

На підставі проведених випробувань зроблено такі висновки:

– значення мінімальних вогнегасних концентрацій, визначених методом «камери» для розробленого дослідного АУС «Багр-1» на основі бінарної суміші неорганічних солей калію дорівнює $5,9 \pm 0,8 \text{ г/м}^3$ та, відповідно $17 \pm 0,8 \text{ г/м}^3$ для АУС «СОЮЗ»;

-- значення мінімальних вогнегасних концентрацій, визначених методом «циліндра» для розробленого дослідного АУС «Багр-1» на основі бінарної суміші неорганічних солей калію дорівнює $22,03 \pm 0,8 \text{ г/м}^3$ та, відповідно $42 \pm 0,8 \text{ г/м}^3$ для АУС «СОЮЗ»;

За своєю вогнегасною ефективністю в умовах проведених визначень АУС «Багр-1» перевищує в 2-рази АУС «СОЮЗ».

ЛІТЕРАТУРА

1. В.М. Баланюк, С.С. Левуш, Б.Т. Грималюк. Особливості пожежогасіння аерозольними сумішами, переваги та недоліки методу // Пожежна безпека. ЛПБ. – 2002. – №2. – С. 59-61.

2. Методика визначення мінімальних вогнегасних концентрацій засобів газового пожежогасіння методом “циліндра” // (Затверджена Першим заступником начальника УкрНДППБ МВС України, 1997р.).

3. Деклараційний патент №3777. Україна. МПК 7A62D1/06. Аерозольутворювальний твердопаливний склад для гасіння пожежі / Баланюк В.М. – Заявл. 26.10.2004, № 20041008735, Опубл. 15.07.2005, Бюл. №7. – 2 с.

УДК 614.84

Ю.А. Абрамов, д.т.н., проф.р, А.А. Киреев, к.хим.н., доц. (Университет гражданской защиты Украины),

О.Н. Щербина, к.фарм.н., доц. (Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности)

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОГНЕЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ НА ДРЕВЕСИНУ ГЕЛЕЙ СИСТЕМЫ $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$

Термогравиметрическим методом изучены свойства огнетушащих и огнезащитных гелей системы $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ нанесенных на инертный носитель и на древесину. Установлено, что огнезащитное действие гелевых покрытий зависит от толщины гелевого покрытия и от состава гелеобразующей системы. Наилучшими огнезащитными свойствами обладают гели с избытком силикатной составляющей. Брусочки древесины, покрытые гелевыми покрытиями толщиной более 3,5 мм, не воспламеняются под действием открытого пламени.

Постановка проблемы. Ранее для повышения эффективности пожаротушения и целей оперативной огнезащиты были предложены огнетушащие и огнезащитные гелеобразующие системы [1-3]. 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 растворов 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.

Преимущество гелеобразующих огнетушащих и огнезащитных составов перед водой заключается в существенном уменьшении потерь огнетушащего вещества за счет отсутствия стекания с наклонных и вертикальных поверхностей. Это позволяет не только уменьшить расход огнетушащих веществ, но и уменьшить убытки от залива низлежащих этажей. Ещё одним преимуществом гелеобразующих огнетушащих составов является их высокое огнезащитное действие.

Анализ последних достижений и публикаций. В работах [4-5] были изучены огнезащитные свойства ряда систем. В частности установлено, что гелеобразные слои толщиной 1-2 мм защищают образцы древесины от прямого действия пламени в течение 3-20 минут. Было установлено, что огнезащитные свойства гелеобразных покрытий зависят от их качественного и количественного состава, а также от толщины гелевого слоя. Однако, полученные результаты не нашли соответствующего объяснения.

Постановка задачи и её решение. Для объяснения причин существенного различия огнезащитного действия гелеобразных слоёв различного химического состава необходимо провести комплекс термических исследований. Для изучения термических свойств материалов наиболее целесообразным является применение методов термогравиметрии (ТГМ) и дифференциального термического анализа (ДТА). Целесообразным является проведение экспериментов в условиях близких к реальным условиям пожара. Подобные условия моделируются на установке ОТМ.

Существующие лабораторные установки для проведения ТГМ-исследований предполагают использование весов непрерывного взвешивания (термовесов), электрической печи (муфеля) и приборов регистрирующих и программирующих изменение температуры. За основу лабораторной установки была взята установка ОТМ. В ней вместо муфеля была использована газовая горелка, с регулируемым расходом газа. Испытуемый образец подвешивался на тонкой нити из нержавеющей стали к одному из коромысел весов. Сам образец, как и в установке ОТМ, находился в верхней части пламени газовой горелки, чем воспроизводились условия изотермического варианта метода ТГМ. Для организации возможности визуального наблюдения за исследуемыми образцами из установки ОТМ была исключена «керамическая труба». Для организации отвода тепла от весов была использована система тепловых экранов.

