

Воспламенение твердых веществ

При контакте твердых горючих веществ с нагретым до высокой температуры источником зажигания возникает теплообмен. В реальных условиях могут иметь место все три вида теплообмена: конвекция, излучение, кондукция. При этом, как правило, один из них является доминирующим. При воспламенении, например, от открытого пламени (горящая спичка, газовая горелка и т. п.) превалирует теплообмен конвекцией, нагретая спираль, не имеющая непосредственного контакта с горючим материалом, воспламеняет последний за счет лучистого тепла. Воспламенение от тлеющих частиц (искр) протекает, главным образом, за счет теплообмена теплопроводностью (кондукция).

Механизм воспламенения твердых материалов во многом сходен с воспламенением жидкости, однако имеет и ряд существенных отличительных особенностей. При воздействии теплового потока от высокотемпературного источника зажигания горючий материал нагревается, затем в некотором интервале температур (для веществ растительного происхождения 50-150°C) из него испаряется влага. После испарения влаги материал вновь нагревается как инертное тело до температуры начала разложения, которая для растительных материалов составляет 250°C. Процесс разложения сопровождается выделением в окружающую атмосферу летучих продуктов. Параллельно с этим протекает смешение - летучих с окислителем и образование парогазовоздушной смеси. Если мощность источника зажигания достаточна, то при достижении горючими продуктами разложения концентрации, равной нижнему концентрационному пределу воспламенения, произойдет зажигание парогазовой смеси с появлением пламенного горения.

Если же по каким-либо причинам парогазовая смесь не воспламеняется, твердое тело будет нагреваться с выделением продуктов пиролиза. Если горючее вещество в процессе пиролиза образует углистый остаток (вещества растительного происхождения), то скорость термического распада по мере выхода летучих продуктов будет снижаться. При определенных условиях может возникнуть гетерогенное горение (тление) углистого слоя вследствие его взаимодействия с кислородом окружающей среды и с продуктами разложения твердой фазы.

В свою очередь, при благоприятных условиях, а именно: если концентрация парогазовой смеси будет находиться в области воспламенения, может произойти ее зажигание от раскаленного углистого слоя.

Таким образом, общая продолжительность процесса воспламенения складывается из стадий нагрева влажного материала, сушки, нагрева сухого материала, газификации и стадии нагрева углеродистого остатка

в случае появления гетерогенного воспламенения.

Ориентировочные оценки показывают, что для материалов растительного происхождения наиболее продолжительными являются стадии сушки влажного и нагрева сухого материала, которые составляют соответственно 55% и 25% от общей продолжительности процесса воспламенения.

Химическому взаимодействию горючего и окислителя, которое протекает обычно в газовой зоне, предшествует смешение этих компонентов за счёт процессов молекулярной и конвективной диффузии. Размеры и форма пламени формируются расходом газов.



Переход в газообразное состояние твердых веществ при нагревании и горении в значительной степени зависит от их физико-химических свойств. Это может быть: испарение без образования жидкой фазы (нафталин, уротропин); плавление, затем - испарение (парафин, металлы, сера, фосфор); плавление, затем - разложение (полимеры); однако чаще всего происходит разложение из твёрдого состояния (уголь, древесина и др. целлюлозосодержащие вещества, некоторые полимеры).

Состав продуктов разложения зависит от состав горючего и его температуры: при низких преобладает CO_2 и водяной пар, скорость их выхода невелика. При более высоких температурах образуются горючие газы - водород, метан и др. углеводороды, пары спиртов, HCN и др., скорость их выхода возрастает.

Таким образом, газообразные продукты при нагревании твёрдых веществ образуются в определённом интервале температур и с переменной скоростью, причём при разложении разных горючих материалов выделяется различное количество газообразных продуктов.

Состав продуктов горения зависит от состава горючего и условий горения: при низких температурах и (или) недостатке окислителя, высоком содержании углерода в горючем - образуются продукты неполного горения.

Время воспламенения влажного материала значительно выше, чем сухого, т. е. основные затраты тепла при воспламенении связаны с сушкой материала.

Одним из источников воспламенения, приводящим к возникновению пожара, является лучистый тепловой поток от тех или других

высокотемпературных тел. С увеличением интенсивности излучения время воспламенения снижается. На рис. 8.2 приведена зависимость времени воспламенения различных пород древесины (влажность менее 2%) от интенсивности теплового потока, поступающего к поверхности образца толщиной 30 мм.

Зависимость пламенного горения от интенсивности излучения для различных пород древесины:

$$\tau_{\text{в}} = \frac{A}{q^n}, \quad (8.2)$$

-где $\tau_{\text{в}}$ — время воспламенения, с;

q — интенсивность теплового потока, кВт-м⁻²;

A и n — эмпирические константы.

Значения параметров A и n справочные данные.

В качестве источника зажигания выделяющихся продуктов пиролиза применялось диффузионное пламя бытового газа, находящееся на расстоянии 10—12 мм от поверхности образца.

С увеличением плотности древесины время воспламенения возрастает. Математическая обработка результатов, представленных на рис. 8.2, дает следующую зависимость времени появления

В отсутствие зажигающего пламени наступает гетерогенное воспламенение (тление) образующегося при пиролизе углистого слоя. Зависимость времени гетерогенного воспламенения сосны от интенсивности теплового потока может быть представлена в виде

$$\tau_{\text{г. в}} = \frac{1,2 \cdot 10^6}{q^{2,8}}, \quad (8.3)$$

где $\tau_{\text{г. в}}$ — время гетерогенного воспламенения древесины, с;

q — интенсивность теплового потока, под воздействием которого происходит нагрев поверхности, кВт-м⁻².

