	10,5
4	Фермы, плиты, балки перекрытий и покрытий	10,0	9,5	9,0
5	Самонесущие стеновые панели, перегородки	7,5	7,1	6,7

Примечания:

1. При определении $\Delta P_{\text{ст}}$ не учитывалась снеговая, а также другие кратковременные нагрузки, кроме ветровой.
2. Значения $\Delta P_{\text{ст}}$ приведены с учетом ветровой нагрузки для III ветрового района РФ (СНиП 2.01.07–85).
3. Для остальных ветровых районов величину $\Delta P_{\text{ст}}$ следует принимать с коэффициентом Z , приведенным ниже: $\Delta P'_{\text{ст}} = \Delta P_{\text{ст}} Z$.

Ветровой район строительства	Ia	I	II	III	IV	V	VI	VII
Коэффициент Z	0,6	0,7	0,8	1,0	1,2	1,35	1,6	1,8

необходимо требуемую площадь ЛСК привести в соответствие с фактическим объемом смеси в объеме помещения. Для этого следует определить свободный объем помещения, плотность исходной ($\rho_{\text{и}}$) и сгоревшей ($\rho_{\text{в}}$) смеси в целях определения степени расширения продуктов горения и найти требуемую площадь ПК по формуле

$$F_{\text{тр}}^{V_0} = F'_{\text{тр}} (\rho_{\text{и}} / \rho_{\text{в}} - 1)^{2/3} (V_0 / V_{\text{п}}),$$

где $\rho_{\text{и}} / \rho_{\text{в}}$ — степень расширения продуктов горения.

При использовании ПК со значениями $\Delta P_{\text{вск}}$, отличными от приведенных в табл. 4, следует соответствующие им коэффициенты K_1 находить линейной интерполяцией.

Для того чтобы убедиться в том, что после вскрытия элементов ПК давление взрыва в помещении не будет превышать ΔP_{max} , необходимо найти коэффициент K_2 по формуле

$$K_2 = [0,075 F_{\text{тр}} \alpha \rho_{\text{и}} / \rho_{\text{в}}] / \Delta P_{\text{max}}^{0,5}.$$

Из двух значений $F'_{\text{тр}}$ и $F''_{\text{тр}} = K_2 V_{\text{п}}^{2/3}$ в качестве расчетного значения следует принимать большее.

Эти данные, а также значения взрывных нагрузок, при которых начинают разрушаться различные виды основных строительных конструкций и здания в целом, могут быть положены в основу построения системы взрывозащиты зданий взрывоопасных производств строительными методами.

Таблица 3. Значения $K_{\text{пр}}$ в зависимости от вида конструкции и класса взрывоустойчивости

Вид конструкции	$K_{\text{пр}}$ при классе взрывоустойчивости				
	I	II	III	IV	V
Плиты, балки перекрытий и покрытий, несущие и самонесущие стеновые панели, перегородки	1,1	1,15	1,2	1,25	1,3
Фермы, главные балки перекрытий и покрытий	1,15	1,2	1,25	1,3	1,4
Колонны, несущие стены	1,2	1,25	1,3	1,4	1,5

Таблица 4. Требуемая площадь ЛСК в зависимости от класса взрывоустойчивости сооружения, вида ПК и давления вскрытия

Вид элемента ПК	$\Delta P_{\text{вск}}$, кПа	Класс взрывоустойчивости				
		I	II	III	IV	V
Остекление	1	0,28/1	0,40/1	0,65/1	0,92/1	1,1/1
	2	0,18/2	0,27/2	0,44/2	0,63/2	0,74/2
	4	0,13/4	0,17/4	0,29/4	0,42/4	0,50/4
	6	0,1/6	0,14/6	0,26/6	0,33/6	0,39/6
	10	0,07/10	0,11/10	0,17/10	0,25/10	0,29/10
Смещаемые ЛСК в стеновом ограждении массой 20 кг	1	0,28/1,3	0,40/1,4	0,65/1,6	0,92/1,7	1,1/1,85
	2	0,18/2,4	0,27/2,6	0,44/2,8	0,63/3,2	0,74/4,0
	4	0,13/4,0	0,17/4,6	0,29/5,0	0,42/5,4	0,50/6,2
	6	0,1/6,2	0,14/6,8	0,26/7,1	0,33/8,0	0,39/9,6
	10	0,07/10,2	0,11/11,4	0,17/12,0	0,25/12,6	0,29/13,2
Смещаемые ЛСК в покрытии массой 20 кг	1	0,28/1,5	0,40/1,7	0,65/2,0	0,92/2,3	1,1/2,6
	2	0,18/2,6	0,27/3,0	0,44/3,4	0,63/3,6	0,74/4,2
	4	0,13/4,6	0,17/5,4	0,29/6,0	0,42/6,2	0,50/6,5
	6	0,1/6,8	0,14/7,8	0,26/8,1	0,33/8,4	0,39/9,9
	10	0,07/11,2	0,11/12,2	0,17/13,0	0,25/13,2	0,29/14,0
Поворотные ЛСК с вертикальным шарниром в стеновом ограждении массой 20 кг	1	0,28/1,4	0,40/1,6	0,65/1,8	0,92/2,0	1,1/2,2
	2	0,18/2,5	0,27/2,9	0,44/3,1	0,63/3,5	0,74/3,8
	4	0,13/4,5	0,17/5,2	0,29/5,4	0,42/5,6	0,50/5,9
	6	0,1/6,6	0,14/7,5	0,26/7,9	0,33/8,2	0,39/8,6
	10	0,07/10,6	0,11/12,0	0,17/12,8	0,25/13,1	0,29/13,8

Примечания:

1. Над чертой приведены значения коэффициента, который характеризует требуемую площадь ЛСК при вскрытии, $K_1 = F_{\text{тр}} K_{\text{вск}} / V_{\text{п}}^{2/3}$ при $K_{\text{вск}} = 1$, а под чертой — значения $\Delta P_{\text{мах}}$ при $V_{\text{п}} = 1000 \text{ м}^3$.
2. Значения K_1 и $\Delta P_{\text{мах}}$ соответствуют коэффициенту интенсификации $\alpha = 2$.
3. Коэффициент интенсификации $\alpha_{\text{ф}}$ принимается по табл. 5 в зависимости от степени взрывоопасности вещества, объема помещения, заполненного оборудованием и строительными конструкциями при расстоянии между последними не более 2,5 м.

Таблица 5. Значения коэффициента $\alpha_{\text{ф}}$ в зависимости от отношения объема помещения, занятого оборудованием и конструкциями, к свободному объему помещения

Степень взрывоопасности вещества	$\alpha_{\text{ф}}$ при отношении объема, занятого оборудованием и конструкциями, к свободному объему помещения, %				
	5	10	15	20	30
1	2	2	2	2,5	3
2	2	2	2,5	3	4
3	2	2,5	3	4	5
4	2,5	3	4	5	6
5	3	4	5	6	7

Примечания:

1. При расстоянии между оборудованием и конструкциями внутри помещения более 2,5 м значение $\alpha_{\text{ф}}$ следует принимать равным 2.
2. Если коэффициент $\alpha_{\text{ф}}$ отличается от 2, то значение K_1 , принятое по табл. 4, необходимо умножить на $\alpha_{\text{ф}}/2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мольков В. В., Некрасов В. П. Динамика сгорания газа в постоянном объеме при наличии истечения // ФГВ. — 1981. — Т. 18, № 4. — С. 17–24.
2. Бейкер У., Кокс П., Уэстайн П., Кулеш Дж., Стрелов Р. Взрывные явления. Оценка и последствия. — В 2 кн. / Под ред. Я. Б. Зельдовича, Б. Е. Гельфанда / Перевод с англ. — М.: Мир, 1986. — Кн. 1 — 319 с.

3. Стрельчук Н. А., Орлов Г. Г. Защита зданий взрывоопасных производств от нагрузок, возникающих при взрывном горении газозвдушных смесей (ГВС) // Динамический расчет сооружений на специальные воздействия. Справочник проектировщика. — М. : Стройиздат, 1981.
4. Попов Н. Н., Расторгуев С. Б. Рекомендации по расчету и проектированию одноэтажных и многоэтажных производственных зданий с железобетонным каркасом на действие внутренних и внешних взрывных нагрузок / Научно-технический отчет МИСИ им. В. В. Куйбышева, гос. рег. № 809898. — М., 1981.
5. Попов Н. Н., Расторгуев С. Б. Разработка метода расчета многоэтажных производственных зданий на действие нагрузки от взрывов газа и пыли / Научно-технический отчет МИСИ им. В. В. Куйбышева, гос. рег. № 809887. — М., 1980.
6. Пилюгин Л. П. Рекомендации по проектированию предохранительных (легкосбрасываемых) конструкций сооружений взрывоопасных производств. — М. : МИСИ им. В. В. Куйбышева, 1984.

Материал поступил в редакцию 21 сентября 2014 г.

English

OPTIMIZATION OF REQUIREMENTS TO CONSTRUCTIVE AND SPACE-PLANNING DECISIONS WHEN DESIGNING BUILDINGS AND CONSTRUCTIONS FOR EXPLOSIVE PRODUCTIONS

ORLOV G. G., Doctor of Technical Sciences, Professor of Department of Complex Safety in Construction, Moscow State University of Civil Engineering (Yaroslavskoye Shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; e-mail address: ICA_kbs@mgsu.ru)

KOROL'CHENKO D. A., Candidate of Technical Sciences, Head of Department of Complex Safety in Construction, Moscow State University of Civil Engineering (Yaroslavskoye Shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; e-mail address: ICA_kbs@mgsu.ru)

LYAPIN A. V., Candidate of Technical Sciences, Director of Research Institute "Consultation and Engineering", Moscow State University of Civil Engineering (Yaroslavskoye Shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation)

ABSTRACT

It is shown that the main idea of protection of buildings and constructions in case of gas mixtures indoors explosion consists in ensuring of durability and stability of bearing structures when opening special safety structure in cladding within permissible loads. The method of determination of value and nature of explosive loads arising in case of application in a cladding of premises of various safety structures located both in a covering and in a wall cladding is presented. The equations systems allowing to analyze influence of numerous parameters on a value of arising load and to establish their optimum ratio are given.

Keywords: explosive productions, accidental explosions, combustible mixtures, safety structures, explosive loads, explosion stability.

REFERENCES

1. Molkov V. V., Nekrasov V. P. Dinamika sgoraniya gaza v postoyannom obyeme pri nalichii istechniya [Dynamics of gas combustion in a constant volume in the presence of outflow]. *Fizika goreniya i vzryva — Physics of Combustion and Explosion*, 1981, vol. 18, no. 4, pp. 17–24.
2. Baker W. E., Cox P. A., Westine P. S., Kulesz J. J., Strehlow R. A. *Explosion hazards and evaluation*. Oxford – New York, Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam, 1983 (Russ. ed.: Baker W. E., Cox P. A., Westine P. S., Kulesz J. J., Strehlow R. A. *Vzryvnyye yavleniya. Otsenka i posledstviya*. V 2 knigakh. Kniga 1. Moscow, Mir Publ., 1986. 319 p.).
3. Strelchuk N. A., Orlov G. G. Zashchita zdaniy vzryvoopasnykh proizvodstv ot nagruzok, vznikayushchikh pri vzryvnom gorenii gazovozdushnykh smesey (GVS) [Defence of explosive production buildings against the loadings arising during explosive burning of gas-air mixtures (GAM)]. *Dinamicheskiy raschet sooruzheniy na spetsialnyye vozdeystviya. Spravochnik proektirovshchika* [Dynamic calculation of constructions on special influences. Reference book of designer]. Moscow, Stroyizdat, 1981.

4. Popov N. N., Rastorguyev B. S. Rekomendatsii po raschetu i proektirovaniyu odnoetazhnykh i mnogoetazhnykh proizvodstvennykh zdaniy s zhelezobetonnyim karkasom na deystviy vnutrennikh i vneshnikh vzryvnykh nagruzok [Recommendations on calculation and design of one-storey and multistorey production buildings with reinforced-concrete frame on action of internal and external explosive loads]. *Nauchno-tekhnicheskiy otchet MISI im. V. V. Kuybysheva* [Scientific and technical report of V. V. Kuibyshev Moscow Construction Engineering Institute]. State reg. No. 809898. Moscow, 1981.
5. Popov N. N., Rastorguyev B. S. Razrabotka metoda rascheta mnogoetazhnykh proizvodstvennykh zdaniy na deystviy nagruzki ot vzryvov gaza i pyli [Development of a calculation method of multistorey production buildings on influence of loads from gas and dust explosions]. *Nauchno-tekhnicheskiy otchet MISI im. V. V. Kuybysheva* [Scientific and technical report of V. V. Kuibyshev Moscow Construction Engineering Institute]. State reg. No. 809887. Moscow, 1980.
6. Pilyugin L. P. Rekomendatsii po proektirovaniyu predokhranitelnykh (legkosbrasyvayemykh) konstruksiy sooruzheniy vzryvoopasnykh proizvodstv [Recommendations on design of the safety (easy detachable) structures of explosive production constructions]. Moscow, V. V. Kuybyshev Moscow Construction Engineering Institute Publ., 1984.



