

МЕХАНІЗМ ДІЇ ТА МЕТОДОЛОГІЯ РОЗРОБЛЕННЯ РЕЦЕПТУР ПОРОШКОВИХ ВОГНЕГАСНИХ ЗАСОБІВ ДЛЯ ГАСІННЯ ПОЖЕЖ КЛАСУ А

Розглянуто компоненти та механізм їх вогнегасної дії при гасінні гомогенного та гетерогенного полум'я. На основі вивчення компонентів вогнегасних порошоків та механізму їх дії встановлено основні фактори, що впливають на ефективність та повноту гасіння пожеж класу А, та визначено принцип методології розроблення рецептур порошоків вогнегасних засобів, який вказує, що напрям пошуку лежить у розробці синергічних багатокомпонентних порошоків високодисперсних сумішей. Частинки порошку внаслідок випаровування або розкладу в полум'ї забезпечуватимуть високу інгібувальну та можливо флегматизувальну здатність, яка забезпечить ефективне гасіння полум'яного горіння, а поверхнева взаємодія солей між собою та полум'ям приведе до створення ізолювальної плівки, яка має припинити гетерогенне горіння.

Ключові слова: вогнегасні порошки, інгібітори, пожежогасіння, флегматизатори.

Вступ. Гасіння пожежі досягається шляхом припинення процесу горіння у всіх його проявах, тобто створенням в зоні горіння умов, які виключили б можливість продовження процесу горіння в будь-якій формі - гомогенного чи гетерогенного горіння. Оскільки умовами виникнення пожежі та поширення полум'я є наявність горючої речовини, окисника та джерела запалювання, то припинення горіння відбувається при вилученні одного із вказаних компонентів. Найчастіше гасіння пожеж досягається шляхом охолодження поверхні горючого матеріалу або його ізолювання від повітря.

У випадку горіння твердих горючих матеріалів джерелами запалювання може бути як дифузійне полум'я, так і осередки гетерогенного горіння на поверхні горючої речовини. Тому подеколи припинити полум'яне горіння твердих горючих матеріалів, навіть на досить тривалий час, – ще не означає загасити пожежу цілком. Існує велика ймовірність, що вона продовжуватиметься за механізмом гетерогенного горіння - тління [1], яке може бути досить інтенсивним та призвести до нового виникнення полум'яного горіння.

Постановка проблеми: Як відомо [2], до тління схильні тверді речовини і матеріали, які не плавляться в процесі горіння. Такий вид горіння характерний для термореактивних полімерів, речовин рослинного походження, зокрема деревини, при горінні та піролізі яких утворюється твердий вуглецевий шар.

Найчастіше спостерігається процес тління вуглецевого залишку на завершальній фазі вигорання деревини. В цьому випадку після займання температура верхнього шару деревини підвищується до 290-300°C завдяки теплу, яке випромінює полум'я, в результаті чого відбувається інтенсивний вихід продуктів згорання і встановлюється найвищий розмір факела полум'я. Внаслідок розкладу верхній шар деревини перетворюється в деревне вугілля, яке в даних умовах горіти не може, оскільки кисень, який підходить з повітря, весь вступає в реакцію в зоні горіння полум'я.

Вогнегасні порошки — одні з найбільш ефективних засобів пожежогасіння, однак недостатнє знання основних факторів їх дії на вогнища пожеж різних класів призводило до неправильного – застосування тих чи інших марок порошоків в умовах реальних пожеж та неповного їх гасіння. У зв'язку з цим актуальним є питання критерію вибору компонентів вогнегасних порошоків як умови, виконання якої забезпечує повне гасіння пожеж класу А.

Мета роботи. На основі вивчення компонентів вогнегасних порошоків та механізму їх дії встановити основні фактори, що впливають на ефективність та повноту гасіння пожеж класу А, а також визначити принцип методології розроблення рецептур порошоків вогнегасних засобів.

Виклад основного матеріалу. Гасіння пожежі означає насамперед створення в зоні горіння умов, які виключають можливість продовження процесу горіння в будь-якій формі (полум'я, тління).

Розглядаючи умови виникнення вогнища пожежі та поширення полум'я, а також дію основних факторів, які приводять до припинення горіння, можна використати схему класичного трикутника пожежі: "горюча речовина — окисник — джерело запалювання". Розривання одного із зв'язків, а тим більше вилучення одного із компонентів трикутника, приводить до створення умов, за яких продовження горіння стає неможливим.

На підставі цієї схеми можна встановити основні фактори, які припиняють горіння в разі дії вогнегасних порошків на вогнище пожежі.