Температура гетерогенного воспламенения древесины непостоянна и зависит от интенсивности теплового потока. При воздействии потока

интенсивностью $13 \text{ кВт} \cdot \text{м}^{-2}$ появление гетерогенного горения «а поверхности древесины сосны наступает при 380°C , при увеличении его значения до $20 \text{ кВт} \cdot \text{м}^{-2}$ — при 430°C .

На рис. 8.3 приведена зависимость скорости разложения древесины при воздействии тепловых потоков различной, интенсивности. По мере разложения скорость пиролиза вначале возрастает, затем стабилизируется.

Появление гетерогенного горения вновь интенсифицирует процесс разложения материала, поскольку часть тепла, выделяющегося при гетерогенном горении угля, затрачивается на нагрев конденсированной фазы. Определено, что дополнительный тепловой поток от гетерогенного горения углистого слоя в среднем составляет $13 \text{ кВт} \cdot \text{м}^{-2}$. При дальнейшем разложении скорость выделения летучих компонентов начинает снижаться, так как возрастает толщина углистого слоя и, следовательно, увеличивается его термическое сопротивление. Это приводит к снижению скорости прогрева более глубоких слоев твердой фазы, что и вызывает замедление скорости пиролиза.

Механизм распространения пламени по поверхности твердых веществ. Анализ влияния условий горения на скорость распространения пламени

После воспламенения твердого материала в месте воздействия высокотемпературного источника происходит перемещение фронта пламени по его поверхности. Количественной характеристикой процесса распространения пламени по поверхности твердых веществ, как и в случае горения жидкостей, является линейная скорость распространения пламени, представляющая собой путь, пройденный фронтом пламени в

единицу времени.

Процесс распространения пламени по поверхности твердых веществ протекает за счет передачи части тепла, выделяющегося в зоне пламени, к поверхности горящего материала. Передача тепла от факела пламени осуществляется за счет лучеиспускания, конвекции и теплопроводности. В зависимости от условий горения соотношение количеств тепла, поступающих этими видами теплопередачи, может быть различным. Это обстоятельство и является одной из главных причин зависимости скорости распространения пламени по поверхности твердых горючих материалов от условий горения.

Прогрев участков поверхности, расположенных перед фронтом пламени, за счет теплоподвода излучением, конвекцией и кондукцией приводит к разложению слоев твердого вещества с образованием летучих продуктов (рис. 8.4). Выделяющиеся продукты пиролиза смешиваются с воздухом, образуя гомогенную кинетическую систему. При превышении концентрации горючих компонентов нижнего предела их воспламенения смесь воспламеняется от пламени и сгорает в кинетическом режиме. Таким образом, процесс распространения пламени по твердым материалам (как и по жидкостям) характеризуется двумя существенными признаками:

- скорость перемещения пламени равна скорости образования горючей (выше нижнего концентрационного предела воспламенения) смеси над поверхностью материала;

- горение на передней кромке пламени (носике) всегда протекает в кинетическом режиме, т. е. горит предварительно перемешанная смесь горючего и окислителя.

По мнению большинства исследователей, условия теплообмена между носиком пламени и поверхностью твердого материала в основном и определяет скорость распространения пламени по горизонтальным и вертикальным (сверху вниз) образцам.

Следует отметить, что до настоящего времени нет четких и однозначных представлений об относительном влиянии излучения, конвекции и кондукции на величину скорости распространения пламени по твердым материалам. Приводятся данные, согласно которым при горении горизонтального слоя сосновой хвои доля излучения составляет около 24% от общего потока тепла, поступающего на поверхность материала.

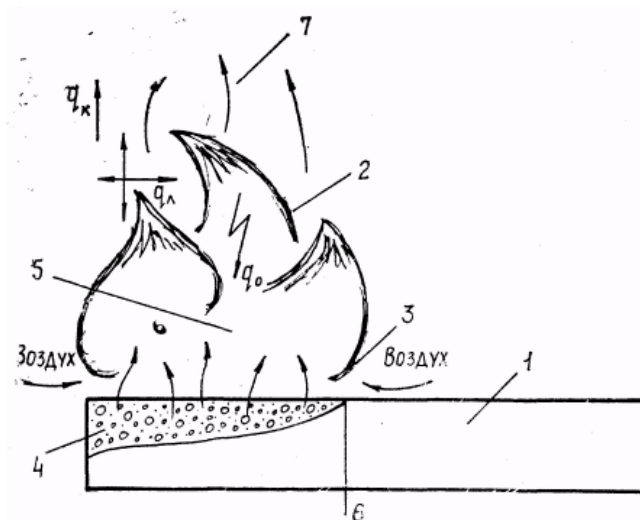


Рис. 8.4. Схема распространения пламени по поверхности твердого материала

1 — исходный образец; 2 — зона диффузионного горения; 3 — зона кинетического пламени (носик); 4 — зона газификации твердого материала; 5 — зона газообразных продуктов разложения; 6 — зона разложения твердого материала перед фронтом пламени; 7 — продукты горения

На основании принципиальных представлений о механизме распространения пламени по поверхности твердых веществ и материалов рассмотрим влияние некоторых условий горения на скорость процесса.

1. Влияние влажности материала. На рис. 8.5 показан характер изменения скорости распространения пламени по слою опавшей хвои сосны от содержания влаги. С увеличением влажности горючего материала скорость распространения пламени снижается, и при достижении влажности 14% горение прекращается. По мере приближения к этому пределу влажности фронт пламени теряет сплошность, разбиваясь на ряд отдельных очагов.