Первоначально для исключения влияния огнезащищаемого материала на поведение гелеобразных слоёв были проведены ТГМ-исследования этих покрытий на инертном носителе – нержавеющей стали. Слой геля наносился путем распыления компонентов гелеобразующей системы [6]. Толщина слоя геля определялась весовым методом.

Первоначально для термических исследований были взяты образцы размером $6 \times 15 \times 0,1$ см, подобно тем, которые используются при работе на установке ОТМ. Однако, было установлено существенное различие в тепловом воздействии на нижнюю и верхнюю части образца. Нижняя часть практически полностью теряла влагу, а верхняя ещё содержала химически несвязанную воду. Для выравнивания условий теплового воздействия высота исследуемых образцов была уменьшена в три раза. Таким образом, были выбраны размеры образцов $6 \times 5 \times 0,1$ см для стали и $6 \times 5 \times 1$ см для древесины.

В ходе эксперимента сначала определялась масса необработанного образца. Затем определялась масса обработанного со всех сторон образца. Особое внимание обращалось на обработку торцов деревянных брусков, так как горение всегда начиналось с них. После этого под образец вводилась зажжённая газовая горелка. Затем фиксировалась масса образца через равные промежутки времени (30 с). Точность взвешивания с помощью весов ТНВ-600 составляла 0,01 г. Время реагирования весов на изменение массы не превышало 1,5 с.

Были исследованы гели системы $MgCl_2 + Na_2O \cdot 2,7SiO_2$ при разных концентрациях компонентов и разных толщинах гелеобразного слоя. На рисунке 1 приведены зависимости

изменения массы образцов от времени экспозиции в пламени горелки для образцов системы $MgCl_2(9,0\%)+Na_2O \cdot 2,7SiO_2(9,5\%)$, нанесенных на стальную пластинку.

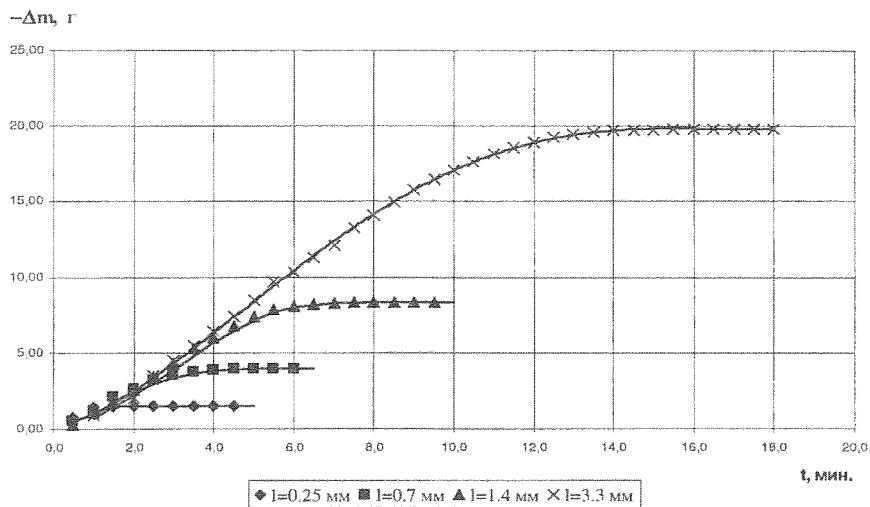


Рис. 1. Зависимость изменения массы гелевого слоя, нанесенного на стальную пластинку, от времени нагрева для системы $MgCl_2(9,0\%)+Na_2O \cdot 2,7SiO_2(9,5\%)$

Аналогичные зависимости имеют место и для всех изученных гелевых покрытий. Как видно из рис.1 масса геля на начальном этапе уменьшается практически линейно со временем. В дальнейшем изменение массы со временем замедляется, и через некоторое время, которое зависит в основном от толщины слоя геля, его масса становится постоянной. Анализ зависимостей времени достижения постоянной массы от толщины гелевого слоя позволил установить между ними линейный характер зависимости (рис.2).