Вогнегасна дія порошків обумовлена кількома факторами: хімічним інгібуванням, розбавленням горючого середовища в зоні полум'я продуктами розкладу порошку, тепловим екрануванням та частково охолодженням. Внески різних факторів у гасіння неоднакові. Хімічне інгібування – (сповільнення горіння) супроводжується неповним згорянням частини горючої речовини і, як наслідок, приводить до зменшення потужності тепловиділення з вогнища. Екранування дисперсними частинками порошку значно зменшує потік променистої енергії від факела полум'я до горючої речовини, що призводить до охолодження поверхні горючої речовини і, як наслідок, до зниження швидкості її розкладання та випаровування. Однак ефект охолодження поверхні горючої рідини не може відігравати вирішальну роль у процесі гасіння, оскільки процес припинення полум'яного горіння проходить за проміжок часу від одиниць до десятків секунд, залежно від розмірів вогнища.

Враховуючи велику інерційність теплообмінних процесів, можна передбачити, що під час гасіння порошком температура поверхні зменшиться незначно, тобто швидкості процесів гасіння полум'я та охолодження поверхні несутимісні.

Значно більший внесок у гасіння вносить вогнеперешкоджувальний ефект, який приводить до ускладнення поширення полум'я крізь умовні вузькі канали, що утворюються в об'ємі частинками порошку. В результаті зіткнення атомів і радикалів, які відповідають за розвиток ланцюгових процесів горіння, з твердою поверхнею частинок відводиться найбільш цінний для хімічних реакцій вид енергії — хімічна енергія вільних активних центрів, які забезпечують виникнення та розвиток ланцюгових реакцій горіння [3]. Крім того середовище в зоні горіння буде розбавлятися продуктами розкладу порошку, що призведе до порушення об'ємного співвідношення "горюча речовина — окисник".

Горіння твердих тліючих матеріалів за багатьма параметрами значно відрізняється від горіння рідких і газоподібних речовин. У цьому випадку джерелом запалювання може бути дифузійне полум'я, але за його відсутності займання може відбутися також від осередків тління та гетерогенного горіння, де температура сягає 700°C. Таким чином, для гасіння пожеж класу А потрібно припинити гомогенне та гетерогенне горіння.

Механізм гасіння дифузійного полум'я твердого горючого матеріалу нічим не відрізняється від механізму гасіння полум'я горючих рідин і газів. Разом з тим, ефектів інгібування, вогнеперешкоджування та флегматизування недостатньо для гасіння таких матеріалів, як деревина, оскільки, на відміну від пожеж газоподібних і рідких речовин, може відбутися їх повторне займання через тління. Отже, необхідно зменшити інтенсивність газовиділення з об'єму горючого матеріалу, щоб над поверхнею не утворювалася горюча газова суміш, яка здатна займатися, та ізолювати осередки тління. Цього можна досягти шляхом застосування вогнегасних порошків, які, маючи інгібувальну здатність, можуть також плавитися за температури, що не перевищує температуру термічного розкладу твердого горючого матеріалу, і покривати тліючу поверхню плівкою розплаву порошку. Від цього різко обмежується вихід в атмосферу горючих газів і їх концентрація стає меншою за нижню концентраційну межу поширення полум'я. Гетерогенне горіння припиняється завдяки розриву зв'язку "окисник—горюча речовина".

На сьогодні ще не сформовано єдиної думки щодо механізму вогнегасної дії порошків. В роботі [4] при дослідженні групи солей у вигляді порошку встановили, що одні порошки слабо впливають на швидкість горіння, а інші при незначній концентрації – різко знижують швидкість поширення полум'я. Порошки першої групи, до якої належать так звані термічні порошки, а саме неорганічні сполуки силіцію, алюмінію, купруму, магнію та ін., діють тільки як холодна стінка, знижуючи кінетичну енергію активних частинок. Інша група порошків (сульфати, галогеніди лужних металів та ін.) діє набагато ефективніше завдяки більшій інгібувальній здатності.

В роботі [5] при визначенні ефективності гасіння полум'я порошками солей лужних металів виявлено, що дія порошків проявляється в охолодженні палаючих газів завдяки відведенню тепла. Але цієї кількості тепла не достатньо для того, щоб повністю припинилося горіння. Тому було висловлено припущення, що гальмування реакції горіння відбувається в результаті взаємодії іонів з проміжними продуктами реакції. Цей висновок підтверджують досліди [6], в результаті яких встановлено, що при дії NaHCO_3 температура полум'я знижується максимум на 75 К. Про тепловий механізм дії порошків йде мова в роботах [7]. В цих роботах гасіння дифузійного полум'я різними солями пояснюється теплопоглинанням на нагрівання, випаровування чи розклад вогнегасного агента. Вогнегасний ефект порошків на основі бікарбонатів лужних металів значно перевищує ефект охолодження чи розбавлення карбонс діоксидом, який виділяється під час розкладання цих порошків, про що свідчать результати роботи [8]. Це вказує на здатність порошків гальмувати хімічні реакції горіння завдяки інгібувальній дії.