Снижение скорости распространения пламени с увеличением влаги связано, главным образом, с затратами тепла на ее испарение из поверхностных слоев материала, вследствие чего скорость разложения вещества замедляется. Кроме того, пары воды, являясь флегматизаторами, поступая в газовую зону, снижают температуру пламени, понижая его излучательную способность. Прямые измерения интенсивности лучистого потока, поступающего к поверхности горизонтального слоя сосновой хвои разной влажности, подтверждают сказанное. В табл. 8.3 приведены данные, показывающие изменение скорости распространения пламени и интенсивности лучистого потока от влажности образца.

При изменении влажности хвои от 1,6 до 13% интенсивность излучения у носика пламени снизилась с 29,4 до 21,0 кВт·м⁻², т. е. на 30%.

Влияние ориентации образца в пространстве. В отличие от жидкостей поверхность твердых материалов может находиться под различным углом к горизонту. Соответственно этому изменяется и скорость распространения пламени.

Как следует из приведенных данных (рис. 8.6), при отрицательных углах наклона (направление движения пламени сверху вниз) скорость распространения пламени или не изменяется, или же слабо уменьшается. Напротив, при увеличении положительного угла наклона (направление движения пламени снизу вверх) свыше $10\text{--}15^\circ$ скорость распространения пламени резко возрастает. При этом имеет место эффект дополнительного наклона факела пламени к поверхности горючего вещества.

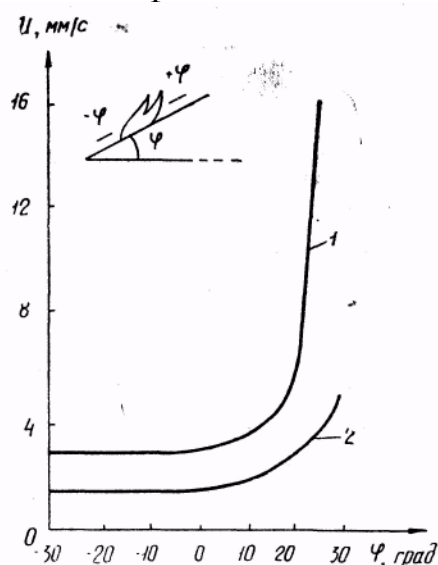


Рис. 8.6. Зависимость скорости распространения пламени по сосновой хвое от угла ее наклона
1 — при влажности образца до 2%; 2 — при влажности образца 12%

Так, методом киносъемки было установлено, что при угле наклона образца, равном 27° , угол между поверхностью образца и пламенем составляет не 63° , как это следует из чисто геометрических соображений, а 30° , что объясняется поджатием пламени к горячей поверхности спутными конвективными потоками окружающего воздуха. При больших углах наклона отдельные вихри пламени, касаясь поверхности горючего материала, вызывают его воспламенение еще до подхода носика пламени.

Таким образом, при повышении угла наклона образца (распространение пламени снизу вверх) резко возрастает теплоперенос от зоны пламени к поверхности твердого материала за счет конвекции. При малых углах наклона основной теплообмен поверхности материала осуществляется с зоной носика пламени (рис. 8.4), при больших углах — со всей фронтальной поверхностью диффузионного пламени. При этом доля излучения возрастает.

2. Влияние скорости и направления воздушных потоков (ветра)

При увеличении скорости ветра в направлении распространения пламени скорость вначале возрастает линейно, а затем описывается степенной или даже экспоненциальной зависимостью. Очевидно, в этом случае

механизм влияния ветра аналогичен механизму влияния угла наклона образца.

Рассмотрим, как изменяется скорость распространения пламени в зависимости от скорости воздушных потоков, направленных против движения пламени (противоток).

Как следует из результатов, приведенных на рис. 8.7, вначале с увеличением скорости противотока скорость распространения пламени возрастает, а затем при скорости потока выше $< 70 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$ — начинает снижаться.

Поток воздуха, направленный против движения пламени, оказывает двойное влияние на скорость распространения пламени. В результате аэродинамического торможения и охлаждения прогретых участков поверхности перед фронтом пламени скорость распространения пламени будет снижаться. С другой стороны, поток воздуха интенсифицирует смешение продуктов пиролиза с окислителем, быстрее происходит образование гомогенной горючей смеси, носик пламени приближается к поверхности твердого материала, что, в свою очередь, приводит к дальнейшему увеличению интенсивности, и это ускоряет распространение пламени. Кроме того, с помощью киносъемки было обнаружено, что в этом случае имеет место образование перед фронтом пламени ламинарных вихрей, которые способствуют появлению конвективного прогрева поверхности перед фронтом пламени. При малых скоростях движения воздуха определяющее влияние оказывают Интенсификация смешения продуктов и появление ламинарных вихрей и скорость распространения пламени растет. При дальнейшем увеличении скорости ветра эффект аэродинамического торможения и охлаждения поверхности образца возрастает и скорость распространения пламени начинает уменьшаться вплоть до его срыва.

3. Влияние геометрических размеров горючего образца.

Основное влияние на скорость распространения пламени оказывает толщина образца. Различают термически толстые и термически тонкие образцы. Такое деление основано на сравнении геометрической или

физической толщины с термической, под которой понимают толщину слоя твердого материала, прогретого перед фронтом пламени выше начальной температуры к моменту распространения пламени на данный участок поверхности. На рис. 8.8,а,б показано распределение температуры непосредственно перед фронтом пламени в случае горения термически толстого и термически тонкого образцов. Отсюда следует, что температура со стороны образца, противоположной той, по которой распространяется пламя, перед фронтом пламени для термически толстого равна начальной температуре образца, а для термически тонкого — выше.

