

Киреев А.А., канд. хим. наук, доцент

Академия гражданской защиты Украины

**ОЦЕНКА ОХЛАЖДАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ,
ИСПОЛЬЗУЮЩИХСЯ НА ЭТАПАХ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ,
И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ**
(представлено д-ром техн. наук Абрамовым Ю.А.)

Рассмотрен алгоритм расчета охлаждающего действия компонентов гелеобразующих составов, которые предлагается использовать для целей огнезащиты, огнетушения, а также борьбы с химическим и радиационным заражением в условиях пожара. На основании термодинамического подхода установлено, что охлаждающее действие водных растворов солей, превышает охлаждающее действие тех же масс воды и соли, из которых состоит раствор, на величину большую, чем теплота растворения соли в воде. Показано, что охлаждающее действие воды превышает охлаждающее действие такой же массы раствора соли в воде.

Постановка проблемы. Анализ последних достижений и публикаций. До настоящего времени вода остаётся основным огнетушащим средством. Её использование при тушении пожаров значительно превосходит использование всех остальных средств пожаротушения вместе взятых. Однако низкий коэффициент использования воды приводит к существенному снижению эффективности её применения в целях пожаротушения [1]. Вода также используется в качестве поглотителя при химических авариях и в качестве средства борьбы с радиоактивной пылью [2]. Из-за стекания с наклонных и вертикальных поверхностей и быстрого испарения воды эффективность её использования в борьбе с радиационным и химическим загрязнением существенно уменьшается.

Для решения этой проблемы при тушении пожаров было предложено использовать гелеобразующие составы [3,4]. Они представляют собой два отдельно хранимых и одновременно подаваемых состава. Первый состав представляет собой раствор гелеобразующего компонента. Второй состав – раствор катализатора гелеобразования. При одновременной подаче двух составов они смешиваются на горящих или защищаемых поверхностях. Между компонентами растворов происходит взаимодействие, приводящее к образованию стойкого геля. Гель образует на поверхности нетекущий огнезащитный слой, который легко удерживается на вертикальных и наклонных поверхностях. Гелеобразный слой содержит большое количество воды, испарение которой существенно замедляется по сравнению с чистой

жидкостью. Это существенно повышает эффективность использования воды для целей пожаротушения, огнезащиты, защиты от химического и радиационного загрязнения. Комплексное действие гелеобразующих составов позволяет использовать их при ликвидации многофакторных чрезвычайных ситуаций, в частности, в случае, когда радиационная и химическая авария сопровождаются пожаром.

Как известно, основными механизмами прекращения горения являются: охлаждение зоны горения или горящего вещества, разбавление веществ, участвующих в процессе горения, изоляция горючих веществ от зоны горения, ингибирование химической реакции окисления и срыв пламени. Гелеобразующие огнетушащие и огнезащитные составы обладают основными механизмами прекращения горения. Так как они представляют собой водные растворы с содержанием воды 60-94 %, то очевидно их высокое охлаждающее действие. Высокое содержание воды в гелеобразующих составах обеспечивает разбавляющее действие её паров. Образующийся на защищаемой поверхности слой геля обеспечивает изолирующее действие. Кроме того, после испарения воды из капель распыленных компонентов гелеобразующих составов образуются аэрозоли твердых частиц. Это приводит к возможности ингибирования процесса горения.

Постановка задачи и её решение. При тушении твердых горючих материалов, способных аккумулировать большие количества тепла, решающим фактором окончательного прекращения процесса горения является охлаждение этих материалов до температуры, не допускающей повторного воспламенения. Вода является веществом, обладающим уникальным охлаждающим действием. Водные растворы сохраняют высокое охлаждающее действие. Однако, количественного сопоставления охлаждающего действия воды и водных растворов проведено не было.

Проведем сравнение охлаждающего действия воды и водных растворов солей, использующихся в качестве катализаторов гелеобразования (CaCl_2 , MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Для этого сопоставим количества тепла, ушедшее на нагревание соответствующих жидкостей, их испарение и последующий нагрев паров воды. В случае раствора учтем и количество тепла, ушедшего на нагревание твердого вещества, которое образовалось после испарения воды.