Издательство «ПОЖНАУКА»

Представляет книгу

ОГНЕТУШИТЕЛИ. УСТРОЙСТВО. ВЫБОР. ПРИМЕНЕНИЕ Д. А. Корольченко, В. Ю. Громовой



В учебном пособии приведены классификация огнетушителей и конструкции основных их типов, средства тушения, используемые для зарядки огнетушителей, виды огнетушителей и правила их применения для ликвидации загораний различных веществ, рекомендации по расчету необходимого количества огнетушителей для разных объектов, по их размещению, хранению и техническому обслуживанию.

Рекомендации, содержащиеся в книге, разработаны на основе современных нормативных документов, регламентирующих конструкцию, условия применения, правила эксплуатации и технического обслуживания огнетушителей.

Учебное пособие рассчитано на широкий круг читателей: инженерно-технических работников предприятий и организаций, ответственных за оснащение объектов огнетушителями, поддержание их в работоспособном состоянии и своевременную перезарядку; преподавателей курсов пожарно-технического минимума и дисциплины «Основы безопасности жизнедеятельности» в средних и высших учебных заведениях; частных лиц, выбирающих огнетушитель для обеспечения безопасности квартиры, дачи или автомобиля.

121352, г. Москва, а/я 43; тел./факс: (495) 228-09-03;
e-mail: mail@firepress.ru; www.firepress.ru

В. В. ОЩАПОВСКИЙ, канд. хим. наук, доцент, доцент Львовского государственного университета безопасности жизнедеятельности (Украина, 79007, г. Львов, Клепаровская ул., 35; e-mail: oshchapovsky@yahoo.com)

УДК 614.841+551.510.534.2

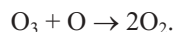
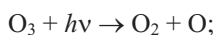
ПРОДУКТЫ ГОРЕНИЯ ПОЖАРОВ КАК ПРИЧИНА ОБРАЗОВАНИЯ ОЗОНОВОЙ ДЫРЫ В АТМОСФЕРЕ

Проведен термодинамический анализ реакций разрушения озона в атмосфере в диапазоне температур 100–700 К. Рассчитаны константы равновесия большого числа возможных реакций. Проанализирован механизм разрушения озона по Чепмену. Установлена низкая вероятность азотного и водородного циклов истощения O_3 . Высказано предположение о радикально-цепном механизме уничтожения молекул O_3 продуктами горения с одновременным образованием атомарного кислорода O , а также сажевых твердых частиц. На базе экспериментальных данных образования аэрозольных сажевых частиц различного диаметра и других продуктов горения во время пожаров в Московском регионе летом 2010 г. проведены расчеты формирования озоновой дыры в атмосфере. Сделано предположение, что возможной причиной образования и роста озоновой дыры в Южном полушарии Земли могли быть грандиозные пожары, в том числе в феврале 1983 г., охватившие большие территории южных штатов Австралии. Предложен новый вариант механизма процесса — углеродный цикл уничтожения озона: $O_3 + C_{гр} \rightarrow O + CO_2$; $O_3 + C_{гр} \rightarrow O_2 + CO$; $O + CO \rightarrow O_2 + C_{гр}$; $CO + O_3 \rightarrow 2O_2 + C_{гр}$. Высказано предположение, что озоновые дыры в Северном полушарии могли быть вызваны пожарами (в том числе множественными процессами сжигания углеводородов) в восточных регионах России, а также в странах Европы и Северной Америки.

Ключевые слова: озоновый слой; термодинамический анализ; образование озоновой дыры.

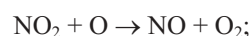
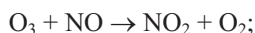
Атмосферный озон — важный климатический фактор. Проблема уменьшения содержания озона в атмосфере Земли представляет большой теоретический и практический интерес, так как касается многих сторон жизни человеческого общества. Уменьшение содержания озона ведет к увеличению риска заболеваемости раком кожи и другими болезнями. В последние годы более часто появляются так называемые “блуждающие озоновые дыры” площадью от 10 до 100 тыс. км², где потери озона достигают 50 % от нормального уровня [1].

Известный механизм превращения молекул озона O_3 в атмосфере, предложенный Чепменом [2, 3], отвечает на ряд вопросов о путях образования озоновой дыры. Так, озон в атмосфере может быть уничтожен в реакциях фотолиза и взаимодействия с атомарным кислородом (озоно-кислородный цикл):

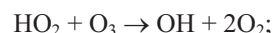
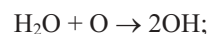


Кроме того, есть и другие каталитические циклы гибели озона с участием азота, водорода и галогенов:

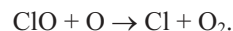
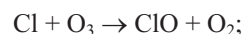
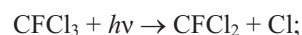
- азотный цикл (NO_x):



- водородный цикл (HO_x):



- хлорный цикл (ClO_x):



Однако определенные пробелы в этом механизме не позволяют считать указанную проблему окончательно решенной.

Для выяснения причин образования озоновых дыр и рассмотрения некоторых дополнительных путей гибели молекул O_3 было решено использовать термодинамический анализ возможных реакций, которые могут привести к уничтожению озона в атмосфере. С этой целью мы рассчитали энергию Гиббса и константу равновесия lgK соответствующих реакций, понимая некоторую ненадежность термодинамических параметров при пониженных температурах и давлениях.

Для расчетов энергии Гиббса ΔG^0 использовали уравнение точного интегрирования [4]:

$$\Delta G^0 = \Delta H_0^0 - T \int \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT + IT, \quad (1)$$

где ΔH_0^0 — энтальпия реакции;

ΔC_p — теплоемкость реакции, определяемая по формуле

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}; \quad (2)$$

Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ — термодинамические параметры реакции, известные для каждого конкретного вещества;

T — температура, К;

I — константа интегрирования.

Комбинируя уравнения (1) и (2) и интегрируя полученное выражение, получаем уравнение для расчета энергии Гиббса ΔG^0 при разных температурах [4]:

$$\Delta G^0 = \Delta H_0^0 - \Delta aT \ln T - \frac{1}{2} \Delta bT^2 - \frac{1}{6} \Delta cT^3 - \frac{1}{2} \Delta c' T^{-1} + IT. \quad (3)$$

Отсюда далее можно рассчитать константу равновесия: $\ln K = -\Delta G^0/(RT)$ (где R — универсальная газовая постоянная).

В необходимых случаях для расчетов было использовано общее уравнение изменения свободной энергии: $\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S$ (где ΔS — величина энтропии).

Необходимые справочные данные термодинамических величин взяты из [4–6].

Известно, что основная часть природного озона сосредоточена в стратосфере на высоте от 15 до 50 км над поверхностью Земли. Больше всего озона в 5-километровом слое на высоте от 20 до 25 км, который называют озоновым. Температура атмосферы в этой области лежит в пределах от минус 56,5 до минус 46,6 °С, в дальнейшем слегка повышаясь до минус 2,5 °С на высоте 50 км [7]. С учетом определенной температурной инверсии в данных слоях стратосферы для расчетов был выбран диапазон температур 100–700 К, чтобы не слишком далеко отклоняться от рекомендуемых интервалов.

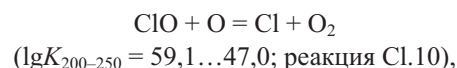
Основными составляющими атмосферы являются азот и кислород. Остальные компоненты представляют собой незначительные количества таких газов, как аргон, водяной пар, CO_2 , CH_4 , H_2 , оксиды азота и серы, CO , озон, инертные газы и др. В связи с этим проводился термодинамический анализ возможных реакций, протекание которых возможно в атмосфере и тем или иным образом связано с уничтожением озона. Анализируемые реакции рассматривались с целью определить наиболее вероятную причину истощения слоя O_3 .

С точки зрения экологии пожар можно рассматривать как залповый выброс тепла, легких молекул, ионов, радикалов и аэрозоля [8] в атмосферу, что может оказывать существенное воздействие на ее состояние и происходящие в ней процессы. Поэтому анализировались также реакции, которые могут протекать на пожарах и способны привести к образованию продуктов сгорания (полного и неполного), в том числе оксидов углерода и твердых сажевых частиц. Результаты термодинамических расчетов приведены на рис. 1.

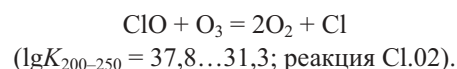
Из анализа рис. 1 видно, что азотный цикл вряд ли будет реализован, поскольку из молекул N_2O и атомарного O скорее всего будет образовываться не NO ($\lg K_{200-250} = 41,6 \dots 33,6$; реакция N.01), а преимущественно молекулы N_2 и O_2 по конкурирующей реакции $\text{N}_2\text{O} + \text{O} = \text{N}_2 + \text{O}_2$ ($\lg K_{200-250} = 87,4 \dots 70,0$, реакция N.09). В связи с этим выпадает важная предварительная стадия азотного цикла механизма Чепмена.

Водородный цикл уничтожения озона также маловероятен, так как он базируется на синтезе гидроксила OH из атомарного O и молекулы H_2O (см. рис. 1, реакция H.01). Однако эта реакция в рассматриваемых условиях температур озонового слоя 200–250 К весьма проблематична вследствие отрицательных значений $\lg K$ ($\lg K_{200-250} = -17,4 \dots -13,8$; реакция H.01).

В то же время хлорный цикл механизма Чепмена более реален, поскольку атомарный хлор, поступая в атмосферу, легко взаимодействует с озоном, образуя O_2 и моноксид хлора ClO ($\lg K_{200-250} = 43,74 \dots 35,30$; реакция Cl.01). Последний регенерируется до Cl , реагируя либо с атомарным кислородом:

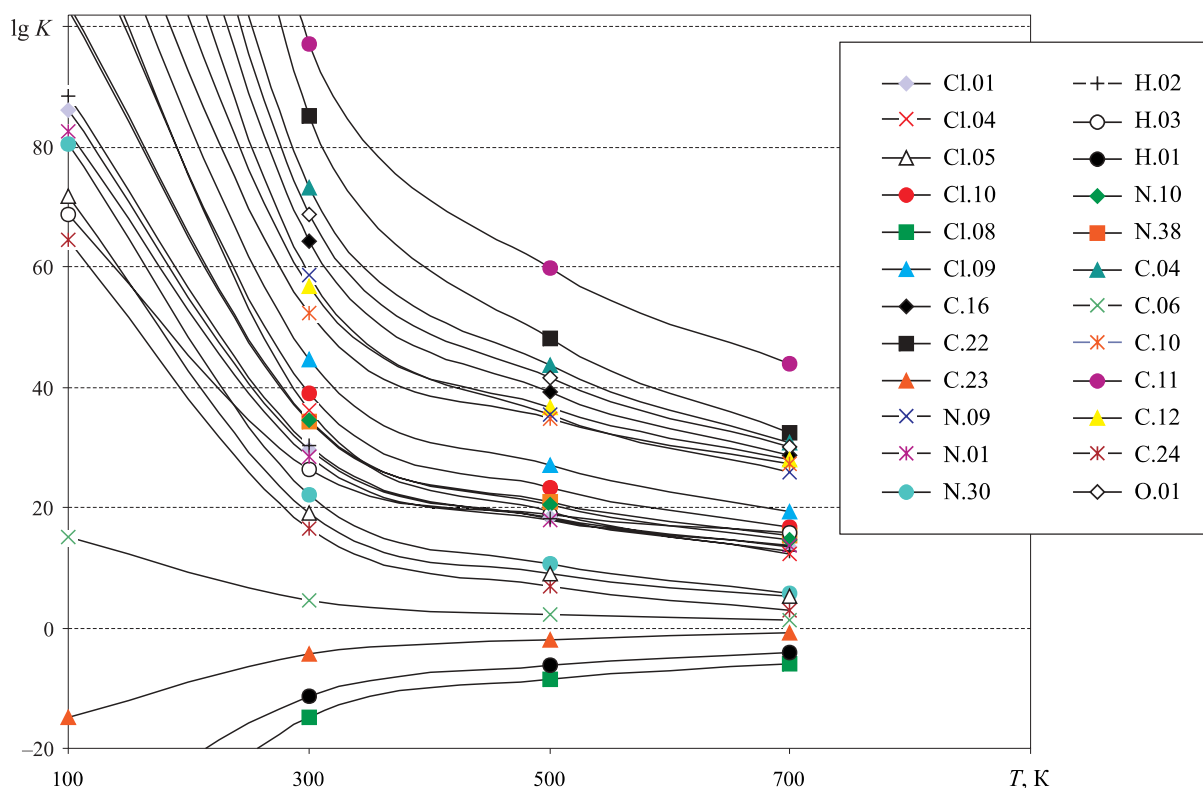


либо напрямую — с озоном:



Однако, что очень важно, вероятность этих превращений Cl и ClO существенно ниже вероятности взаимодействия продуктов неполного сгорания C-содержащих материалов ($\text{C}_{\text{гр}}$, CO) с озоном (см. рис. 1).