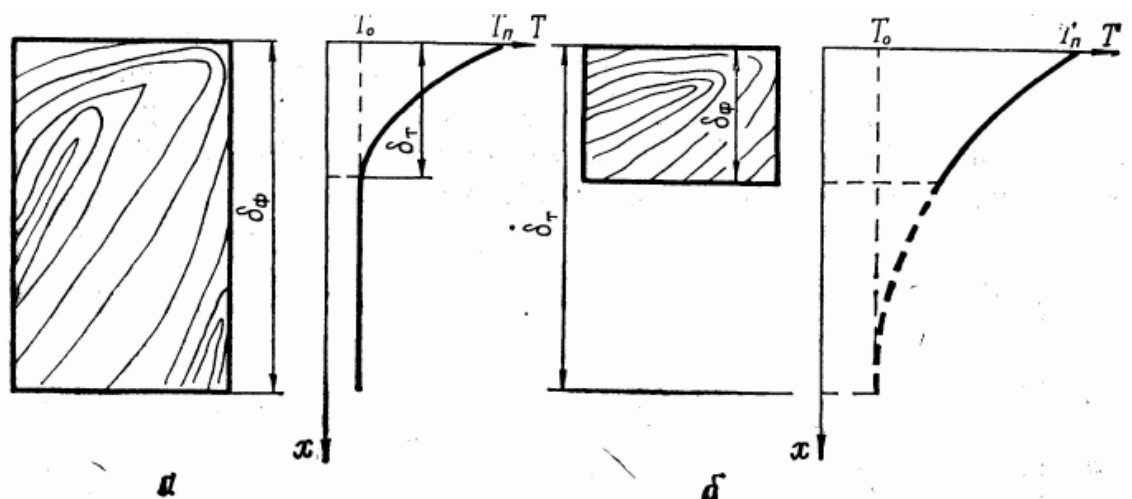


Рис. 8.8. Поле температур при распространении пламени по твердым материалам
 а — термически толстый образец; б — термически тонкий образец;
 δ_ϕ , δ_τ — соответственно физическая и термическая толщины образцов;
 T_0 , T_n — соответственно начальная температура и температура вспышки (на поверхности) материала

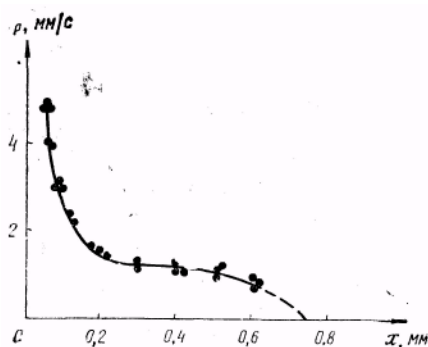


Рис. 8.9. Зависимость скорости распространения пламени по потребительской бумаге от ее толщины

На рис. 8.9 приведены экспериментальные данные по изменению скорости распространения пламени по потребительской бумаге. Видно, что с увеличением ее толщины скорость распространения пламени снижается. При увеличении толщины в пределах термически тонких образцов снижение скорости распространения пламени происходит главным образом вследствие увеличения теплотерь от поверхности горения, связанных с прогревом материала вглубь. Для термически толстых образцов скорость распространения пламени не зависит от их толщины. Действительно, если физическая толщина превышает термическую, то дальнейшее увеличение

толщины не приведет к изменению характера распределения температуры по глубине материала перед фронтом пламени и скорость горения останется неизменной. Большинство материалов растительного происхождения в виде термически толстых образцов в горизонтальном или вертикальном (сверху вниз) положении на воздухе при нормальной температуре не способны к самостоятельному распространению пламени. Так, потребительская бумага толщиной более 0,7 мм уже не распространяет горение по вертикальному образцу сверху вниз.

Роль материала подложки.

При анализе влияния толщины на скорость распространения пламени предполагалось, что с обратной распространению пламени поверхности образца находится воздух или другой газ. Однако в практике, например, при наклейке различных защитных декоративных покрытий на стены, металл, при изоляции электрических проводов и т. п. горючий образец (пленка) соприкасается с материалом (подложкой), теплофизические характеристики которого существенно отличаются от таковых для газов. Если негорючая подложка обладает коэффициентом теплопроводности большим, чем у горючего материала, то она интенсифицирует сток тепла, поступающего от зоны пламени к поверхности горючего, вглубь твердой фазы. Чем меньше толщина горючего слоя, тем выше скорость оттока тепла от поверхности. Это замедляет рост температуры поверхностного слоя и, следовательно, уменьшает скорость распространения пламени. При достижении некоторой минимальной предельной толщины горючие покрытия уже не распространяют горение. Чем выше теплопроводность подложки, тем сильнее теплоотвод от поверхности горючего материала, тем при большей толщине горючего материала наступает прекращение горения. Очевидно, что, кроме теплопроводности, на величину предельной толщины покрытия будет оказывать влияние и масса подложки. Так, предельная критическая толщина полимера, при которой становится возможным процесс распространения пламени выше для меди, чем для стекла. При увеличении диаметра (массы) стержня предельная толщина возрастает сильнее для более теплопроводного материала (меди). При относительно небольших сечениях стержней (0,2 мм) на предельную толщину горючей обмотки материал подложки заметного влияния не оказывает.

Состав и строение целлюлозосодержащих материалов, их поведение при горении.

К целлюлозосодержащим материалам относятся: древесина, хлопок, солома, торф, х/б ткани, бумага и изделия из них.

В химический состав древесины входят: С-42-46%; О-38-47%; Н-4-6%, а также влага и зола (до 8%). Эти материалы имеют пористое строение, поры (от 57% по объёму у дуба до 72% у ели) заполнены воздухом. Поэтому расход воздуха на их горение невелик, они имеют способность к тлению. Сгорание на открытом воздухе - как правило, полное. Из-за пористого строения древесина имеет низкую теплопроводность, поэтому достаточно быстро воспламеняется и медленно прогревается в глубину.