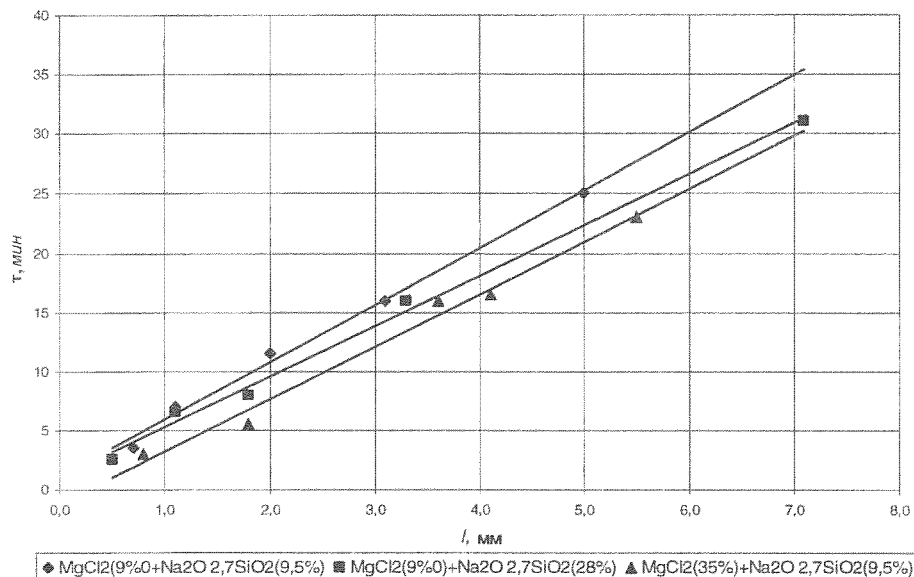


Рис. 2. Зависимость времени достижения постоянной массы при воздействии пламени от толщины слоя геля

Изменение массы геля на начальном этапе обусловлено удалением воды из слоя геля. Процесс кипения водных растворов, содержащихся в слое геля, отчетливо фиксируется

визуально. По мере удаления воды концентрация растворов (NaCl , MgCl_2 , $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$) и температура жидкой фазы в гелеобразном слое растет. В дальнейшем начинается разложение кристаллогидратов и десорбция воды из силикагеля. При удалении последних порций воды, в случае избытка в системе хлорида магния, происходит разложение этой соли. Выделение хлороводорода было экспериментально зафиксировано во всех системах содержащих избыток магний хлорида.

Визуальные наблюдения позволили установить ряд закономерностей в поведении гелевых покрытий, нанесенных на стальные пластинки, при действии пламени. В случаях тонких слоёв (менее 1 мм) при нагревании покрытия наблюдается легкое растрескивание, которое приводит к локальному оголению поверхности металлической пластинки. Более толстые покрытия, несмотря на растрескивание, не оголяют поверхность металла. Гелевые покрытия, полученные в системах с избытком силикатной составляющей, при нагревании заметно вспучиваются. Коэффициент вспучивания для систем с концентрацией полисиликата натрия 28 % достигает значений 3-4.

Аналогично опытам с покрытиями на стальной пластинке были проведены термогравиметрические исследования брусков из древесины, покрытых слоем огнезащитного геля (система $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$), при разных концентрациях компонентов и разных толщинах гелеобразного слоя. На рис. 3 приведена зависимость изменения массы деревянного образца, покрытого гелем $\text{MgCl}_2(35\%) + \text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(9,5\%)$ толщиной 1,9 мм, от времени экспозиции в пламени. Одновременно, для сравнения, приведена соответствующая графическая зависимость для образца из нержавеющей стали, покрытой огнезащитным гелем такого же состава и толщины.

Как видно из рис.3, воспламенение деревянного образца наступает через 4 минуты. Этому времени отвечает только потеря 76 % массы геля, нанесенного на металлический образец, который находился в точно таких же условиях. В других случаях воспламенение также наступает до окончания потери массы гелевых покрытий.

В таблице приведены времена воспламенения образцов древесины защищенных слоями гелей $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$ для разных толщин этих слоёв, а также незащищенной древесины и древесины смоченной водой путем погружения на время 10 с.