Из рис. 1 следует, что твердый углерод (графит), попадая в верхние слои атмосферы, даже при низких температурах (–40...–50 °С) легко взаимодействует с озоном, образуя углекислый газ CO_2 и молекулярный кислород O_2 ($\lg K_{200-250} = 143,70 \dots 115,69$; реакция C.11). Более того, твердый углерод способен разрушать озон с образованием CO_2 и атомарного кислорода O ($\lg K_{200-250} = 81,61 \dots 66,66$; реакция C.12)(!). Весьма вероятна также реакция $\text{C}_{\text{гр}}$ с озоном, которая приводит к образованию CO ($\lg K_{200-250} = 74,35 \dots 61,08$; реакция C.10). На последующих эта-



Для температур $T = 200 \div 250$ К:

$\lg K = 143,70 \dots 115,69$
C.11: $O_3 + C_{тр} = 0,5O_2 + CO_2$
 $\lg K = 131,45 \dots 103,63$
C.22: $O + CO = CO_2$
 $\lg K = 110,13 \dots 87,93$
C.04: $O_3 + CO = O_2 + CO_2$
 $\lg K = 102,87 \dots 82,34$
O.01: $O_3 + O = 2O_2$
 $\lg K = 95,67 \dots 76,79$
C.16: $O + C_{тр} = CO$
 $\lg K = 87,42 \dots 70,04$
N.09: $N_2O + O = N_2 + O_2$
 $\lg K = 81,61 \dots 66,66$
C.12: $O_3 + C_{тр} = O + CO_2$
 $\lg K = 74,35 \dots 61,08$
C.10: $O_3 + C_{тр} = O_2 + CO$

Цикл: CO_x-1

Цикл: CO_x-2

$\lg K = 66,46 \dots 53,34$
Cl.09: $O + ClO_2 = O_2 + ClO$
 $\lg K = 59,14 \dots 47,04$
Cl.10: $O + ClO = O_2 + Cl$
 $\lg K = 57,73 \dots 44,71$
Cl.04: $O + ClO = ClO_2$
 $\lg K = 51,75 \dots 41,36$
N.10: $NO + O_3 = NO_2 + O_2$
 $\lg K = 51,13 \dots 40,98$
N.38: $NO_2 + O = NO + O_2$
 $\lg K = 45,05 \dots 36,28$
H.02: $O_3 + OH = O_2 + HO_2$
 $\lg K = 43,74 \dots 35,30$
Cl.01: $O_3 + Cl = O_2 + ClO$
 $\lg K = 41,59 \dots 33,61$
N.01: $N_2O + O = 2NO$

Цикл: ClO_x-3

Цикл: NO_x-2

Цикл: NO_x-3

Цикл: NO_x-2

Цикл: ClO_x-2

Цикл: NO_x-1

$\lg K = 36,77 \dots 28,01$
N.30: $N_2 + O = N_2O$
 $\lg K = 36,51 \dots 30,36$
H.03: $O_3 + HO_2 = 2O_2 + OH$
 $\lg K = 32,03 \dots 24,19$
Cl.05: $ClO + Cl = Cl_2O$
 $\lg K = 28,52 \dots 21,26$
C.24: $O + CO = O_2 + C_{тр}$
 $\lg K = 7,21 \dots 5,56$
C.06: $CO + O_3 = 2O_2 + C_{тр}$
 $\lg K = -7,26 \dots -5,58$
C.23: $O + CO_2 = CO + O_2$
 $\lg K = -13,79 \dots -11,36$
H.01: $O + H_2O = 2OH$
 $\lg K = -22,72 \dots -18,04$
Cl.08: $O_3 + Cl = O + ClO_2$

Цикл: NO_x-3

Цикл: CO_x-3

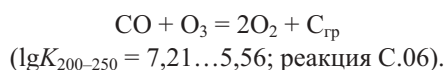
Цикл: CO_x-4

Цикл: NO_x-1

Рис. 1. Термодинамический анализ реакций разрушения озона (подчеркиванием выделен номер реакции)

пах озон O_3 легко может быть разрушен тем же монооксидом CO с образованием O_2 и CO_2 ($\lg K_{200-250} = 110,13 \dots 87,93$; реакция C.04).

Кроме того, следует указать, что оксид углерода CO при взаимодействии с озоном O_3 способен разрушать последний с образованием молекулярного кислорода и графита $C_{тр}(!)$ по реакции

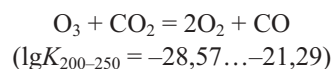


Далее образовавшийся $C_{тр}$ может вновь вовлекаться в процессы уничтожения озона.

Энергия Гиббса всех этих реакций меньше 0. Значения $\lg K$ этих реакций достаточно велики (см. рис. 1), и они могут идти при пониженных темпера-

турах, которые имеют место в атмосфере на высоте 20–50 км.

Расчеты также показали, что непосредственное взаимодействие CO_2 с озоном по реакции



маловероятно и термодинамически запрещено во всем диапазоне до 700 К. Величины $\lg K$ этой реакции имеют отрицательные значения до 900 К.

Теперь возникает вопрос об источниках и путях попадания частиц твердого углерода и других C-содержащих молекул в стратосферу. Вспомним о мощных лесных и степных пожарах, которые часто бушуют в Австралии. Так, 16 февраля 1983 г. в Австралии

имел место грандиозный пожар Пепельной среды. Тогда в течение 12 ч было зафиксировано более 180 лесных пожаров в двух юго-восточных австралийских штатах — Виктории и Южной Австралии. Пожары были разнесены по большой территории двух штатов благодаря сильному ветру, скорость которого достигала 110 км/ч. Годы сильнейшей засухи, предшествующей событиям этого дня, а также экстремальные погодные условия (температура выше 43 °С) способствовали распространению огня на огромную территорию (ареал пожаров 2080 км² в Южной Австралии и 2100 км² в Виктории) с большой скоростью [9]. При этом огромное количество углеродистых материалов восходящими потоками было вынесено в атмосферу, что способствовало уничтожению озона. Позднее указанные углеродистые материалы под действием кориолисовых сил могли сместиться от Австралии в сторону Южного полюса, что привело к увеличению озоновой дыры над Антарктидой. Это предположение подтверждается сопоставлением рис. 2,а [10] и 2,б [11].

Попробуем провести простые материальные расчеты на базе определения содержания в воздухе углеродистых веществ, образующихся на пожарах, понимая их определенную приблизительность, поскольку здесь нами сознательно опущены вопросы физики и химии атмосферы, в том числе процессы вертикального массопереноса, конвекции и турбулентности, витания, рассеяния и седиментации частиц, неравномерности их распределения под действием восходящих потоков, влияния разного рода метеорологических факторов, полярных вихрей, химически активных стратосферных облаков и пр. Эти вопросы важны и требуют отдельного рассмотрения и, очевидно, дополнительных специальных исследований и обсуждений.

К сожалению, нам не удалось в доступной литературе обнаружить данные по концентрациям С-содержащих материалов в атмосфере южно-австралийских штатов на тот период. В связи с этим из-за отсутствия необходимых сведений используем для расчетов реакций уничтожения озона экспериментальные данные по аэрозольному и газовому загрязнению задымленной атмосферы Московского региона (Россия) летом 2010 г. Здесь по данным мониторинга августа 2010 г. массовая концентрация частиц аэрозоля с размерами менее 10 мкм достигала 1,7 мг/м³, субмикронного аэрозоля — 2,0 мг/м³, а концентрация СО в задымленной атмосфере — 22 мг/м³ [12].

Концентрация озона О₃ в атмосфере составляет $3,3 \cdot 10^{-6} \%$, а масса атмосферы — $(5,1 \div 5,3) \cdot 10^{15}$ т [13]. Принимаем массу атмосферного воздуха $5,2 \cdot 10^{15}$ т.

Принимаем во внимание лишь те продукты сгорания, которые сформировались на высоте до 1 км,

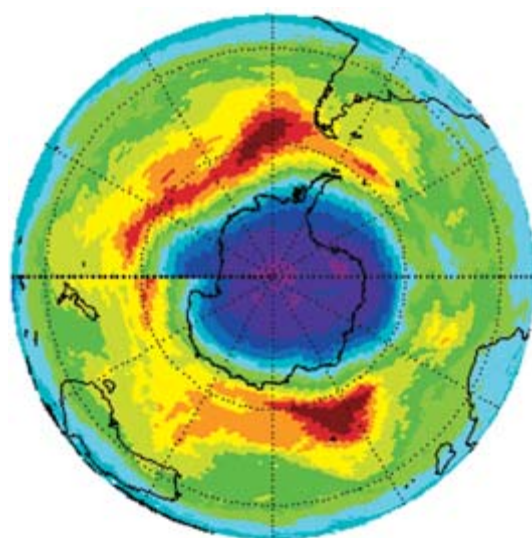
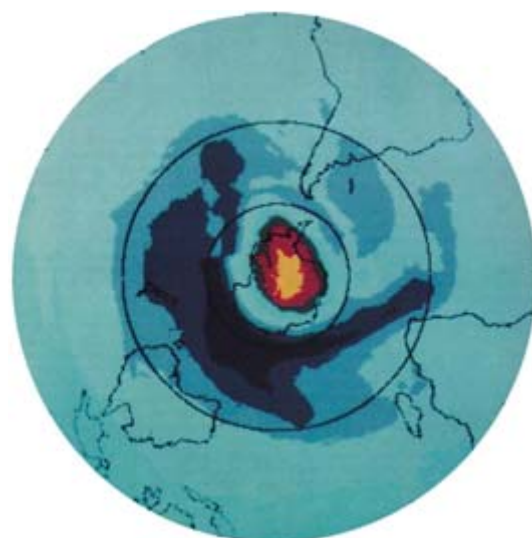


Рис. 2. Состояние озоновой дыры в Южном полушарии на 1 октября (а) и 17 октября (б) 1983 г.

что вполне допустимо (рис. 3), и условно предполагаем постоянство их содержания в диапазоне до этой высоты с последующим выносом до озонового слоя.



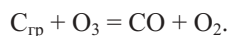
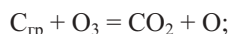
Рис. 3. Степной пожар (bushfire) в Австралии (фото 18 октября 1983 г.) [15]

Время существования таких легких аэрозольных частиц в стратосфере может составлять 1–3 года [14].

Общая площадь пожаров в Австралии 16 февраля 1983 г. достигла 4,18 тыс. км² [9]. Концентрация субмикронного аэрозоля составила 2,0 мг/м³ [12], или 2 т/км³. Объем приземного воздуха (на высоте до 1 км) равен 4,18 тыс. км³. Значит, в нем содержится $2 \times 4,18 \cdot 10^3 = 8,36 \cdot 10^3$ т сажевого субмикронного аэрозоля.

В атмосферу поступают также частицы аэрозоля размерами менее 10 мкм. Их массовая концентрация достигает 1,5–1,7 мг/м³ [12]. Принимаем среднее значение 1,6 мг/м³, или 1,6 т/км³. Масса такого аэрозоля для данного ареала пожара составляет $1,6 \times 4,18 \cdot 10^3 = 6688$ т сажевого аэрозоля. Таким образом, общая масса С-аэрозоля равна $8360 + 6688 = 15048$ т.

Допустим, что идут реакции уничтожения озона твердым углеродом:



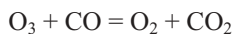
Простые расчеты показывают, что вышеуказанный аэрозоль (12 г С) может уничтожить озон массой 48 г (O₃). Тогда:

$$12 \text{ г (С)} \quad \text{—} \quad 48 \text{ г (O}_3\text{)},$$

$$15048 \text{ т (С)} \quad \text{—} \quad X.$$

$$\text{Отсюда } X = 60192 \text{ т O}_3.$$

Кроме твердого сажевого аэрозоля, при пожаре образуется также СО, концентрация которого может достигать 22 мг/м³ [12], или в пересчете на чистый углерод 9,43 т/км³, что дает массу 39411,43 т газового С. Как показал термодинамический анализ, оксид углерода СО способен легко уничтожать озон по реакции



$$(\lg K_{200-250} = 110,13 \dots 87,93; \text{ реакция С.04}).$$

Расчеты количества озона, уничтоженного по данной реакции, дают соотношение:

$$12 \text{ г (С)} \quad \text{—} \quad 48 \text{ г (O}_3\text{)},$$

$$39411,43 \text{ т (С)} \quad \text{—} \quad X.$$

$$\text{Отсюда } X = 157645,71 \text{ т O}_3.$$

Общая масса озона, уничтожаемая таким количеством углеродистых продуктов, составляет: $60192 + 157645,71 = 217837,71$ т O₃.