При воздействии источника зажигания быстро нагревается тонкий поверхностный слой, в котором быстро испаряется влага и начинается разложение. В продуктах разложения до 250 °С содержатся в основном вода H_2O и углекислый газ CO_2 , выше - появляются оксид углерода CO , водород H_2 , метан CH_4 , этилен C_2H_4 , пары уксусной кислоты CH_3COOH , метилового спирта CH_3OH и др., которые способны гореть.

Температура воспламенения древесины (зависит от вида и состояния древесины) примерно равна 230-260 °С. По мере разложения и выгорания древесины на её поверхности образуется слой древесного угля толщиной до 2,5 см, прогретого до 500-700 °С, древесина под ним нагревается до 300 °С и разлагается. Пары, проходя сквозь поры угля, продолжают гореть вместе с образующимся углем.

Т.е. горение древесины состоит из двух фаз: гомогенное горение газообразных продуктов разложения и гетерогенного горения древесного угля. Особенно опасна первая фаза, т.к. она сопровождается выделением высоконагретых продуктов разложения и горения и интенсивным излучением от пламени.

Примерно так же ведут себя при горении и другие целлюлозосодержащие материалы.

Разложение целлюлозосодержащих материалов сопровождается выделением тепла, поэтому при малой скорости теплоотвода возможно их самонагревание вплоть до возникновения горения, поэтому надо следить, чтобы в больших массах (при плотной укладке) не происходил нагрев выше 100 °С.

Несколько отличаются аналогичные показатели для хлопка и торфа.

Торф начинает разлагаться уже при 100 - 105 °С, заметное разложение протекает при 150 °С, температуры: воспламенения - 210 °С, самовоспламенения - 407 °С; для хлопка-сырца температуры: самонагревания - 60 °С, тления - 205 °С.

Хлопок и торф содержат наибольшее количество пор, в связи с чем очень легко воспламеняются от источников с очень малым запасом энергии (даже от искры, образованной при трении упаковочной проволоки),

способны продолжать тлеть за счет кислорода, содержащегося в химическом составе и порах, поэтому тушение изолирующими средствами не даёт полной гарантии. При тушении приходится разбивать и растаскивать тюки, добавлять в воду смачиватели для большего эффекта проникновения воды вглубь. После ликвидации пламенного горения следует убедиться в полной невозможности возобновления горения из-за возможных очагов тления.

Хлопок легко самовозгорается при контакте с сильными окислителями : азотной и серной кислота и др. Загрязнённый отходами, семенными коробочками, влажный хлопок способен самовозгораться на воздухе, высушенный и связанный в тюки (как при перевозке) - нет. Торф способен самовозгораться в местах залежей при длительно стоящей сухой и жаркой погоде, а также свежедобытый.

Пыль взрывоопасна.

Горение пылевоздушных смесей

Ранее процесс горения аэрозольных систем считали аналогичным горению гомогенной газовой смеси и процесс перемещения фронта пламени объясняли передачей тепла из зоны пламени к свежей смеси посредством теплопроводности (см. § 6.1). Однако высокие скорости распространения пламени по органическим пылевоздушным смесям (свыше 10 м/с) не могли быть объяснены с позиций этих представлений.

В последующем было выдвинуто и обосновано, предположение, что распространение пламени по пылевоздушным смесям происходит главным образом за счет прогрева холодной смеси лучистым тепловым потоком от фронта пламени. Твердые частицы, поглощая лучистый поток, нагреваются, разлагаются с выделением горючих продуктов, которые образуют горючие смеси с воздухом. Особенностью данного механизма распространения пламени является то, что глубина прогрева и разложения твердых частиц лучистым потоком достаточно велика, вследствие чего перед фронтом пламени образуется значительный слой парогазовоздушной смеси, прогретой до высокой температуры, соизмеримой с температурой разложения твердой фазы. Непосредственным подтверждением определяющей роли излучения от фронта пламени на процесс распространения горения по пылевоздушным смесям можно считать экспериментально установленную особенность горения достаточно высокодисперсных систем. Аэровзвесь, имеющая очень мелкие частицы, при воспламенении быстро сгорает в зоне воздействия источника зажигания, однако толщина зоны пламени настолько мала, что интенсивность его излучения оказывается недостаточной для разложения частиц, и стационарного распространения пламени по таким смесям не происходит.

Отметим, что аэровзвесь, содержащая крупные частицы, также не способна к стационарному горению. Однако причина здесь несколько другая. Как известно, с увеличением размера (объема) частицы

снижается удельная поверхность теплообмена и возрастает время ее прогрева до температуры разложения. Если время образования горючей парогазовоздушной смеси перед фронтом пламени за счет разложения частичек твердого материала будет меньше времени существования фронта пламени (отношение толщины фронта пламени к скорости его распространения), то горение происходить не будет. Так, пылевоздушная смесь, состоящая из угольных пылинок размером 0,1 ч- 0,18мм, не способна к горению.

С позиции данной теории аэрозоль перед фронтом пламени следует рассматривать как квазигомогенную систему с некоторой эффективной теплоемкостью дисперсной фазы c_p . Если принять, что лимитирующей стадией процесса горения является прогрев и разложение твердых частичек до температуры их самовоспламенения T_c , то выражение для скорости распространения пламени можно записать в виде

где q_o — интенсивность лучистого потока от фронта пламени, кВт/м².

Тодесом О. М. была обоснована справедливость этого утверждения: при горении аэрозвеси, содержащей частички диаметром 0,1-1,0мм, скорость распространения пламени подчиняется соотношению:

где σ — постоянная Стефана-Больцмана;

T_g — эффективная температура лучеиспускания (фронта пламени), К.

Рассмотрим влияние условий горения на скорость распространения пламени по пылевоздушным смесям.