Первоначально сопоставим охлаждающее действие некоторой массы раствора с тем же количеством воды и растворенного вещества, которое содержится в этом растворе. Расчет для воды и чистого твердого вещества не представляет затруднений.

$$\begin{aligned}
 Q(H_2O) &= Q_{нагр}(H_2O) + Q_{исп}(H_2O) + Q_{нагр}(H_2O, пар) = \\
 &= C_p(H_2O) \cdot m(H_2O) \cdot \Delta T_1 + \Delta H_{исп}(H_2O) \cdot m(H_2O) + \\
 &+ C_p(H_2O, пар) \cdot m(H_2O) \cdot \Delta T_2,
 \end{aligned}$$

где $Q_{(нагр)}(H_2O)$ – теплота, необходимая для нагревания воды от начальной температуры (T_0) до 100 °С; $\Delta T_1 = 100 - T_0$;

$Q_{исп}(H_2O)$ – теплота, необходимая для испарения воды массой $m(H_2O)$;

$Q_{(нагр)}(H_2O, пар)$ – теплота, необходимая для нагревания паров воды массой $m(H_2O)$ от температуры 100 °С до конечной температуры T_1 ;

$\Delta T_2 = T_1 - 100$;

$C_p(H_2O)$, $C_p(H_2O, пар)$, – соответственно удельные теплоёмкости жидкой воды и паров воды;

$\Delta H_{исп}(H_2O)$ – удельная теплота испарения воды.

В качестве твердого вещества рассмотрим вещество, не претерпевающее фазовых превращений вплоть до температуры T_1 . Охлаждающее действие такого вещества будет равно:

$$Q_{(A)} = C_p(A) \cdot m(A) \cdot \Delta T = C_p(A) \cdot m(A) (T_1 - T_0),$$

где $C_p(A)$ – удельная теплоёмкость вещества А;

$m(A)$ – масса этого вещества.

Провести такой расчет для раствора, состоящего из воды массой $m(H_2O)$ и растворенного в ней твердого вещества А массой $m(A)$ затруднительно, так как при испарении воды из раствора изменяется его концентрация а, значит, и теплота испарения. Кроме того, для веществ, образующих кристаллогидраты, необходимы труднодоступные данные по теплотам ступенчатой дегидратации. Однако, это затруднение можно обойти. Для этого процесс перехода раствора от температуры T_0 в состояние водяного пара и твердого вещества А при температуре T_1 (прямой процесс) разобьем на две стадии (рис.1). Первая стадия – переход из состояния раствора вещества А в воде при $T=T_0$ в состояние чистой воды и чистого вещества А при той же температуре. Тепловой эффект этой стадии обозначим ΔH_2 . Вторая стадия – переход чистой воды и чистого вещества А при температуре T_0 в состояние пара при температуре T_2 и чистого вещества А при той же температуре. Тепловой эффект этой стадии обозначим ΔH_3 .

Соответствующий тепловой эффект прямого процесса перехода из состояния раствора вещества А в воде при температуре T_0 в состояние паров воды и чистого вещества А при температуре

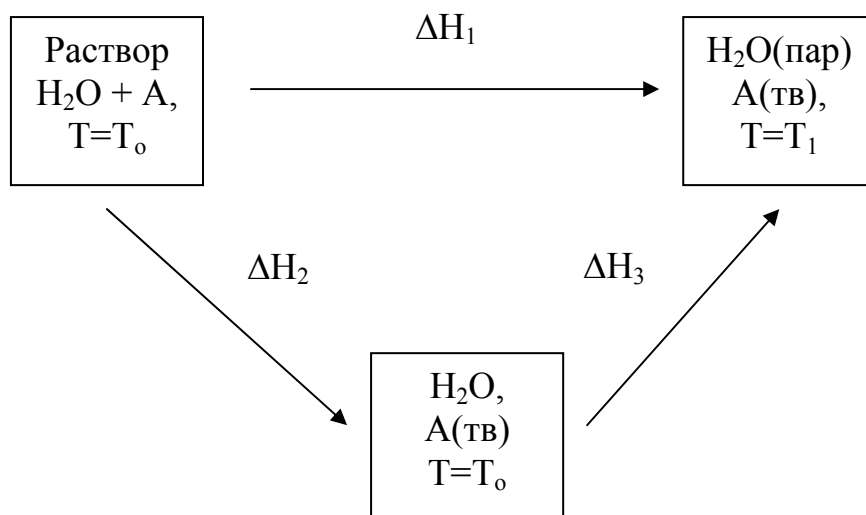


Рис. 1 – Два пути перехода раствора от начальной T_0 температуры до температуры T_1

T_1 обозначим ΔH_1 . В соответствии с законом Гесса – тепловой эффект не зависит от пути процесса, а только от начального и конечного состояния:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3. \quad (1)$$