Всего в атмосфере содержится $171,6 \cdot 10^6$ т озона ($3,3 \cdot 10^{-8} \times 5,2 \cdot 10^{15}$). Найдем среднее количество O₃ (Y), которое находится в воздухе над территорией горевших штатов Южная Австралия и Виктория (ареал пожара $4,18 \cdot 10^3$ км², площадь поверхности Земли — $510,2 \cdot 10^6$ км²):

$$510,2 \cdot 10^6 \text{ км}^2 \quad \text{—} \quad 171,6 \cdot 10^6 \text{ т O}_3,$$

$$4,18 \cdot 10^3 \text{ км}^2 \quad \text{—} \quad Y.$$

$$\text{Отсюда } Y = 1405,8957 \text{ т озона.}$$

Таким образом, углеродистые продукты сгорания (С-аэрозоль и СО) 16 февраля 1983 г., вынесенные в стратосферу восходящими потоками, могут уничтожить в 154,95 раз ($217837,71:1405,8957$) больше озона по сравнению с тем, который находится над площадью пожаров. Иными словами, даже если только 1 % продуктов сгорания достигнет высоты озонового слоя и прореагирует с O₃, он легко сможет уничтожить весь озон в данном атмосферном ареале.

Однако площадь озоновой дыры на 17 октября 1983 г. составляла 12,24 млн. км² [11]. Найдем количество O₃ (Z), которое могло бы быть в первичном озоновом пространстве такой площади, если вся масса озона равна $171,6 \cdot 10^6$ т:

$$510,2 \cdot 10^6 \text{ км}^2 \quad \text{—} \quad 171,6 \cdot 10^6 \text{ т O}_3,$$

$$12,24 \text{ млн. км}^2 \quad \text{—} \quad Z.$$

$$\text{Отсюда } Z = 4116785,5 \text{ т O}_3.$$

Чтобы уничтожить такое количество озона, необходимо:

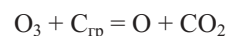
$$12 \text{ г (С)} \quad \text{—} \quad 48 \text{ г O}_3,$$

$$X \quad \text{—} \quad 4116785,5 \text{ т O}_3.$$

$$\text{Отсюда } X = 1,029 \text{ млн. т углеродистого материала.}$$

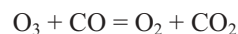
Общая масса углеродистого материала, вынесенного в атмосферу во время пожара, составляет $15048 + 39411,43 = 54459,43$ т С, т. е. почти в 19 раз ($1029000:54459,43 = 18,89$) меньше необходимой. Реально озон в озоновой дыре не уничтожен полностью. Имеет место снижение его концентрации на 30–50 %, но и тогда недостаток углеродистого материала достаточно заметен. В результате данного пожара в атмосферу над южно-австралийскими штатами попали примерно 10–15 % от необходимого количества С-аэрозолей и СО как продуктов сгорания. (Обратим внимание, однако, на то, что при данных расчетах мы не учитывали существования озоновой дыры в Южном полушарии до рассматриваемого пожара 16 февраля 1983 г., правда меньших размеров [11].)

Термодинамический анализ показал, что весьма вероятны реакции уничтожения озона твердым углеродом с одновременным образованием атомарного кислорода (радикала!):



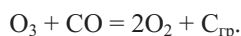
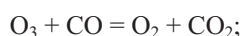
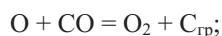
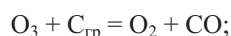
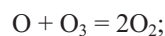
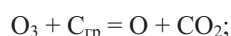
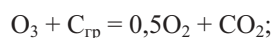
$$(\lg K_{200-250} = 81,61 \dots 66,66; \text{ реакция С.12})$$

и монооксидом углерода СО:



$$(\lg K_{200-250} = 110,13 \dots 87,93; \text{ реакция С.04})$$

Следовательно, исходя из дефицита С, логично допустить существование радикально-цепного циклического механизма уничтожения молекул O₃. Можно предложить, например, следующую схему (цикл) уничтожения озона продуктами углеродистого происхождения:



Иными словами, поступление продуктов неполного сгорания (С-содержащих частиц) углеродистых материалов в атмосферу может инициировать новый цикл уничтожения озона — углеродный. Однако маловероятно, что весь углеродистый материал без потерь достигнет озонового слоя, не рассеявшись в пространстве. Поэтому можно предположить, что в данном случае действует именно радикально-цепной циклический механизм уничтожения O_3 , и этот процесс повторяется многократно.

Отметим также, что исходные данные для расчетов взяты для пожаров средней полосы России, где температуры заметно ниже, а ветры — слабее, чем в Австралии. Поэтому можно без большой ошибки предположить, что количество сажевых материалов и других продуктов горения, унесенных в верхние слои атмосферы из зоны пожаров в штатах Виктория и Южная Австралия, намного больше, чем из задымленной атмосферы Московского региона летом 2010 г.

Обратим дополнительное внимание на факт, что огненным штормам февраля 1983 г. в Австралии предшествовали большие пожары в ноябре–декабре 1982 г. [9]. Кроме того, учтем, что размеры площади озоновых дыр в Южном полушарии стали резко возрастать именно с 1982 г. [11] (см. таблицу).

Отсюда можно сделать вывод, что одной из возможных причин образования озоновой дыры в атмосфере Южного полушария являются сильные лесные пожары, которые регулярно происходят на Австралийском континенте и в близлежащих регионах. В пользу подобного предположения свидетельствует и факт самого крупного и длительного природного пожара в мире, происшедшего в Индонезии в 1982 г. Он охватил восточную часть индонезийского острова Калимантан (Борнео) и продолжался 10 месяцев — с сентября 1982 г. по июль 1983 г. Выгорело около 8 тыс. км² леса, в целом от огня пострадало около 36 тыс. км² территории острова. Причиной пожара послужили длительная засуха и применяемые индонезийцами методы подготовки площадей к земледелию — поджоги леса. Длительное горение привело к масштабному задымлению атмосферы [16]. С этим пожаром можно связать резкое увеличение площади озоновой дыры (в 3,4 раза —

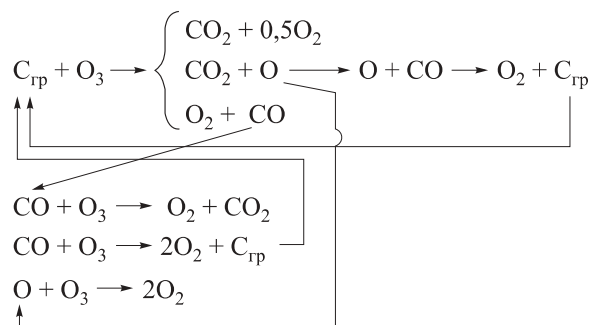
с 3,15 до 10,8 млн. км²) в 1982 г. по сравнению с предыдущим годом (см. таблицу).

Не исключено, что озоновая дыра в Северном полушарии также обязана своим происхождением пожарам. Известны, например, значительные по площади (сотни тысяч и даже миллионы гектаров) и продолжительности лесные пожары в России (Сибирь и Дальний Восток), Франции, Греции, Испании, Португалии и других странах Северного полушария (например, в США). О масштабах и влиянии на окружающую среду (в том числе озоновый слой) такого явления, как пожары, можно судить по количеству зарегистрированных пожаров — порядка 7–8 млн. ежегодно [17].

Такой углеродный цикл уничтожения озона может зародиться вследствие не только пожаров, но и вулканической деятельности, в результате которой на большую высоту могут выбрасываться вулканические и фумарольные газы и раскаленные частицы различной природы. Нельзя исключать и другие факторы, например сжигание попутных газов нефтяных и газовых месторождений, масштабы которого огромны.

Анализируя данные термодинамических и материальных расчетов, логично допустить существование радикально-цепного механизма уничтожения молекул O_3 . При этом расчет константы равновесия $\lg K$ показал (см. рис. 1), что реакции уничтожения озона с одновременным образованием атомарного кислорода, а также сажевых твердых частиц, которые в последующем могут участвовать в продолжении O_3 -разрушающей цепи, весьма вероятны даже в условиях низких температур.

На основании проведенных расчетов можно предположить следующий механизм (цикл) уничтожения озона O_3 продуктами неполного сгорания, включающий сопряженные реакции:



Образовавшиеся в результате реакций радикалы и твердые аэрозоли углерода далее вновь возвращаются в процессы уничтожения озона. Из схемы можно видеть причину ускоренного уничтожения O_3 при пожарах: образующийся атомарный кислород, как и твердые сажевые частицы, и CO, синергически влияют на процессы разрушения озона.

Годовая динамика изменения площади озоновой дыры [11]

Год	1980	1981	1982	1983	1984
Ареал озоновой дыры, млн. км ²	3,27	3,15	10,8	12,24	14,65

Вышесказанное не означает, что Сl-содержащие и другие газы (фреоны и т. п.) не оказывают негативного влияния на атмосферный озон. Речь идет скорее о более внимательном отношении к окружающей среде и процессам, которые в ней протекают, о профилактике и безопасности человеческой деятельности.

Анализ реакций уничтожения озона позволяет дать новое возможное объяснение механизма образования обширной озоновой дыры над Южным полушарием. Очевидно, необходимо провести более глубокие исследования химического состава атмо-

сферы (стратосферы), изменения распределения вещества, в первую очередь над критическими регионами, в том числе с использованием современной стратосферной и космической техники. Дальнейшие работы по изучению динамики содержания в атмосфере озона, аэрозолей, СО, СО₂ и других продуктов сгорания, особенно над регионами обширных пожаров (а также вулканической и тектонической активности), помогут уточнить механизм формирования озоновой дыры, улучшить предсказание поведения озонового слоя и, возможно, подсказать пути решения этой глобальной проблемы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резчиков Е. А., Заломнова О. Н. Экология : учебное пособие. — М. : МГИУ, 2012. — 210 с.
2. Chapman S. A theory of upper atmospheric ozone // Mem. R. Meteorol. Soc. — 1930. — No. 3. — P. 103–125. Цит. по Rowland F. S. Stratospheric ozone depletion // Phil. Trans. R. Soc., B29. — May 2006. — Vol. 361, No. 1469. — P. 769–790.
3. Ozone layer. URL : http://en.wikipedia.org/wiki/Ozone_layer (дата обращения: 11.08.2014 г.).
4. Карпетянц М. Х. Химическая термодинамика. — М. : Химия, 1975. — 584 с.
5. Куреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. — М. : Химия, 1975. — 536 с.
6. Standard Thermodynamic Properties of Chemical Substances 2000. URL : http://www.update.uu.se/~jolkkonen/pdf/CRC_TD.pdf (дата обращения: 18.08.2014 г.).
7. Physical reference book. URL : <http://www.dpva.info/Guide/GuidePhysics/GuidePhysicsHeatAndTemperature/GuidePhysicsHeatAndTemperatureTemperature/AirHeight> (дата обращения: 18.08.2014 г.).
8. Oshchapovsky V. V., Kovalyshin V. V., Kuskovets S. L. et al. Influence of fire on the ozone layer of atmosphere // Proceedings of 6th International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe (September 1–4, 2003, Prague). — Prague, 2003, Abstract No. 237. — P. 147.
9. Ash Wednesday Bushfires. URL : http://en.wikipedia.org/wiki/Ash_Wednesday_bushfires (дата обращения: 18.08.2014 г.).
10. Images of ozone hole. URL : <http://www.google.com.ua/search?q=ozone+hole+photo&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ei=p8j4UbH4Her34QSMmoCYDA&ved=0CCsQsAQ&biw=1080&bih=607> (дата обращения: 18.08.2014 г.).
11. Ozone Hole History. URL : <http://www.theozonehole.com/ozoneholehistory.htm> (дата обращения: 18.08.2014 г.).
12. Горчаков Г. И., Семутникова Е. Г. и др. Аэрозольное и газовое загрязнение задымленной атмосферы Московского региона летом 2010 г. : тезисы докладов. — Томск : Ин-т оптики атмосферы СО РАН, 2010. — С. 69–70.
13. Химическая энциклопедия. — М. : Советская энциклопедия, 1988. — Т. 1. — С. 625.
14. Плахов А. М., Федорчук Ю. М. Химия окружающей среды : учеб. пособие. — Томск : Изд. ТПУ, 2002. — 128 с. URL : <http://rudocs.exdat.com/docs/index-393445.html?page=9> (дата обращения: 18.08.2014 г.).
15. Bushfire in Australia 1983. URL : <https://www.google.com.ua/search?q=bushfire+in+Australia+1983+photos&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ei=Ys3xU7lkyNrhBLLeLgZgB&ved=0CCkQsAQ&biw=1024&bih=619> (дата обращения: 18.08.2014 г.).

16. Грандиозные лесные пожары. URL : http://ria.ru/hs_spravka/20100805/262009927.html#ixzz2FsPUNJdT (дата обращения: 18.08.2014 г.).
17. Брушлинский Н. Н., Вагнер П., Соколов С. В. Проблема пожаров в мире в начале XXI века // Пожаровзрывобезопасность. — 2003. — Т. 12, № 1. — С. 7–14.

Материал поступил в редакцию 18 августа 2014 г.