1. Влияние концентрации пыли. Как и в случае горения гомогенной газовой смеси, максимальная¹ скорость распространения пламени имеет место для смесей несколько выше стехиометрического состава. Из рис. 8.17 следует, что наибольшая скорость наблюдается при содержании торфяной пыли в воздухе, равном 1-М,5кг/м³.

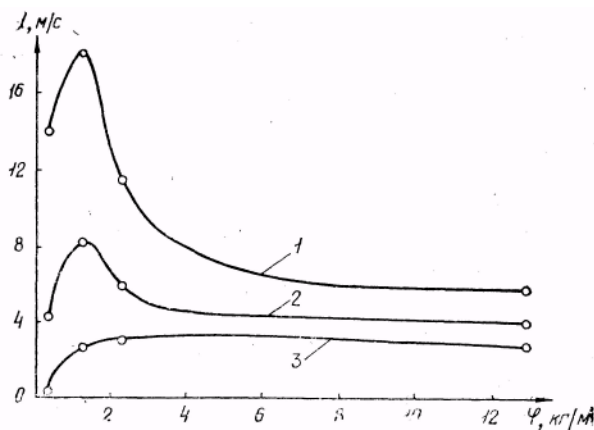


Рис. 8.17. Зависимость скорости распространения пламени по торфяной пыли от ее концентрации в воздухе
1 — содержание кислорода в воздухе, 21%;
2 — 19%; 3 — 18%

2. Влияние зольности. При уменьшении содержания летучих продуктов в составе пыли (повышение зольности) происходит снижение скорости горения и даже его прекращение, так как концентрация паровоздушной смеси перед фронтом пламени, образующаяся в результате разложения твердой фазы, может стать ниже нижнего предела ее воспламенения.

3. Влияние содержания кислорода в окружающей среде. С уменьшением содержания кислорода скорость распространения пламени по пылевоздушным смесям снижается (рис. 8.17). При этом наблюдается характерная особенность: резкое снижение имеет место при горении бедных и близких к стехиометрическим системам. В области богатых систем скорость изменяется незначительно. Так, из рис. 8.17 видно, что при снижении концентрации кислорода с 21 до 18% максимальная скорость снизилась в 6 раз, скорость распространения пламени по пылевоздушным смесям с концентрацией дисперсной фазы, равной 13%, — лишь в 1,5 раза.

Вследствие такого характера изменения скорости распространения пламени предельные концентрации кислорода в воздухе (минимальное содержание кислорода, при котором еще возможно горение) для обогащенных аэрозолей ниже, чем для стехиометрических и бедных. При снижении содержания кислорода в воздухе ниже 16% горение торфяной пыли становится невозможным. Другие виды пыли (мука, крахмал, сахар и т. д.) прекращают горение при снижении концентрации кислорода до 12%.

4. Влияние флегматизаторов. При разбавлении пылевоздушных смесей флегматизатором или при введении химически активных ингибиторов скорость распространения пламени снижается. Так при добавлении в аэрозольную систему полистирол-воздух от 1 до 1,5% тетрафтордибромэтана распространения пламени не происходит.

Особенности горения и тушения полимеров.

К полимерам относятся: пластмассы, каучуки, синтетические волокна и изделия из них. Это высокомолекулярные вещества с молекулярной массой от 10000 до нескольких миллионов, молекулы состоят из многократно повторяющихся одинаковых звеньев.

Под воздействием кислорода воздуха, тепла, воды, кислот, щелочей и др. полимеры изменяют свои свойства и теряют прочность. Устойчивость полимеров зависит от их строения и состава. Различные добавки (наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, отвердители, смазки, красители и пигменты) позволяют замедлить старение, придать полимерам необходимые свойства. Негорючие добавки снижают пожарную опасность полимеров.

По отношению к нагреванию полимеры делятся на термопластичные (плавящиеся) и термореактивные (неплавкие и нерастворимые). Последние являются менее пожароопасными, выдерживают без изменения прочности достаточно высокие температуры, некоторые из них даже негорючие. При нагревании полимеры разлагаются либо сразу из твёрдого состояния, либо в процессе плавления (при 120-150 °С и выше). Большинство полимеров при нагревании плавится и в процессе горения образует на горизонтальной поверхности жидкий слой толщиной 6-8 мм. С вертикальных и наклонных поверхностей жидкость стекает, распространяя горение на значительное расстояние.

Продукты разложения токсичны, могут образовывать взрывоопасные смеси. Полимеры отличаются высоким содержанием углерода (63-89%), большинство из них не содержит кислорода, поэтому при горении расходуется большой объём воздуха (10-12 м³/кг), образуется сажа и др. продукты неполного горения, часто токсичные: СО, Н₂С, НСN, NH₃, др. соединения азота, НСl, альдегиды и др. В связи с этим при тушении личный состав должен использовать изолирующие противогазы.

Пламя обычно светящее, часто сильно коптящее. Пыли часто взрывоопасны.

Рекомендуемые средства тушения: вода, лучше со смачивателями, воздушно-механическая пена, порошок ПФ.

Ниже приведены некоторые показатели пожарной опасности для отдельных полимеров.

ПЛАСТМАССЫ

Пластическими массами называют материалы на основе полимеров, содержащие различные добавки, и способные под влиянием температуры и давления формироваться, становиться пластичными. Пластмассы широко применяют в различных отраслях народного хозяйства и в быту.

а) Термопластичные полимеры (полиэтилен, полистирол, оргстекло,

поливинилхлорид и др.) получают полимеризацией, под действием источника зажигания они плавятся, разлагаются; продукты разложения образуют с воздухом горючие смеси. В составе продуктов разложения могут находиться синильная кислота HCN , оксид углерода CO , оксиды азота NO , NO_2 , хлористый водород HCl и др. токсичные соединения.