Одновременно с термогравиметрическими исследованиями визуально фиксировалось загорание образцов, характер их горения и поведение после удаления от

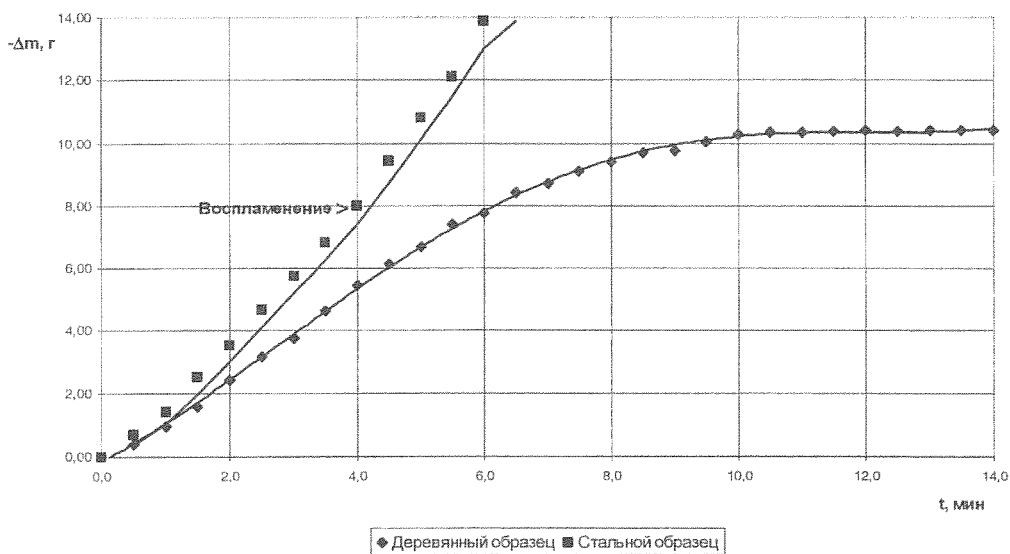


Рис. 3. Зависимость изменения массы деревянного и металлического образцов, покрытых гелем $\text{MgCl}_2(35\%) + \text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(9,5\%)$ толщиной 1,9 мм, от времени экспозиции в пламени

Значения времени воспламенения (τ) для огнезащитных
гелевых покрытий различной толщины (l)

Система	Сухая древесина	Смоченная водой древесина	MgCl ₂ (35%)+Na ₂ O 2,7 SiO ₂ (9,5%)											
			0,8	1,9	3,5	4,1	5,5							
l , мм														
τ , мин	0,25-0,42	0,83-1	2,5	4	16*	–	–							

Система	MgCl ₂ (9,0%)+Na ₂ O 2,7SiO ₂ (9,5%)					MgCl ₂ (9,0%)+Na ₂ O 2,7 SiO ₂ (28%)					MgCl ₂ (18%)+Na ₂ O 2,7 SiO ₂ (28%)				
	0,7	1,1	2,0	3,1	5,0	0,9	1,5	2,3	3,0	4,1	0,8	1,5	2,6	3,3	5,5
l , мм															
τ , мин	2,5	3	4,5	9	–	3,0	4	6,0	15,5*	–	2,5	4	6	16*	–

*– слабое локальное горение; – отсутствие горения более 30 минут.

источника пламени. Поведение образцов древесины, защищенных гелями, существенно зависело от толщины огнезащитного слоя.

Воспламенение брусков, защищенных тонким слоем геля (до 1 мм), всегда начиналось с вершин, затем пламя распространялось на ребра бруска. После чего загорались меньшие грани и в конце большие грани бруска. Время загорания вершин и ребер бруска плохо воспроизводилось в отличие от времени воспламенения граней. Так как времена загорания малых и больших граней отличались незначительно, за время загорания бруска бралось время перехода пламени от малых граней к большим. После удаления газовой горелки горение таких образцов прекращалось в течение ~5 с. Во время нахождения в пламени образцов древесины, покрытых тонкими слоями геля, наблюдалось небольшое растрескивание огнезащитного слоя и в ~20 % случаев отслаивание небольших фрагментов покрытия.

Образцы, защищенные слоем геля толщиной 1–3,5 мм, в большинстве случаев, вели себя отличным образом по сравнению с образцами, защищенными более тонкими слоями геля. Горение таких образцов древесины происходило в основном в районе трещин и небольших отверстий, образованных прорывающимися газообразными продуктами термодеструкции древесины. Интенсивность горения была незначительной. При этом, чем толще огнезащитный слой геля, тем слабее горение. При толщинах гелевого слоя 2,5–3,5 мм небольшие язычки пламени постепенно исчезают в одних местах и появляются в других. После удаления газовой горелки горение таких образцов прекращалось в течение 1–2 с при толщине покрытия 1–2 мм и практически мгновенно при толщине 2–3,5 мм. Растрескивание гелевых покрытий толщиной 1–3,5 мм незначительно. Отслаивание небольших фрагментов огнезащитного слоя наблюдалась менее чем в 10 % случаев.