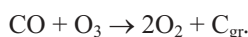
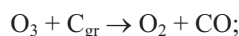
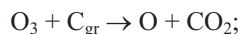
English

COMBUSTION PRODUCTS FROM FIRES AS A CAUSE OF FORMATION OF OZONE HOLE IN THE ATMOSPHERE

OSHCHAPOVSKIY V. V., Candidate of Chemistry Sciences, Docent,
Associated Professor of Department of Burning Processes and General Chemistry,
Lvov State University of Safety of Vital Activity (Kleparovskaya St., 35, Lvov, 79007,
Ukraine; e-mail address: oshchapovsky@yahoo.com)

ABSTRACT

A thermodynamic analysis of the reactions of ozone depletion in the atmosphere in the temperature range 100–700 K was performed. The equilibrium constants of a large number of possible reactions was calculated. The Chapman's mechanism of ozone depletion was analyzed. A low probability of nitrogen and hydrogen cycles of O₃ depletion was established. It is suggested on radical-chain mechanism of destruction of O₃ molecules by combustion products with the simultaneous formation of atomic oxygen O, and sooty particles. On the base of experimental data of aerosol formation of sooty particles of different diameters and other products of combustion during fires in the Moscow region in the summer of 2010 were made the calculations of formation of the ozone hole in the atmosphere. It is suggested that a possible reason of the formation and growth of the ozone hole in the Southern Hemisphere could be enormous fires, including in February, 1983 that covered large areas of the southern states of Australia. A new variant of the mechanism of the process — the carbon cycle of ozone destruction was proposed:



It was suggested that the ozone hole in the Northern Hemisphere could be caused by fires (including multiple processes of hydrocarbons combustion) in the eastern regions of Russia, as well as in Europe and the Northern America.

Keywords: ozone layer; thermodynamic analysis; formation of ozone hole.

REFERENCES

1. Rezchikov E. A., Zalomnova O. N. *Ekologiya. Uchebnoye posobiye* [Ecology. Textbook]. Moscow, Moscow State Industrial University Publ., 2012. 210 p.
2. Chapman S. A theory of upper atmospheric ozone. *Mem. R. Meteorol. Soc.*, 1930, no. 3, pp. 103–125. Cit. by Rowland F. S. Stratospheric ozone depletion. *Phil. Trans. R. Soc.*, B29, May 2006, vol. 361, no. 1469, pp. 769–790.
3. Ozone layer. Available at: http://en.wikipedia.org/wiki/Ozone_layer (Accessed 11 August 2014).
4. Karapetyants M. Kh. *Khimicheskaya termodinamika* [Chemical thermodynamics]. Moscow, Khimiya Publ., 1975. 584 p.
5. Kireev V. A. *Metody prakticheskikh raschetov v termodinamike khimicheskikh reaktsiy* [Methods of practical calculations in the thermodynamics of chemical reactions]. Moscow, Khimiya Publ., 1975. 536 p.

6. Standard Thermodynamic Properties of Chemical Substances 2000. Available at: http://www.update.uu.se/~jolkkonen/pdf/CRC_TD.pdf (Accessed 18 August 2014).
7. Physical reference book. Available at: <http://www.dpva.info/Guide/GuidePhysics/GuidePhysics-HeatAndTemperature/GuidePhysicsHeatAndTemperatureTemperature/TemperatureAirHeight> (Accessed 18 August 2014).
8. Oshchapovsky V. V., Kovalyshin V. V., Kuskovets S. L., et al. Influence of fire on the ozone layer of atmosphere. *Proceedings of 6th International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe (September 1–4, 2003, Prague)*. Prague, 2003, Abstract No. 237, p. 147.
9. Ash Wednesday bushfires. Available at: http://en.wikipedia.org/wiki/Ash_Wednesday_bushfires (Accessed 18 August 2014).
10. Images of ozone hole. Available at: <http://www.google.com.ua/search?q=ozone+hole+photo&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ei=p8j4UbH4Her34QSMmoCYDA&ved=0CCsQsAQ&biw=1080&bih=607> (Accessed 18 August 2014).
11. Ozone Hole History. Available at: <http://www.theozonehole.com/ozoneholehistory.htm> (Accessed 18 August 2014).
12. Gorchakov G. I., Semutnikova E. G., et al. *Aerozolnoye i gazovoye zagryazneniye zadymlennoy atmosfery Moskovskogo regiona letom 2010 g.: tezisy dokladov* [Aerosol and gas contamination of the smoky atmosphere of the Moscow region in summer 2010. Abstracts]. Tomsk, Institute of Atmospheric Optics of SO RAN Publ., 2010, p. 69–70.
13. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical encyclopedia]. Moscow, Sovetskaya Entsiklopediya Publ., 1988, vol. 1, p. 625.
14. Plakhov A. M., Fedorchuk Yu. M. *Khimiya okruzhayushchey sredy. Uchebnoye posobiye* [Environmental Chemistry. Textbook]. Tomsk, TPU Publ., 2002. 128 p. Available at: <http://rudocs.exdat.com/docs/index-393445.html?page=9> (Accessed 18 August 2014).
15. Bushfire in Australia 1983. Available at: <https://www.google.com.ua/search?q=bushfire+in+Australia+1983+photos&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ei=Ys3xU7lkyNrhBLLeLgZgB&ved=0CCkQsAQ&biw=1024&bih=619> (Accessed 18 August 2014).
16. Bushfire in Australia 1983. Available at: http://ria.ru/hs_spravka/20100805/262009927.html#ixzz2FsPUNJdT (Accessed 18 August 2014).
17. Brushlinskiy N. N., Vagner P., Sokolov S. V. Problema pozharov v mire v nachale XXI veka [Problem of fires in the world in the beginning of XXI century]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2003, vol. 12, no. 1, pp. 7–14.

Д. А. КОРОЛЬЧЕНКО, канд. техн. наук, заведующий кафедрой комплексной безопасности в строительстве Московского государственного строительного университета (Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; e-mail: ICA_kbs@mgsu.ru)

А. Ф. ШАРОВАРНИКОВ, д-р техн. наук, профессор кафедры комплексной безопасности в строительстве Московского государственного строительного университета (Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; e-mail: ICA_kbs@mgsu.ru)

УДК 614.84.664

УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ МЕХАНИЗМОВ ТУШЕНИЯ ПЛАМЕНИ РАЗЛИЧНЫМИ ОГНЕТУШАЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Показан двойственный универсальный механизм тушения пламени различными огнетушащими веществами. Определено, что оптимальная интенсивность подачи огнетушащего состава при тушении пламени определяется анализом экспериментальной зависимости времени тушения и удельного расхода вещества на единицу площади от интенсивности его подачи. Выявлено, что зависимость удельного расхода от интенсивности подачи огнетушащего вещества имеет экстремальный характер с четко выраженным минимумом. Установлено, что этот эффект связан с возникновением сопутствующего процесса, который сопровождает основной, и зависит от количества огнетушащего вещества или от интенсивности его подачи в зону горения. Показано, что сопутствующий эффект препятствует огнетушащему действию основного процесса, поскольку проявляется в эжектировании кислорода воздуха в зону горения.

Ключевые слова: универсальный механизм тушения пламени; сопутствующий эффект; интенсивность подачи огнетушащего вещества.

В работах [1, 2] обнаружена экстремальная зависимость удельного расхода огнетушащего вещества (ОТВ) Q , используемого при тушении пламени, от интенсивности его подачи J . Высказано также предположение, что такой вид связи между удельным расходом и интенсивностью подачи, возможно, имеет место при тушении пламени различными ОТВ. Графическая иллюстрация экстремальной зависимости удельного расхода от интенсивности подачи ОТВ приведена в работах [2–5]. Анализ литературы подтвердил существование этой закономерности при тушении пламени древесины и резинотехнических материалов, а также нефтепродуктов пеной, причем эта закономерность сохраняется для пен, которые подаются в основание резервуара и на поверхность горящей жидкости [6, 7].

Авторами сделана попытка ответить на вопросы: что общего в механизме тушащего действия различных огнетушащих веществ, включая распыленную воду, фреоны, порошки, аэрозоли и пены, в различных случаях их применения; по какой причине возникает экстремальная зависимость между удельным расходом и интенсивностью подачи вещества? Важность этих вопросов связана с возможностью путем математических преобразований представлений о модели процесса тушения пожара конкретными веществами выявить оптимальную интенсивность подачи и минимальный удельный расход ОТВ.

Огнетушащую эффективность (способность) средств и способов тушения оценивают по минимальному удельному расходу ОТВ G . Чем меньше величина G , тем эффективнее средство и способ пожаротушения. Обычно минимальный удельный расход $Q_{\min}$ для каждого средства и способа достигается при оптимальных условиях, которые определяются по зависимости времени тушения от интенсивности подачи ОТВ (например, пены).

Оптимальная интенсивность подачи огнетушащего состава при тушении пламени определяется анализом экспериментальной зависимости времени тушения и удельного расхода вещества на единицу площади тушения от интенсивности его подачи. Зависимость удельного расхода от интенсивности подачи огнетушащего вещества имеет экстремальный характер с четко выраженным минимумом.

Экспериментально установлено, что по мере повышения интенсивности подачи распыленной воды или высококипящих фреонов время тушения сильно сокращается [5, 8, 9], но после достижения некоторой величины интенсивности оно перестает уменьшаться и остается практически постоянным. Систематически проводившиеся экспериментальные исследования зависимости времени тушения от интенсивности подачи огнетушащего вещества подтвердили наличие экстремальной зависимости удельного расхода вещества от интенсивности его

подачи для всех испытанных ОТВ. Этот эффект связан с возникновением сопутствующего процесса, который сопровождается основным, и зависит от количества огнетушащего вещества или от интенсивности его подачи в зону горения. Сопутствующий эффект возникает только при реализации основного процесса, который определяется количеством вещества, подаваемого на тушение пламени в единицу времени. Сопутствующий эффект препятствует огнетушащему действию основного процесса, обусловленного превращениями огнетушащего вещества, подаваемого в зону горения, и ведет к его необоснованным потерям.

При тушении пламени распыленной водой, порошками, фреонами или аэрозолями сопутствующий эффект нагнетает, т. е. эжектирует, в зону горения дополнительное количество кислорода воздуха. В результате пламя начинает хаотично разгораться, из-за чего процесс тушения затрудняется и, как следствие, площадь зоны горения увеличивается. В этих условиях для обеспечения тушащей концентрации необходимо введение дополнительного количества огнетушащего вещества. Для иллюстрации этого эффекта на рис. 1 представлены фрагменты процесса воздействия распыленной струи воды на пламя нефтепродукта.

В связи с направленностью основного и сопутствующего факторов в противоположные стороны возникает ситуация, при которой потери ОТВ становятся минимальными. В этом случае удельный расход огнетушащего состава также будет минимальным. По этому признаку соответствующая минимальному удельному расходу интенсивность подачи ОТВ принимается оптимальной.

Как и в случае применения распыленной воды, сопутствующее действие при тушении горючих жидкостей пеной, например, в резервуарах проявляется в увеличении толщины тушащего слоя выше оптимального, а в системе подачи пены в основание резервуара — в возбуждении встречного движения поверхностного слоя горючего к пене и повышении уровня жидкости в месте ее выхода.

Наиболее наглядно эффект эжекции струей распыленной воды проявился в ходе разработки генератора пены высокой кратности. Так, при расходе водного раствора через распылитель генератора 1 л/с получена пена кратностью 700, т. е. объем эжектируемого (вовлекаемого) воздуха составил 700 л на 1 л распыленного раствора.

Эффект увлечения воздуха распыленной струей жидкости представляет собой явление, сопутствующее основному действию огнетушащего вещества — сьему тепла из зоны горения. По существу, одновременно протекают два процесса: первый — сьем тепла, собственно тушение, а второй — повышение температуры в зоне горения и увеличение площади зоны тушения. Чем выше расход огнетушащего вещества, тем больше значимость второго фактора. Оптимальный режим тушения, при котором удельный расход вещества на тушение пламени минимален, определяется соотношением вклада эжекции воздуха и расхода тушащего вещества.

Тушение пламени газовыми, порошковыми, аэрозольными составами и распыленной водой целиком базируется на этой теории. Хотя решение задачи снижения температуры пламени и уменьшения скорости тепловыделения в зоне горения достигается разными способами в зависимости от физических свойств огнетушащего состава, используемого для тушения пожара, во всех случаях возникает сопутствующий эффект, осложняющий процесс тушения пламени.

Наглядно возникновение сопутствующего фактора — увлечения в зону горения дополнительного объема кислорода воздуха — можно проследить на процессе тушения пламени газами и дисперсными системами, такими как распыленная вода, жидкие хладоны, порошки и аэрозоли.