Температура воспл. пластмасс выше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура сам. - выше $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, теплота сгорания - более 31500 кДж/кг , температура горения - до $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, пыли - взрывоопасны. Плохо смачиваются водой, поэтому при тушении желательно применять смачиватели.

б) термореактивные полимеры на основе фенолформальдегидных и меламиноформальдегидных смол получают поликонденсацией. Они, как правило, более устойчивы к действию химических реактивов, воды, высоких температур. Температура воспламенения выше $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура самовоспламенения - выше $490\text{ }^{\circ}\text{C}$, теплота сгорания - более 22400 кДж/кг , пыли - взрывоопасны. Прессованием с добавкой наполнителей получают облицовочные плиты, стеклопластики, текстолит, электроустановочные изделия, ДВП, ДСП и др. При горении выделяется большое количество токсичных продуктов разложения (оксиды углерода и азота).

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Качество натуральных волокон (хлопка, льна, пеньки, шерсти, шёлка, асбеста) и объём их производства не всегда удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям, поэтому в настоящее время в различных отраслях промышленности широко используются искусственные и синтетические волокна. Их производство более экономично, не зависит от природно-климатических условий, можно получать волокна с заданными свойствами.

Синтетические волокна получают прядением из раствора или расплава полимера, продавливая его через мелкие отверстия – фильеры. При последующей обработке (вытягивании, скручивании, термофиксации) волокну придают определённые физико – механические свойства. Волокна и изделия из них при нагревании плавятся, могут растекаться.

Капрон - наиболее распространён. Химически нестойк. Основное применение - шинная промышленность (корд), транспортёрные ленты, приводные ремни, рукава, верёвки, рыболовные снасти и т.д. (температуры плавления - $208-215\text{ }^{\circ}\text{C}$, разложения - $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, воспламенения - $395\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q_{\text{сгор}}$ - 31206 кДж/кг),

Лавсан - химически устойчив, высоко прочный, стоек термически, хороший диэлектрик, изделия не сминаемы. По свойствам близок к шерсти. Применяют для изготовления шлангов для нефтепродуктов, пожарных рукавов, корда, транспортёрных лент, ремней, как заменитель шерсти и добавки к ней в тканях. (температуры: воспл. - $390\text{ }^{\circ}\text{C}$, сам. - $440\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q_{\text{сгор}}$ - 22638 кДж/кг),.

Нитрон - негигроскопичен, очень прочен, упруг и эластичен, светостоек, химическая стойкость - между капроном и лавсаном. Похож на

шерсть. Применяют для изготовления тканей, верхнего трикотажа, спецодежды, технических изделий (шланги). (температура плав. - 220-230 °С, разлож. - 220-230 °С, воспл. - 200 °С, сам. - 505 °С, $Q_{\text{сгор}}$ - 30828 кДж/кг),

Хлорин - стоек к действию кислот и щелочей, большинству растворителей, кроме ацетона, альдегидов и кетонов. Относится к трудно сгораемым материалам. Изготавливают фильтры, спецодежду, лечебное бельё, (температура плав. - выше 70 °С, разлож. - 180 °С, воспл. - 200 °С, сам. - 540 °С, $Q_{\text{сгор}}$ - 12130 кДж/кг),

КАУЧУКИ :

Натуральный - производят из сока тропического дерева ГЕВЕЯ. По химическому составу - смесь высокомолекулярных непредельных углеводов. Высокоэластичное смолоподобное вещество светло-коричневого цвета. Хорошо растворяется во многих органических растворителях: бензоле, толуоле, эфирах и др. Широко используется в автомобилестроении, авиастроении, в военной технике для производства шин самолётов, большегрузных автомобилей. (температуры: плав.- 120 °С, разлож.- 250 °С, воспл.- 129 °С, сам. - 275, горения- 1500-1700, $Q_{\text{сгор}}$ - 44768 кДж/кг). Пламя- яркое, коптящее, с большим тепловым излучением. При горении разбрызгиваются горящие капли, каучук плавится и растекается, образуя подвижную среду, увеличивая площадь пожара и сложность тушения.

Синтетические каучуки получают из нефтяных газов, этилового спирта, ацетилена. Производство более экономично, не зависит от климатических условий, можно получать заранее заданные свойства.

Натрий-бутадиеновый (СКБ). Близок к натуральному, но при окислении становится твёрдым и жёстким. Применяют в резиновой, обувной, кабельной и др. отраслях промышленности; каучук общего назначения. (температуры: воспл. - 220 °С, сам. - 352 °С, горения - 1550-1560 °С, $Q_{\text{сгор}}$ - 45360 кДж/кг).

Хлоропреновый (наирит) Стоек к действию озона, света, масла, истирания, некоторые не горючи, изготавливают транспортёрные ленты, приводные ремни, рукава, оболочки кабелей (1 т каучука заменяет 6 т свинца) , формовые изделия.

Бутадиен-стирольный (СКС, Буна S) по износостойкости, тепловому сопротивлению, озонному и естественному старению, пароводонепроницаемости превосходит натуральный, но уступает по морозостойкости. (температуры: воспл. - 285 °С, сам. - 336 °С, горения - 1500-1600 °С, $Q_{\text{сгор}}$ - 43680-44100 кДж/кг).

Горение металлов

По характеру горения металлов их делят на две группы: летучие и нелетучие. Летучие металлы обладают относительно низкими температурами фазового перехода — температура плавления менее 1000 К, температура кипения не превышает 1500 К. К этой группе относятся щелочные металлы (литий, натрий, калий и др.) и щелочноземельные (магний, кальций). Температуры фазового перехода нелетучих металлов значительно выше. Температура плавления, как правило, выше 1000 К, а температура кипения — больше 2500 К (табл. 7).