Очевидно, что ΔH_1 представляет собой охлаждающее действие раствора вещества A в воде, а ΔH_3 – это охлаждающее действие таких же масс вещества A и воды, как и в рассматриваемом растворе. ΔH_2 – представляет собой интегральную теплоту растворения вещества A в воде, взятую с обратным знаком:

$$\Delta H_2 = - \Delta H_{\text{раств.}} \quad (2)$$

С учетом соотношения (2) уравнение (1) можно записать:

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_{\text{раств.}} \quad (3)$$

Соотношение (3) равнозначно утверждению – охлаждающее действие раствора отличается от охлаждающего действия такой же массы чистых веществ, которая содержится в этом растворе на интегральную теплоту растворения этого вещества в воде. Причем, если вещество растворяется в воде с выделением тепла ($\Delta H_{\text{раств.}} < 0$), то охлаждающее действие раствора превышает охлаждающее действие такой же массы чистого вещества и воды, которые содержатся в этом растворе. Если же твердое вещество

растворяется в воде с поглощением тепла ($\Delta H_{\text{раств}} > 0$), то охлаждающее действие такого раствора будет меньше охлаждающего действия соответствующих масс чистых веществ, образующих раствор.

Преимущество уравнения (3) заключается в том, что интегральные теплоты растворения большинства веществ известны и приведены в химических справочниках [5,6].

В таблице 1 приведены результаты расчетов интегральных теплот растворения трех солей, использующихся в качестве катализаторов гелеобразования. Теплоты растворения отнесены к 1 килограмму растворов с концентрациями солей 10, 20 и 30 массовых %.

Таблица 1 – Значения теплот растворения ($\Delta H_{\text{раств}}$), гидратации ($\Delta H_{\text{гидр}}$) и их разности для водных растворов разных концентраций

Вещество	$-\Delta H_{\text{раств}}$ (кДж/кг)			$\Delta H_{\text{гидр}}$, (кДж/кг)			$\Delta H_{\text{гидр}} - \Delta H_{\text{раств}}$ (кДж/кг)		
	10%	20%	30%	10%	20%	30%	10%	20%	30%
CaCl ₂	71	138	203	101	201	302	172	339	505
MgSO ₄	72	142	207	27	54	81	99	196	288
Al ₂ (SO ₄) ₃	100	196	273*	15	29	43*	115	225	316*

* – для насыщенного раствора Al₂(SO₄)₃.

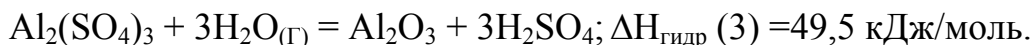
При расчетах использовались интегральные теплоты растворения, полученные интерполяцией литературных данных [5]. Погрешность расчетов определяется погрешностью интерполяционных процедур и не превышает 1 кДж/кг.

Как видно из приведенных в таблице 1 данных, охлаждающее действие рассматриваемых растворов превышает охлаждающее действие такой же массы чистого вещества и воды, которые содержатся в этом растворе. Это превышение для концентрированных растворов достигает 200–300 кДж на 1 кг раствора, что соответствует 10-15 % от величины теплоты испарения воды. Анализ литературных данных по теплотам растворения также указывает, что для других веществ нельзя ожидать существенного повышения охлаждающего действия по сравнению с рассмотренными солями.

Необходимо также отметить, что, несмотря на строгость чисто термодинамического расчета, он справедлив только при точном выполнении указанных условий. В частности, условия о том, что при полном испарении воды из раствора вещества А образуется чистое вещество и пары воды. В реальности, для многих веществ удаление последних порций воды сопровождается гидролизом. Для солей двухвалентных металлов процесс гидро-

лиза может быть частичным, а для солей трехвалентных металлов обычно протекает необратимо до конца.

Провести точный учет вклада процесса гидролиза в охлаждающее действие раствора затруднительно. Это объясняется тем, что в большинстве случаев неизвестен качественный и количественный состав продуктов гидролиза. В качестве оценочных значений можно принять значения тепловых эффектов полного гидролиза рассматриваемых солей при стандартных условиях. Ниже приведены уравнения реакций гидролиза солей и соответствующие им значения тепловых эффектов. Эти расчеты проведены с использованием теплот образования веществ, заимствованных в литературе [5,6].