При тушении пламени пеной в зависимости от способа подачи на горящую поверхность сопутствующий фактор проявляется, например, при подслоной подаче пены в увлечении к поверхности массы горючего, что вызывает локальное повышение уровня горячей жидкости и возбуждение дви-

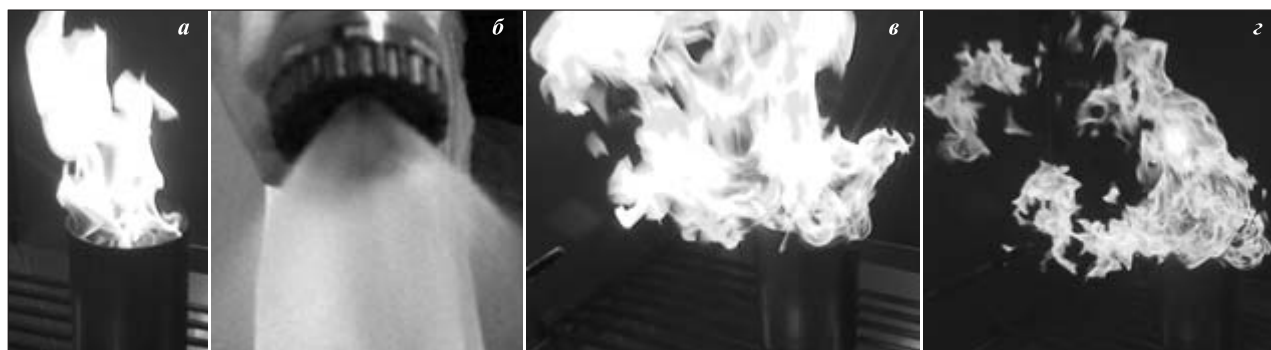


Рис. 1. Фрагменты процесса тушения пламени нефтепродукта распыленной водной струей: а — горение; б — формирование распыленной струи воды; в — подача воды в зону горения; г — тушение пламени

жения поверхностного слоя нефтепродукта на встречу растекающейся пене.

Признаком общности процесса тушения пламени огнетушащими веществами, при использовании которых возникает сопутствующий фактор, является наличие минимума на выявленной экспериментально зависимости удельного расхода от интенсивности подачи вещества. Эта зависимость получена на базе кривых, показывающих влияние интенсивности подачи ОТВ на время тушения пламени. На рис. 2–6 представлены результаты экспериментальных измерений процесса тушения пламени различными веществами, которые демонстрируют общий характер выявленного в экспериментах двойственного механизма процесса тушения пламени огнетушащими веществами [1].

На рис. 3–6 для каждого вида ОТВ приведены по две кривые, первая из которых, полученная экспериментально, показывает время тушения, а вторая — удельный расход вещества на тушение площади горящей поверхности. Характерным для всех диаграмм является наличие экстремальной зависимости удельного расхода от интенсивности подачи огнетушащего вещества. Наличие минимума на кривых $Q - J$ указывает на то, что для всех испытанных веществ существует оптимальная интенсивность, при которой процесс тушения проходит с минимальным расходом ОТВ, но, главное, что механизм огнетушащего действия основан на одной закономерности — двойственном механизме действия огнетушащих веществ.

Эффект влияния на процесс тушения, а именно расширение зоны горения, наглядно демонстрируется на примере применения распыленной воды (см. рис. 1,б): факел пламени в первый момент подачи ОТВ увеличивается за счет дополнительного притока кислорода воздуха. Если целевое действие распыленной воды будет успешным и тепло зоны

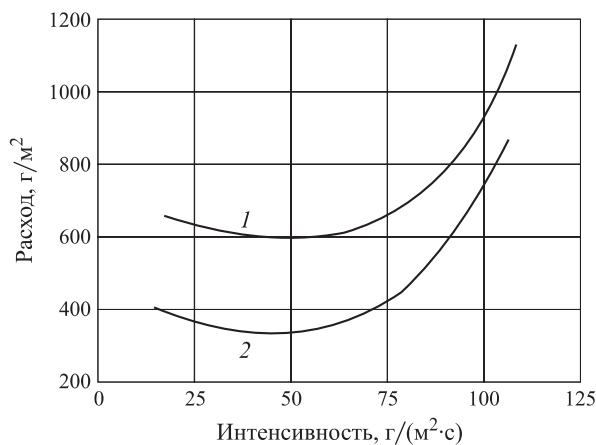


Рис. 2. Зависимость удельного расхода порошка солей NaHCO_3 (1) и KHCO_3 (2) от интенсивности его подачи при тушении пламени бензина

горения будет поглощено испаряющимися каплями воды, то горение прекратится.

Особого внимания требует поведение сжатых струй огнетушащих веществ, включая традиционные водные струи различной степени распыла, порошковые струи под давлением, струи аэрозольного происхождения, флегматизаторы — хладоны с низкой температурой кипения и, наконец, направ-

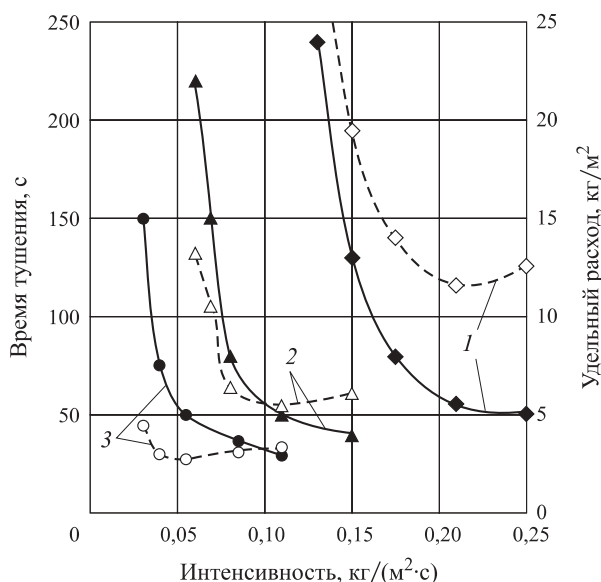


Рис. 3. Зависимость времени тушения пламени углеводородов (—) и удельного расхода (---) от интенсивности подачи распыленной воды с добавками ПАВ: 1 — вторичные алкилсульфаты натрия; 2 — ПОФ-9 (катионное перфторированное ПАВ); 3 — ПОФ-9М (катионное перфторированное ПАВ на базе оксида гексафторпропилена)

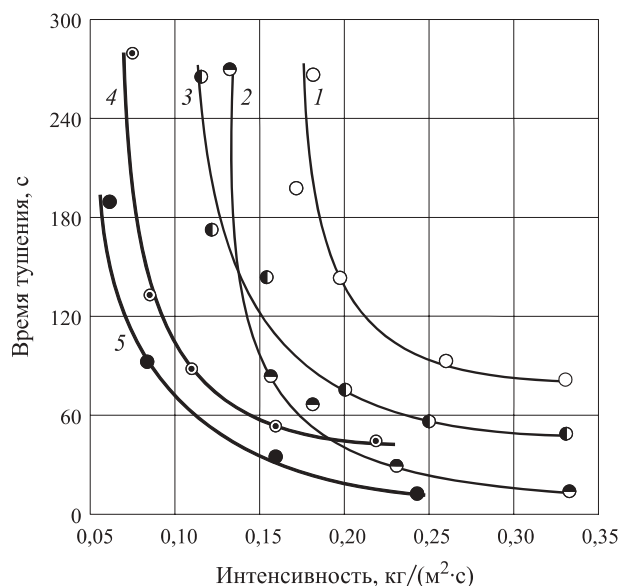


Рис. 4. Зависимость времени полного тушения штабеля резины от интенсивности подачи огнетушащих составов: 1 — вода; 2 — ПО-3А (1,5 %); 3 — ПОФ-7 (0,15 %); 4 — самовспенивающийся состав (6 %); 5 — самовспенивающийся состав (1,5 %)

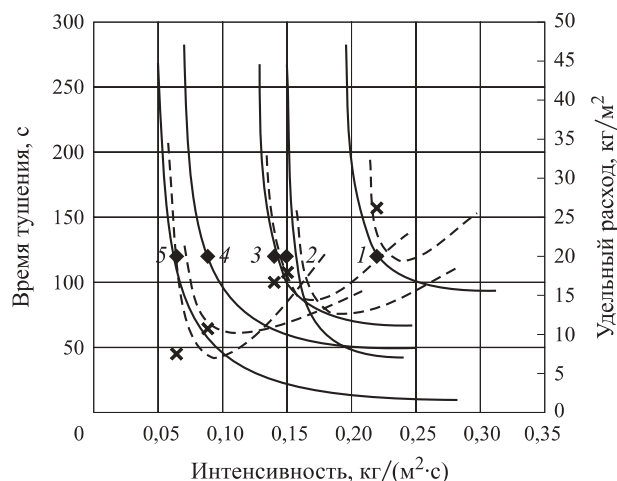


Рис. 5. Зависимость времени полного тушения штабеля резины (—) и удельного расхода огнетушащих составов (---) от интенсивности их подачи: 1 — вода; 2 — ПО-3А (1,5 %); 3 — ПОФ-7 (0,15 %); 4 — самовспенивающийся состав (6 %); 5 — самовспенивающийся состав (1,5 %)

ленные струи сжатого инертного газа и химически активных ингибиторов.

Итак, моментом, объединяющим перечисленные выше огнетушащие средства, является вовлечение больших масс воздуха, сопутствующее их применению. В зависимости от условий применения и конструкции подающих устройств количество вовлеченного воздуха может увеличиться от 50 до 800 раз относительно распыленной жидкости. Это явление может быть использовано целенаправленно, напри-

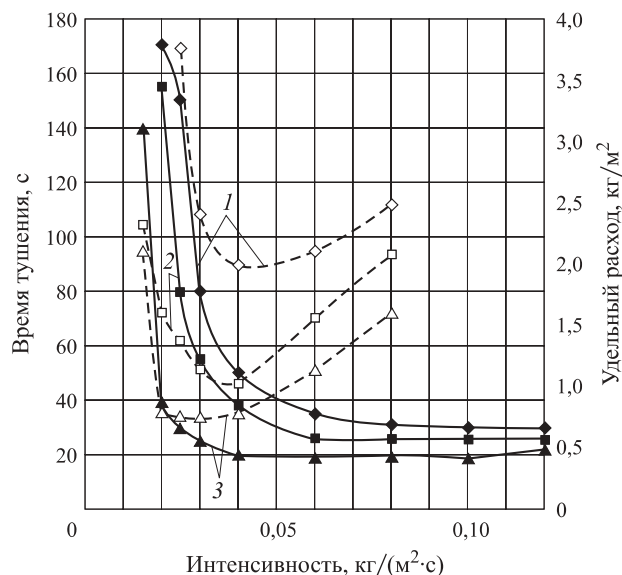


Рис. 6. Типичная зависимость времени тушения пламени гептана (—) и удельного расхода пены (---) из пенообразователей углеводородных (ПО-3АИ) (1) и фторсинтетических “Гидрал” (ФП-1) (2) и “Петрофильм” (ФП-2) (3)

мер для получения пены высокой кратности из распыленного раствора пенообразователя в генераторах пены и в устройствах для осаждения дыма. Однако это может привести к потере эффективности ОТВ при попадании вовлеченного кислорода воздуха вместе с флегматизаторами, порошками и аэрозольными струями огнетушащих компонентов в зону горения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шрайбер Г., Порст П. Огнетушащие средства. Химико-физические процессы при горении и тушении. — М.: Стройиздат, 1975. — 240 с.
2. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочник: в 2 ч. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Пожнаука, 2004. — Ч. I. — 713 с.
3. Корольченко А. Я., Навицкая В. Ю. Влияние инертных частиц на нижний концентрационный предел распространения пламени // Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в промышленности. — М.: ВНИИПО, 1987. — С. 17.
4. Sharovarnikov A. F., Korol'chenko D. A. Fighting fires of carbon dioxide in the closed buildings // Applied Mechanics and Materials. — 2014. — Vol. 475–476. — P. 1344–1350. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.475-476.1344.
5. Корольченко Д. А., Шароварников А. Ф. Тушение горючих жидкостей высококипящими хладагентами // Пожаровзрывобезопасность. — 2014. — Т. 23, № 5. — С. 67–71.
6. Шароварников С. А., Корольченко Д. А., Ляпин А. В. Тушение многокомпонентных смесевых топлив фторсинтетическими пенообразователями подслоинным способом // Пожаровзрывобезопасность. — 2014. — Т. 23, № 6. — С. 76–80.
7. Корольченко Д. А., Шароварников А. Ф. Основные параметры процесса тушения пламени нефтепродуктов пеной низкой кратности // Пожаровзрывобезопасность. — 2014. — Т. 23, № 7. — С. 65–73.
8. Шароварников А. Ф., Корольченко Д. А. Тушение горючих жидкостей распыленной водой // Пожаровзрывобезопасность. — 2013. — Т. 22, № 11. — С. 70–74.
9. Корольченко Д. А., Шароварников А. Ф. Тушение пламени огнетушащими порошками и аэрозольными составами // Пожаровзрывобезопасность. — 2014. — Т. 23, № 8. — С. 63–68.

Материал поступил в редакцию 10 сентября 2014 г.