Деревянные бруски, защищенные слоями геля толщиной более 3,5 мм, в подавляющем числе случаев не воспламенялись. Иногда наблюдались слабые точечные язычки пламени в местах прорыва газообразных продуктов термодеструкции древесины, которые в течение 10–20 с исчезали. В нескольких случаях опыты с толстыми слоями огнезащитных гелей продолжались до 1 часа, но пламенное горение таких образцов так и не наступило. Последующее изучение остатков древесины под слоем огнезащитного ксерогеля (высушенного геля) обнаружило почти полностью закарбонизованный остаток исследуемого образца. Однако сам образец, несмотря на некоторое уменьшение своих размеров, сохранил свою целостность и частично прочность.

Особо необходимо отметить то, что гелевые покрытия, полученные в системах с избытком силикатной составляющей, при нагревании заметно вспучивались. Это снижало теплопроводность огнезащитного слоя и соответственно затрудняло воспламенение деревянных образцов. Повышенные огнезащитные свойства гелевых покрытий с избытком

силикатной составляющей были ранее установлены при экспериментах на установке ОТМ [5]. Обращает на себя внимание, что визуально фиксируемое время воспламенения, используемое в настоящей работе, не совпадает с фиксацией воспламенения с помощью термопары на установке ОТМ. Это связано с тем, что на установке ОТМ фактически фиксируется момент, когда теплоты экзотермических процессов (горения) начинают превышать теплоты эндотермических процессов (термодеструкция древесины, нагревание и испарение воды, разрушение кристаллогидратов, десорбция воды). Это приводит к тому, что тепло выделяющееся при воспламенении нижней части образца, компенсируется потерями тепла в верхней его части. Так как горение образца покрытого огнезащитным гелем распространяется медленно, то и разница в фиксации температуры воспламенения существенно отличаются.

Выводы. Сконструирована и изготовлена лабораторная установка для изотермического варианта термогравиметрического метода с использованием в качестве нагревательного элемента – газовой горелки. С её помощью изучен характер изменения массы огнезащитных и огнетушащих покрытий гелеобразующей системы $MgCl_2 + Na_2O \cdot 2,7SiO_2$. Установлено, что время достижения образцами постоянной массы линейно зависит от толщины слоя геля. Изучены огнезащитные свойства гелеобразных слоёв нанесённых на древесину. Установлено, что огнезащитное действие гелевых покрытий зависит от толщины защитного слоя и от состава гелеобразующей системы. Показано, что воспламенение древесины, защищенной гелеобразными слоями толщиной до 3,5 мм, наступает до момента удаления из покрытия всей воды, а более толстые покрытия препятствуют воспламенению. Наилучшими огнезащитными свойствами обладают гели с избытком силикатной составляющей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент 2264242 Российская федерация. МПК7 А62 С 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, Оpubл. 20.11.10.2005, Бюл. №32.
2. Кірсев О.О., Бабенко О.В. Обґрунтування вибору систем для дослідження явища гелеутворення при розробці нових рідинних засобів пожежегасіння // Проблеми пожежної безпеки, 2002, вип.12. – С.107-110.
3. Пат. 60882 Україна, МКІ 7А62С1/00. Спосіб гасіння пожежі та склад для його здійснення / Борисов П.Ф., Росоха В.О., Абрамов Ю.О., Кірсев О.О., Бабенко О.В. (Україна).- № 2003032600. Заявл. 25.03.2003; опубл. 15.10.2003, бюл. № 10, 2003.
4. Абрамов Ю.О., Кірсев О.О., Щербина О.М. Дослідження впливу товщини шару гелю на його вогнегасні властивості // Пожежна безпека, 2006, № 8, с. 159-162.
5. Кірсев О.О., Муравйов С.Д., Бабенко О.В. Можливість використання гелеутворюючих систем для попередження, локалізації та ліквідації пожеж та загорянь // Хранение и переработка зерна. № 12 (54). – 2003. – С. 52 – 54.
6. ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
7. Кірсев О.О., Бабенко О.В., Бронжасєв М.Ф., Мишурова Т.В. Дослідження властивостей розчинів гелеутворюючих систем та установка для його здійснення// Проблеми пожежної безпеки, 2003, вип.13. – С. 52-56.