Как видно из приведенных результатов, для всех рассмотренных реакций, $\Delta H_{\text{гидр}} > 0$, что подтверждает известный факт об эндотермичности процесса гидролиза. Приведенные выше теплоты гидролиза пересчитаны на такие количества веществ, которые присутствуют в 1 кг 10, 20 и 30% водных растворов. Эти результаты приведены в таблице 1. Сравнение теплот гидролиза и теплот растворения позволяют заключить, что они являются величинами одного порядка. Это, в свою очередь, означает, что точный расчет охлаждающего эффекта раствора должен учитывать обе величины.

Для учета гидролиза, дополним схему (рис.1) стадией, учитывающей гидролиз (рис. 2).

Очевидно, что охлаждающее действие раствора будет включать три составляющие:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_3 - \Delta H_{\text{раств}} + \Delta H_{\text{гидр}} \quad (4)$$

Для веществ, растворяющихся в воде с выделением тепла ($\Delta H_{\text{раств}} < 0$), все три составляющих будут положительными. Это означает, что увеличение экзотермичности растворения и эндотермичности процесса гидролиза будут увеличивать охлаждающее действие раствора. В таблице 1 приведены суммарные вклады теплот растворения и теплот гидролиза в охлаждающее действие раствора ($\Delta H_{\text{гидр}} - \Delta H_{\text{раств}}$) для трёх рассмотренных выше солей. Как видно из этих данных, суммарный вклад двух составляющих для 30% растворов составляет 300–500 кДж/кг, что приближается

к 25% от величины теплоты испарения воды. Однако, необходимо иметь в виду, что численные значения ($\Delta H_{\text{гидр}} - \Delta H_{\text{раств}}$) нужно рассматривать как максимальные из-за неопределенности с глубиной протекания реакции гидролиза.

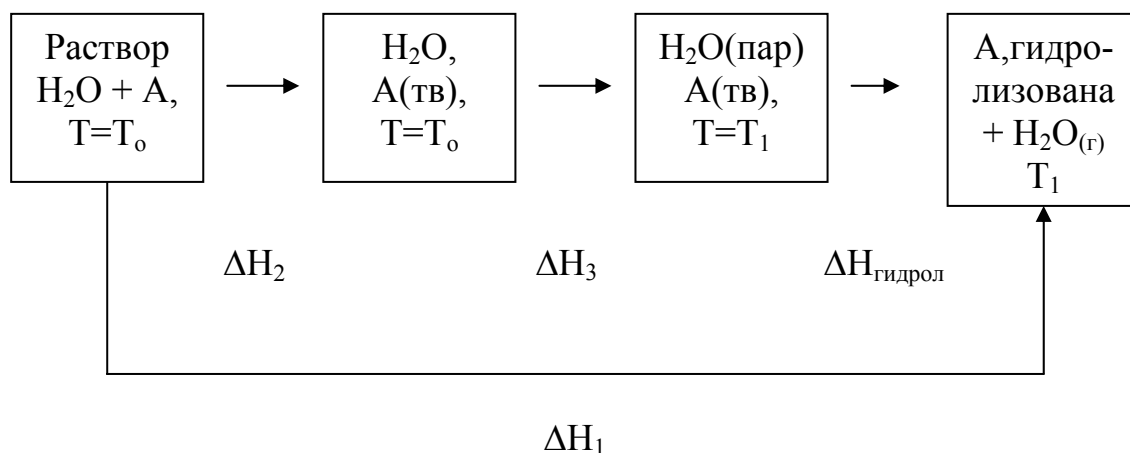


Рис. 2 – Два пути перехода раствора от начальной T_0 температуры до температуры T_1 с учетом стадии гидролиза

Выше было проведено сравнение охлаждающего действия водного раствора твердого вещества и охлаждающее действие воды и чистого твердого вещества, взятые в тех же количества, в которых они содержатся в растворе. Практически более актуальным является сравнение охлаждающих действий одинаковых масс раствора и воды.