UNIVERSALITY OF MECHANISMS OF FIRE SUPPRESSION BY VARIOUS EXTINGUISHING AGENTS

KOROL'CHENKO D. A., Candidate of Technical Sciences, Head of Department of Complex Safety in Construction, Moscow State University of Civil Engineering (Yaroslavskoye Shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; e-mail address: ICA_kbs@mgsu.ru)

SHAROVARNIKOV A. F., Doctor of Technical Sciences, Professor of Department of Complex Safety in Construction, Moscow State University of Civil Engineering (Yaroslavskoye Shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; e-mail address: ICA_kbs@mgsu.ru)

ABSTRACT

The dual universal mechanism of fire suppression by various fire extinguishing agents is shown. It is determined that optimum delivery rate of fire extinguishing agent is defined by analysis of experimental dependence of suppression time and specific consumption of substance per unit area on its delivery rate. It is revealed that dependence of specific consumption on delivery rate of extinguishing agent has an extreme character with clearly defined minimum. It is established that this effect is connected with occurrence of concomitant process, which accompanies the main, and depends on the quantity of fire extinguishing agent or on its delivery rate into a burning zone. It is shown that the concomitant effect prevents an extinguishing action of the main process as it is shown in ejection of oxygen into a burning zone.

Keywords: universal mechanism of fire suppression; concomitant effect; delivery rate of extinguishing agent.

REFERENCES

1. Schreiber G., Porst P. *Ognetushashchiye sredstva. Khimiko-fizicheskiye protsessy pri gorenii i tushenii* [Fire extinguishing agents. Chemical and physical processes while burning and suppression]. Moscow, Stroyizdat, 1975. 240 p.
2. Korol'chenko A. Ya., Korol'chenko D. A. *Pozharovzryvoopasnost veshchestv i materialov i sredstva ikh tusheniya: spravochnik*. 2-e izd. [Fire and explosion hazard of substances and materials and their means of fighting. Reference. 2nd ed.]. Moscow, Pozhnauka Publ., 2004. Part I, 713 p.
3. Korol'chenko A. Ya., Navtsenya V. Yu. Vliyaniye inertnykh chastits na nizhniy kontsentratsionnyy predel rasprostraneniya plameni [Influence of inert particles on the lower concentration limit of distribution of a flame]. *Pozharnaya opasnost veshchestv i materialov, primenyayemykh v promyshlennosti* [Fire hazard of substances and materials used in industry]. Moscow, All-Russian Research Institute for Fire Protection of Emercom of Russia, 1987, p. 17.
4. Sharovarnikov A. F., Korol'chenko D. A. Fighting fires of carbon dioxide in the closed buildings. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, vol. 475–476, pp. 1344–1350. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.475-476.1344.
5. Korol'chenko D. A., Sharovarnikov A. F. Tusheniye goryuchikh zhidkostey vysokokipyashchimi khladonami [Combustible liquids suppression with high-boiling halons]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 23, no. 5, pp. 67–71.
6. Sharovarnikov S. A., Korol'chenko D. A., Lyapin A. V. Tusheniye mnogokomponentnykh smesevykh topliv fatorsinteticheskimi penoobrazovatelyami podsloynym sposobom [Extinguishing of the multi-component composite fuels by aqueous film forming foam by sublayer way]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 23, no. 6, pp. 76–80.
7. Korol'chenko D. A., Sharovarnikov A. F. Osnovnyye parametry protsessa tusheniya plameni nefteproduktov penoy nizkoy kratnosti [Main parameters of extinguishing of the oil flame by low expansion foam]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 23, no. 7, pp. 65–73.
8. Sharovarnikov A. F., Korol'chenko D. A. Tusheniye goryuchikh zhidkostey raspylennoy vodoy [Extinguishing of combustible liquid by atomized water]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 22, no. 11, pp. 70–74.
9. Korol'chenko D. A., Sharovarnikov A. F. Tusheniye plameni ognetushashchimi poroshkami i aerolnymi sostavami [Extinguishing of a flame by dry chemical powders and aerosol compositions]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 23, no. 8, pp. 63–68.

**ВОПРОС:**

На рынке молниезащитных устройств большую популярность получили активные молниеотводы, которые считаются наиболее эффективными, так как позволяют существенно увеличить радиус зоны защиты объекта. Насколько данные утверждения производителей активных молниеотводов являются достоверными?

ОТВЕТ:

Эффективность молниеотвода зависит в основном от возможности как можно раньше возбуждать с его вершины восходящий разряд молнии (встречный лидер) и заставить его развиваться навстречу нисходящему разряду с максимально возможной скоростью. Чем выше будет находиться точка соединения встречного лидера с нисходящим разрядом молнии, тем больше будет зона защиты, так как согласно нормативным документам по молниезащите [1, 2] ее размеры напрямую зависят от высоты молниеотвода.

Большое влияние на формирование встречного лидера оказывает и температура воздуха вблизи вершины молниеотвода (головки канала встречного лидера). Считается, что рост встречного лидера можно обеспечить при температуре воздуха около 5000 К и выше [3]. Такую температуру может создать только совокупность стримерных вспышек, обладающих суммарным током (около 10 мА), который способен разогреть общее основание (стебель) стримерных ветвей и создать необходимые условия для формирования встречного лидера. Интенсивный рост тока в стебле стримерных ветвей происходит в процессе движения нисходящего разряда молнии. При этом чем больше скорость роста напряженности поля у головки канала встречного лидера, тем быстрее ток достигает критического значения 10 мА, необходимого для старта встречного лидера. Следовательно, подавая на вершину молниеотвода управляющий импульс напряжения длительностью 1 мкс, можно добиться образования стримерных вспышек. Для зарождения встречного лидера требуется стримерная вспышка с длиной ветви примерно 1 м и приложенного к ней напряжения 400–500 кВ [3].

Нисходящий разряд молнии, достигающий земли за 15–20 мс, имеет высокую скорость движения ($2 \cdot 10^5$ м/с)

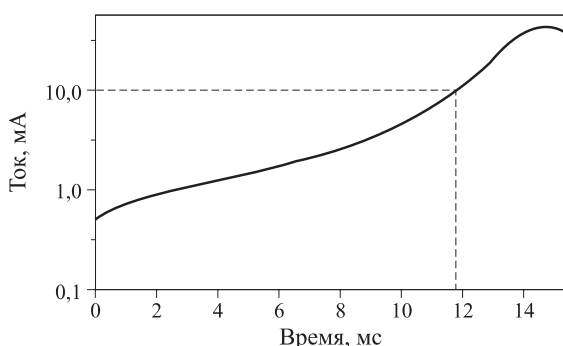


Рис. 1. Рост тока на вершине молниеотвода во время развития нисходящего разряда молнии на высоте 3000 м с радиальным смещением 300 м и скоростью $2 \cdot 10^5$ м/с

и способен через 11,8 мс после старта усилить ток на головке канала встречного лидера до 10 мА (рис. 1). Для этого требуется усиление напряженности поля всего на 10 кВ/м и напряжение около 1000 кВ.

Создание источника с таким напряжением (1000 кВ) для подключения его к молниеотводу нецелесообразно из-за его высокой стоимости. Поэтому нужен источник с меньшим напряжением, но с высокой скоростью нарастания напряжения. Например, для источника напряжением 20 кВ скорость нарастания необходимо повысить в 2500 раз, с тем чтобы он мог создать стримерную вспышку. Однако напряжение на длине 1 м не превысит 200 кВ, чего будет недостаточно для зарождения встречного лидера (рис. 2).

Современные активные молниеотводы работают по принципу обеспечения как можно более раннего развития встречного лидера, чтобы он мог перехватить нисходящий разряд молнии на высоте, которая в 5–6 раз больше стандартного стрелевого молниеотвода. Для формирования импульса высокого напряжения используется встроенный источник, который может подавать на вершину молниеотвода предельное напряжение не более 20–30 кВ. Однако такой активный молниеотвод будет неспособен создать условия для формирования встречного лидера.

Помимо приложенного напряжения, на образование встречного лидера влияет и форма вершины молниеотвода. На практике вершина активных молниеотводов представляет собой конус или сферу различного радиуса. Считается, что более ранний старт встречного лидера возможен, если молниеотвод имеет вершину в виде конуса или сферы радиусом менее 1 см. При таком радиусе вершины влияние этого параметра на формирование встречного лидера будет очень слабым, поэтому активные молниеотводы не могут создать большую зону защиты по сравнению с традиционными (пассивными) молниеотводами.

В заключение следует отметить, что ни в одном национальном нормативном документе по молниезащите [1, 2], так же как и в международных стандартах, нет ни-

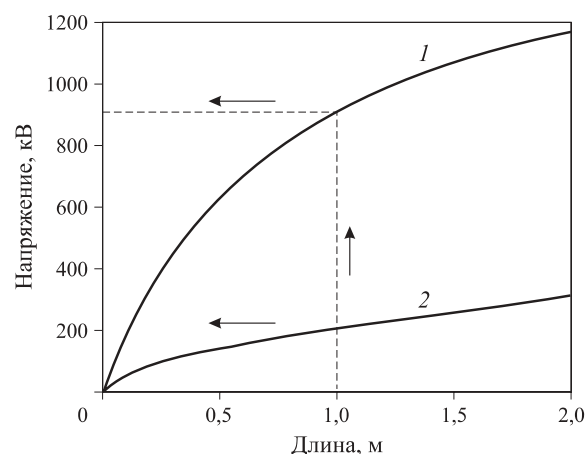


Рис. 2. Распределение напряжения у вершины молниеотвода высотой 100 м в момент старта стримерной вспышки за счет усиления поля нисходящим разрядом молнии (1) или управляющим импульсом напряжением 20 кВ (2)

каких сведений и указаний по использованию активных молниеотводов. Все данные по эффективности действия активных молниеотводов представляются фирмами-производителями без подробной информации о результатах их испытаний. Кроме того, все данные по положительному эффекту применения управляющих воздействий на вершины активных молниеотводов являются недостоверными и противоречат современным представлениям о процессах формирования разрядов молнии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. РД 34.21.122–87. Инструкция по устройству молниезащиты зданий и сооружений : утв. Главтехуправлением

Минэнерго СССР 12.10.87 г.; введ. 12.10.87 г. — М. : Энергоатомиздат, 1989.

2. СО 153-34.21.122–2003. Инструкция по устройству молниезащиты зданий, сооружений и промышленных коммуникаций : приказ Минэнерго России от 30.06.2003 г. № 280; введ. 30.06.2003 г. — М. : Изд-во МЭИ, 2004.

3. Базелян Э. М. Азбука молниезащиты. — М. : Знак, 2011. — 192 с.

Ответ подготовили сотрудники кафедры специальной электротехники, автоматизированных систем и связи Академии ГПС МЧС России: канд. техн. наук, профессор, академик НАНПБ **В. Н. ЧЕРКАСОВ**; старший преподаватель **А. С. ХАРЛАМЕНКОВ** (e-mail: h_a_s@live.ru)



Издательство «ПОЖНАУКА»

Предлагает вашему вниманию

Л. П. Пилюгин

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОСЛЕДСТВИЙ ВНУТРЕННИХ АВАРИЙНЫХ ВЗРЫВОВ



Настоящая книга посвящена проблеме прогнозирования последствий внутренних взрывов газо-, паро- и пылевоздушных горючих смесей (ГС), образующихся при аварийных ситуациях на взрывоопасных производствах. В книге материал излагается применительно к дефлаграционным взрывам, которые обычно имеют место при горении ГС на этих производствах.

В качестве основных показателей при прогнозировании последствий аварийных взрывов ГС рассматриваются ожидаемый характер и объем разрушений строительных конструкций в здании (сооружении), в котором происходит аварийный взрыв.

Книга продолжает исследования автора в области проектирования зданий взрывоопасных производств и оценки надежности строительных конструкций (на основе метода преобразования рядов распределения случайных величин).

С использованием методов теории вероятностей разработаны методики: определения характеристик взрывной нагрузки как случайной величины; оценки вероятностей разрушения конструкций, характера и объема разрушений в здании при внутреннем аварийном взрыве. Приведенные методики сопровождаются примерами расчетов для зданий различных объемно-планировочных решений.

121352, г. Москва, а/я 43;
тел./факс: (495) 228-09-03; e-mail: mail@firepress.ru

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ!

Направляемые в журнал “ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ” статьи должны содержать результаты научных исследований и испытаний, описания новых технических устройств и программно-информационных продуктов; проблемные обзоры и краткие сообщения; комментарии к нормативно-техническим документам; справочные материалы и т. п. Методы расчета и экспериментальные данные, полученные автором, должны быть оформлены в соответствии с рекомендациями КОДАТА. Остальные численные данные, за исключением общеизвестных величин, следует снабжать ссылками на первоисточник. Научные статьи должны иметь практическую направленность. В начале работы (например, во введении) целесообразно кратко изложить состояние проблемы и место в ней данной задачи. В конце публикации должны быть сделаны краткие выводы с указанием научной новизны и практической полезности материала.

Редакция просит авторов при подготовке рукописи руководствоваться изложенными ниже правилами.

1. Статья и сопутствующие ей материалы должны быть направлены в редакцию в электронном виде по электронному адресу (info@fire-smi.ru), а также в бумажном виде по почте (121352, Российская Федерация, г. Москва, а/я 43). Статья должна быть ясно изложена, тщательно отредактирована и подписана авторами.

2. Материал статьи должен излагаться в следующем порядке.

2.1. Номер УДК (универсальная десятичная классификация).