Механизм горения металлов во многом определяется состоянием их окисла. Температура плавления летучих металлов значительно ниже температуры плавления их окислов. При этом последние представляют собой достаточно пористые образования.

При поднесении источника зажигания к поверхности металла* происходит его испарение и окисление. При достижении концентрации паров, равной нижнему концентрационному пределу, происходит их воспламенение. Зона диффузионного горения устанавливается у поверхности, большая доля тепла передается металлу и он нагревается до температуры кипения. Образующиеся пары, свободно диффундируя через пористую окисную пленку, поступают в зону горения. Кипение металла вызывает периодическое разрушение окисной пленки, что интенсифицирует горение. Продукты горения (окислы металлов) диффундируют не только к поверхности металла, способствуя образованию корки окисла, но и в окружающее пространство, где, конденсируясь, образуют твердые частички в виде белого дыма. Образование белого плотного дыма является визуальным признаком горения летучих металлов.

У нелетучих металлов, обладающих высокими температурами фазового перехода, при горении на поверхности образуется весьма плотная окисная пленка, которая хорошо сцепляется с поверхностью металла. В результате этого скорость диффузии паров металла через пленку резко снижается и крупные частицы, например, алюминия и бериллия, гореть не способны. Как правило, пожары таких металлов имеют место в том случае, когда они находятся в виде стружки, порошков и аэрозолей. Их горение происходит без образования плотного дыма. Образование плотной окисной пленки на поверхности металла приводит к взрыву частицы. Это явление особенно часто наблюдается при движении частицы в высокотемпературной окислительной среде, связывают с накоплением паров металлов под окисной пленкой с последующим внезапным ее разрывом. Это, естественно, приводит к резкой интенсификации горения.

Таблица 7

Группа	Химическая формула		Температура плавления, К		Температура кипения, К	
	Металл	Оксид	Металл п	Оксид	Металл п	Оксид
Летучие	Li	Li ₂ O	1454	1,700	116	2823
	Na	Na ₂ O	317	111	20	2190
	K	K ₂ O	337	700	1156	1750
	Mg	MgO	923	3075	1381	3350
Нелетучие	Al	Al ₂ O ₃ ,	932	241,8	2679	3800
	Be	BeO	1,556	2823	2750	4123
	Ti	TiO ₂	1950	211(38)	3550	4110

Для нелетучих металлов характерны высокие температуры плавления (выше 1000 К) и кипения (выше 1500 К), образующиеся при высоких температурах оксиды находятся в жидком состоянии и не дают продолжаться горению. Поэтому они могут гореть в состоянии порошков, тонкой проволоки, стружки, или в условиях очень высоких температур, без образования дыма.

Основными параметрами их горения являются время воспламенения и сгорания. Из теории диффузионного горения следует, что время сгорания частички металла t_r пропорционально квадрату ее диаметра d_0 . Экспериментальные данные показывают, что фактическая зависимость несколько отличается от теоретической.

- Повышение концентрации кислорода в атмосфере интенсифицирует горение металла. Частички алюминия диаметром $(53-66) \cdot 10^{-3}$ мм в атмосфере, содержащей 23% кислорода, сгорают за $12,7 \cdot 10^{-3}$ с, а при повышении концентрации окислителя до 60% — за $4,5 \cdot 10^{-3}$ с.

Однако для пожарно-технических расчетов большой интерес представляет не время сгорания частицы металла, а скорость распространения пламени по потоку взвеси частиц металла в окислителе. В табл. 8.8 приведены экспериментальные данные по скорости распространения пламени и массовой скорости выгорания взвеси частиц диаметрами менее 10^{-2} мм и $3 \cdot 10^{-2}$ мм алюминия в воздухе при различном коэффициенте избытка воздуха.

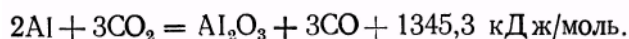
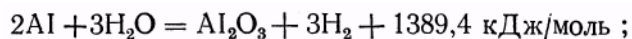
Таблица 8

Концентрация алюминия г/л-10 ³	Коэффициент избытка воздуха	Скорость распространения пламени, м/с		Массовая скорость выгорания, кг/(м ² -с)	
		$d < 10^{-2}$ мм	$d < 3 \cdot 10^{-2}$ мм	$d < 10^{-2}$ мм	$d < 3 \cdot 10^{-2}$ мм
100	3,15	0,21	0,15	0,275	0,196
150	2	0,285	0,19	0,387	ода
200	1,58	0,345	0,33	0,486	оде*
250	1,26	0,395	01,26	0,577	0,38

Анализ данных табл. 8 позволяет сделать следующие выводы.

1. С увеличением размера частиц горючего в воздухе скорость распространения пламени уменьшается.
2. При приближении состава горючей смеси (металл—воздух) к стехиометрической ($a=1$) скорость распространения пламени возрастает.
3. Скорость горения взвеси частиц металла в воздухе одного, порядка с нормальной скоростью распространения пламени по стехиометрическим смесям предельных углеводородов в воздухе—0,4м/с (табл. 8).

Горение металлов возможно не только в окислительной среде, но и в продуктах горения органических веществ. В этом случае горение протекает за счет экзотермической реакции восстановления воды до водорода, а двуокиси углерода до его окисла по реакции:



Вода при температурах выше 1700 °С разлагается на водород и кислород, образуя гремучую смесь (возможен взрыв), поэтому её нельзя подавать на раскалённые поверхности.

При тушении металлов не допускается использовать пену, воду и др. средства на её основе. CO₂, порошки общего назначения, хладоны не дают эффекта. Следует использовать специальные порошки: ПС, МГС, РС, ПГС-М, объёмное тушение аргоном, комбинированным составом (N₂ + CO₂).