Сначала рассчитаем охлаждающее действие раствора. Для этого определим составляющую ΔH_3 .

$$\Delta H_3 = \Delta H_3(H_2O) + \Delta H_3(A) = C_p(H_2O) \cdot m(H_2O) \cdot (100 - T_0) + \Delta H_{\text{исп}}(H_2O) \cdot m(H_2O) + C_p(H_2O_{\text{пар}}) \cdot m(H_2O) \cdot (T_2 - 100) + C_p(A) \cdot m(A) \cdot (T_2 - T_0).$$

Для вещества A принято, что оно в рассматриваемой области температур не претерпевает фазовых и полиморфных превращений. Если принять, что $T_0 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, а $T_1 = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ (выше температуры разложения кристаллогидратов рассматриваемых веществ) можно рассчитать $\Delta H_3(H_2O)$ и $\Delta H_3(A)$ для 10%, 20% и 30% растворов. Соответствующие результаты для суммарной массы воды и твердого вещества A в 1 кг для растворов разных концентраций приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения ΔH_3 для воды (ΔH_3 (H_2O)), вещества А (ΔH_3 (А)) и их сумма (ΔH_3) для масс соответствующих растворам разных концентраций

Вещества	10% соли			20% соли			30% соли		
	ΔH_3 (H_2O)	ΔH_3 (А)	ΔH_3	ΔH_3 (H_2O)	ΔH_3 (А)	ΔH_3	ΔH_3 (H_2O)	ΔH_3 (А)	ΔH_3
	кДж	кДж	кДж	кДж	кДж	кДж	кДж	кДж	кДж
CaCl ₂	2991	25	3016	2659	49	2708	2326	74	2400
MgSO ₄	2991	30	3021	2659	60	2719	2326	90	2416
Al ₂ (SO ₄) ₃	2991	28	3019	2659	57	2716	2376*	81	2407

* – для насыщенного раствора Al₂(SO₄)₃.

В таблице 3 приведены результаты расчетов по охлаждающему действию 1 кг растворов ($\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_{\text{раств}}$) для избранного интервала температур.

Таблица 3 – Охлаждающих действий 1 кг растворов CaCl₂, MgSO₄ и Al₂(SO₄)₃ ($\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_{\text{раств}}$) при различных концентрациях соли

Вещества	ΔH_1 , кДж/кг		
	10%	20%	30%
CaCl ₂	3087	2846	2603
MgSO ₄	3093	2861	2623
Al ₂ (SO ₄) ₃	3119	2912	2680*

* – для насыщенного раствора Al₂(SO₄)₃.

Рассчитанное для этого же интервала температур охлаждающее действие воды составляет 3324 кДж/кг, что заметно превосходит охлаждающее действие водных растворов рассмотренных солей. Причем, с увеличением концентрации растворов эта разница возрастает. Как показывают данные таблицы 1, учёт гидролиза принципиально не меняет соотношение охлаждающих действий растворов и воды.

Выводы. Рассмотрены водные растворы солей, используемых в качестве компонентов гелеобразующих систем, которые предложено применять для целей огнетушения, огнезащиты, а также борьбы с радиационным и химическим заражением. Для этих растворов установлено, что их охлаждающее действие превышает охлаждающее действие тех же масс воды и соли, из которых состоит раствор, на величину теплоты растворения соли в воде, если соль растворяется с выделением тепла. В случае эндотермичности процесса растворения соли, охлаждающее действие раствора становится меньшим на теплоту растворения соли. Для солей, подвергающихся гидролизу, охлаждающее действие возрастает на величину теплоты

процесса гидролиза. Показано, что охлаждающее действие воды превышает охлаждающее действие такой же массы раствора соли в воде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарахно О.В., Шаршанов А.Я. Фізико–хімічні основи використання води в пожежній справі. Харків, 2004. – С252.
2. Защита от оружия массового поражения/Под ред. В.В. Мясников. М.: Воениздат. 1989.–С.398.
3. Патент. 60882 Україна, МКІ 7А62С1/00. Спосіб гасіння пожежі та склад для його здійснення/Борисов П.Ф., Росоха В.О., Абрамов Ю.О., Кіреєв О.О., Бабенко О.В. (Україна). АПБУ.-№ 2003032600. Заявл. 25.03.2003; опубл. 15.10.2003, бюл. № 10, 2003.
4. Патент 2264242 Российская федерация. МПК7 А62С, 5/033.Способ тушения пожара и состав для его осуществления Борисов П.Ф., Росоха В.Е., Абрамов Ю.А., Киреев А.А., Бабенко А.В. Заявка №2003237256/12. Заявл. 23.12.2003, Опубл. 20.11.10.2005, Бюл. №32
5. Краткий справочник физико-химических величин. Изд-ие 8-е//Под ред. А.А. Равделя и А.М. Понамарёвой. Ленинград.: Химия. 1983. – С.232.
6. Справочник химика. Издание 4-е. Т-3. М.-Л.: Химия. 1963.– С.920.