2.2. Заглавие статьи (на русском и английском языках). Заглавия научных статей должны быть информативными, в них можно использовать только общепринятые сокращения. В переводе заглавий статей на английский язык не должно быть никаких транслитераций с русского языка, кроме непереводимых названий собственных имен, приборов и других объектов, имеющих собственные названия; не должен также использоваться непереводимый сленг, известный только русскоговорящим специалистам. Это также касается аннотаций, авторских резюме и ключевых слов.

2.3. Информация об авторах.

2.3.1. Имена, отчества и фамилии всех авторов (полностью, на русском языке и в транслитерации). Авторами являются лица, принимавшие участие во всей работе или ее главных разделах. Лица, участвовавшие в работе частично, указываются в сносках.

2.3.2. Степени, звания, должность, адресные сведения о месте работы всех авторов (на русском и английском языках). Здесь необходимо указать: официальное полное название организации вместе с ведомством, к которому оно принадлежит (при переводе — желательно его официально принятый английский вариант), индекс, страну, город, название улицы, номер дома, а также контактные телефоны и электронный адрес хотя бы одного из авторов. Все почтовые сведения на иностранном языке (кроме наименования улицы, которое должно быть в транслитерированном виде) должны быть представлены на английском языке, в том числе название города и страны.

Пример: *Institute for Problem in Mechanics, Russian Academy of Sciences (Prospekt Vernadskogo, 101, Moscow, 119526, Russian Federation).*

2.4. Аннотация на русском языке (не менее 4–5 предложений).

2.5. Расширенное резюме на русском и английском языках. Необходимо иметь в виду, что авторские резюме на английском языке в русскоязычном издании являются для иностранных ученых и специалистов основным и, как правило, единственным источником информации о содержании статьи и об изложенных в ней результатах исследований. Поэтому авторское резюме должно быть:

- информативным (не содержать общих слов);
- оригинальным (не быть калькой с русскоязычной аннотации с дословным переводом);

- содержательным (должны излагаться существенные результаты работы; не должен включаться материал, который отсутствует в основной части публикации);
- структурированным (т. е. следовать логике описания результатов в публикации);
- “англоязычным” (написано качественным английским языком; необходимо использовать активный, а не пассивный залог, т. е. “*The study tested*”, но не “*It was tested in this study*”);
- объем текста авторского резюме должен быть не менее 100–250 слов.

Приветствуется структура резюме, повторяющая структуру статьи и включающая введение, цели и задачи, методы, результаты, заключение (выводы). Однако предмет, тема, цель работы указываются в том случае, если они неясны из заглавия статьи; метод или методологию проведения работы целесообразно описывать в том случае, если они отличаются новизной или представляют интерес с точки зрения данной работы.

Результаты работы описывают предельно точно и информативно. Приводятся основные теоретические и экспериментальные результаты, фактические данные, установленные взаимосвязи и закономерности.

Выводы могут сопровождаться рекомендациями, оценками, предложениями, гипотезами, описанными в работе.

Сведения, содержащиеся в заглавии статьи, не должны повторяться в тексте авторского резюме.

Текст должен быть связным, излагаемые положения должны логично вытекать один из другого.

Сокращения и условные обозначения, кроме общепотребительных, следует применять в исключительных случаях или давать их расшифровку и определение при первом употреблении в авторском резюме.

В авторском резюме не даются ссылки на публикации, приведенные в списке литературы к статье.

2.6. Ключевые слова (на русском и английском языках).

2.7. Текст статьи (в формате Word через 1,5 инт.; формулы должны быть набраны в Equation 3.0 или MathType).

2.8. Пристатейные списки литературы на русском языке и языке оригинала (если книга переводная).

Цитируемая литература должна быть оформлена в виде общего списка в порядке цитирования. В тексте ссылка на литературу отмечается порядковой цифрой в квадратных скобках, например [1]. При этом цитируемый один в один текст из других публикаций следует брать в кавычки. Библиографические данные приводятся по титульному листу издания. Порядок изложения элементов библиографического описания определяется требованиями ГОСТ 7.1–2003 и ГОСТ Р 7.0.5–2008.

2.9. Пристайные списки литературы в романском алфавите (латинице) — References.

Для References можно предложить следующий формат:

Author A. A., Author B. B., Author C. C. Title of article. *Title of Journal*, 2005, vol. 10, no. 2, pp. 49–53.

Примеры описаний в References

Статьи из журнала:

Zagurenko A. G., Korotovskikh V. A., Kolesnikov A. A., Timonov A. V., Kardymon D. V. Tekhniko-ekonomicheskaya optimizatsiya dizayna gidrorazryva plasta [Techno-economic optimization of the design of hydraulic fracturing]. *Neftyanoye khozyaystvo — Oil Industry*, 2008, no. 11, pp. 54–57.

(Авторы (транслитерация), название статьи в транслитерированном варианте [перевод названия статьи на английский язык в квадратных скобках] (представление в References только транслитерированного (без перевода) описания недопустимо), курсивом название журнала (транслитерация — перевод), год выхода издания, номер журнала, интервал страниц. Нежелательно в ссылках делать произвольные сокращения названий источников).

Статьи из электронного журнала:

Swaminathan V., Lepkoswka-White E., Rao B. P. Browsers or buyers in cyberspace? An investigation of electronic factors influencing electronic exchange. *Journal of Computer-Mediated Communication*, 1999, vol. 5, no. 2. Available at: <http://www.ascusc.org/jcmc/vol5/issue2/> (Accessed 28 April 2011).

Статьи с DOI:

Zhang Z., Zhu D. Experimental research on the localized electrochemical micro-machining. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2008, vol. 44, no. 8, pp. 926–930. doi: 10.1134/S1023193508080077.

(Если описываемая публикация имеет doi, его указание обязательно в References).

Статьи из периодического издания (сборника трудов):

Astakhov M. V., Tagantsev T. V. Eksperimentalnoye issledovaniye prochnosti soyedineniy “stal—kompozit” [Experimental study of the strength of joints “steel—composite”]. *Trudy MGTU “Matematicheskoye modelirovaniye slozhnykh tekhnicheskikh sistem”* [Proc. of the Bauman MSTU “Mathematical Modeling of Complex Technical Systems”], 2006, no. 593, pp. 125–130.

Материалы конференций:

Usmanov T. S., Gusmanov A. A., Mullagalin I. Z., Mukhametshina R. Ju., Chervyakova A. N., Svishnikov A. V. Osobennosti proyektirovaniya razrabotki mestorozhdeniy s primeneniym gidrorazryva plasta [Features of the design of field development with the use of hydraulic fracturing]. *Trudy 6 Mezhdunarodnogo Simpoziuma “Novyye resursosberegayushchiye tekhnologii nedropolzovaniya i povysheniya neftegazootdachi”* [Proc. 6th Int. Symp. “New Energy Saving Subsoil Technologies and the Increasing of the Oil and Gas Impact”]. Moscow, 2007, pp. 267–272.

Книги (монографии, сборники):

Nenashev M. F. *Posledneye pravitelstvo SSSR* [Last government of the USSR]. Moscow, Krom Publ., 1993. 221 p.

Переводные книги:

Timoshenko S. P., Young D. H., Weaver W. *Vibration problems in engineering*. 4th ed. New York, Wiley, 1974. 521 p. (Russ. ed.: Timoshenko S. P., Iang D. Kh., Uiver U. *Kolebaniya v inzhenernom dele*. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1985. 472 p.).

Интернет-ресурс:

Pravila Tsitirovaniya Istochnikov [Rules for the Citing of Sources]. Available at: <http://www.scribd.com/doc/1034528/> (Accessed 7 February 2011).

Диссертации или авторефераты диссертаций:

Semenov V. I. *Matematicheskoye modelirovaniye plazmy v sisteme kompaktnyy tor*. Dis. dokt. fiz.-mat. nauk [Mathematical modeling of the plasma in the compact torus. Dr. phys. and math. sci. diss.]. Moscow, 2003. 272 p.

ГОСТы:

State Standard 8.586.5–2005. Method of measurement. Measurement of flow rate and volume of liquids and gases by means of orifice devices. Moscow, Standartinform Publ., 2007. 10 p. (in Russian).

Описание патента:

Palkin M. V., e. a. *Sposob orientirovaniya po krenu letatel'nogo apparata s opticheskoy golovkoy samonavedeniya* [The way to orient on the roll of aircraft with optical homing head]. Patent RF, no. 2280590, 2006.

На сайте издательства Emerald даны достаточно подробные рекомендации по составлению пристайных списков литературы по стандарту Harvard (Harvard Reference System) практически для всех видов публикаций <http://www.emeraldinsight.com/authors/guides/write/harvard.htm?part=2>, а также программные средства для их формирования.

3. Сокращения и условные обозначения физических величин в тексте статьи должны соответствовать действующим международным стандартам. Формулы и буквенные обозначения должны быть четкими и ясными. Все буквенные обозначения, входящие в формулы, должны быть расшифрованы с указанием единиц измерения. Размерность всех характеристик должна соответствовать системе СИ.

4. Иллюстрации в электронной версии прилагаются отдельно. Фотографии должны быть сделаны с хорошего негатива контрастной печатью (файлы растровых изображений представляются с разрешением не менее 300 dpi, черно-белая штриховая графика — 600 dpi). Файлы векторной графики следует предоставлять в формате той программы, в которой они созданы, либо создать PDF-файл из этой программы. Все иллюстрации должны иметь сквозную нумерацию. Чертежи и карты в качестве иллюстраций не приемлемы.

5. Таблицы должны быть составлены лаконично и содержать только необходимые сведения; однотипные таблицы следует строить одинаково. Цифровые данные необходимо округлять в соответствии с точностью эксперимента. Сведения в таблицах и на рисунках не должны повторяться.

6. К статьям следует прилагать рецензию, которая должна быть подписана рецензентом из сторонней организации (с указанием его Ф. И. О., ученого звания, ученой степени, должности, места работы), заверена отделом кадров (ученым секретарем) и печатью. Все рецензенты должны являться признанными специалистами по тематике рецензируемых материалов и иметь в течение последних 3 лет публикации по тематике рецензируемой статьи.

7. Непринятые к публикации статьи автору не возвращаются. Просьба редакции о переработке материала не означает, что он принят к печати.

8. Плата за публикацию работ с аспирантов не взимается.

Приглашаем Вас к сотрудничеству на страницах нашего журнала.

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

Издательство “Пожнаука” предлагает Вам оформить подписку на журнал “Пожаровзрывобезопасность” на 1-е полугодие 2015 г., а также годовую подписку.

ПЕРСОНАЛЬНАЯ ПОДПИСКА
на журнал

**ПОЖАРОВЗРЫВО-
БЕЗОПАСНОСТЬ**



ISSN 0869-7493

КУПОН '2015

Издание	Цена подписки, руб.	Количество экземпляров	Стоимость подписки, руб.
Журнал “Пожаровзрывобезопасность” (1-е полугодие 2015 г.)	5200		
Журнал “Пожаровзрывобезопасность” (годовая подписка)	10400		

- ☐ Укажите в таблице количество экземпляров, которое Вам необходимо. В связи с введением обязательного составления счетов-фактур при совершении операций по реализации просим прислать также карточку Вашей организации. Эти сведения необходимы для подготовки и высылки Вам счета-фактуры.
- ☐ Заполненный купон и копию платежного поручения вышлите по e-mail: info@fire-smi.ru, mail@firepress.ru в отдел распространения.
- ☐ Оплату за подписку Вы можете произвести по следующим реквизитам:
ООО “Издательство “ПОЖНАУКА”
Почтовый адрес: 121352, г. Москва, а/я 43
ИНН / КПП 7731652572 / 773101001
Р/с 40702810930130056301 в ОАО “Промсвязьбанк” г. Москва
К/с 30101810400000000555
БИК 044525555
Главный редактор — *Корольченко Александр Яковлевич*

**По вопросам подписки просьба обращаться по телефонам
(495) 228-09-03, 8-909-940-01-85**

ПОДПИСКА ОСУЩЕСТВЛЯЕТСЯ:

через ООО “Издательство “Пожнаука”;
через агентство “РОСПЕЧАТЬ”, индекс 83340;
через агентство “АПР”, индекс 83647
(в любом почтовом отделении в каталоге
“Газеты и журналы”);

через подписные агентства:
ООО “Интер-Почта 2003”, ООО “ИНТЕР-ПОЧТА-РЕГИОН”,
ООО “Урал-Пресс XXI”, ООО “Информнаука”,
ЗАО “МК-ПЕРИОДИКА”

21-я Московская международная выставка «ОХРАНА, БЕЗОПАСНОСТЬ И ПРОТИВОПОЖАРНАЯ ЗАЩИТА»

13.04 — 16.04.2015

Москва, ВДНХ, павильон 75



Охранное
телевидение
и наблюдение.



Системы
защиты
периметра.
Ограждения.



Технические
средства
обеспечения
безопасности.



Пожарная
безопасность.
Аварийно-
спасательная
техника.
Охрана труда.



Смарт карты.



Организатор:

При поддержке:



Тел.: +7 (495) 935 7350
Факс: +7 (495) 935 7351
security@ite-expo.ru



МВД России

www.mips.ru