Гетерогенний механізм інгібування підтверджується встановленою лінійною залежністю між квадратом швидкості поширення полум'я і сумарною площею поверхні частинок порошку [4]. Цей висновок узгоджується з експериментальними даними [9], що вказує на важливу роль гетерогенного механізму. Про поверхневий характер інгібування свідчить проведений мас-спектрометричний аналіз складу газового середовища у фронті полум'я, в результаті якого не було виявлено продуктів взаємодії гідроксильних радикалів з інгібітором [9].

Симбатність між коефіцієнтами рекомбінації атомів кисню на різних солях і вогнегасною здатністю цих солей, вираженою оберненою величиною добутку концентрації порошку і питомої площі поверхні, є не лише додатковим доказом правильності гетерогенного механізму, а й сприяла виявленню перспективних солей [8].

За зменшенням вогнегасної ефективності досліджувані солі розташовуються у такому порядку: $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{NaCl} > \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 > \text{KCl} > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaF} > \text{NaHCO}_3$.

Як видно із запропонованого ряду, найефективнішим є оксалат калію, що пов'язане, на думку дослідників, зі здатністю його розтріскуватися і значно збільшувати сумарну площу поверхні в одиниці об'єму. Дрібні частинки нагріваються і частково випаровуються, в результаті чого поряд з гетерогенним ефектом проявляється гомогенний вплив цієї солі на полум'я.

Інгібування за гомогенним механізмом відбувається за умови перебування інгібітора в газовому стані. Тому виникає питання про здатність твердих частинок порошку переходити в газову фазу. В роботі [10] було показано, що дійсно порошки з розміром частинок 6-8 мкм можуть випаровуватись при проходженні через фронт полум'я, що свідчить про суттєву роль гомогенного механізму.

Можливість утворення газоподібних продуктів випаровування чи розкладання порошків підтверджене в роботі [11], однак цей ефект проявляється лише при розмірі частинок меншому за 10 мкм. Прогрівання частинок порошку більших розмірів недостатнє для їх випаровування, інгібувальна дія реалізується за гетерогенним механізмом. Як підсумок висловлюється думка про можливість дії порошків за комбінованою схемою гетерогенного-гомогенного механізму [11].

Більш переконливо на користь гомогенного механізму гасіння полум'я дрібнодисперсними порошками (розмір частинок менший за 5 мкм) висловлюються автори роботи [12]. Запропоновано два можливі механізми гальмування процесу горіння. Перший з них характерний для солей, які не розкладаються в полум'ї (наприклад, NaCl), і реалізується в резуль-

таті реакції $\text{H} + \text{NaCl} \rightarrow \text{Na} + \text{HCl}$ з подальшою взаємодією атомів Na з активними центрами. Другий механізм характерний для солей, які розкладаються у фронті горіння (наприклад, Na_2CO_3). Він полягає в нагріванні і випаровуванні частинок порошку, розкладанні частинок солей, які випарувалися, до атомів металу та інгібуванні процесу горіння атомами металу. Однак інші дослідники [13] встановили, що введення в горючу систему парів калію не призводить до суттєвого гальмування горіння. Передбачено, що інгібування полум'я солями лужних металів полягає в утворенні гідропероксиду металу і видаленні з його допомогою атомарного водню і гідроксильних радикалів: $\text{MeOH} + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Me}\cdot$, $\text{MeOH} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{MeO}\cdot$. Гідроксиди металів можуть утворюватися в результаті потрійних зіткнень $\text{Me} + \text{OH}\cdot + \text{П} \rightarrow \text{MeOH} + \text{П}$, але ймовірність протікання такої реакції при атмосферному тиску невелика. Тому вважають, що кисневмісні солі, розкладаючись з утворенням оксиду металу, ініціюють реакцію: $\text{Me}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MeOH}$.

Таким чином на основі результатів вивчення взаємодії компонентів вогнегасних порошоків з полум'ям можна сформулювати загальний принцип методології розроблення рецептур, який полягає в комплексному урахуванні хімічної та фізичної природи компонентів порошку, їх фізико-хімічних характеристик, впливу як окремих компонентів, так і продуктів їхнього розкладу на фактори, які обумовлюють вогнегасну ефективність порошку в разі одночасного гасіння гомогенного та гетерогенного горіння.

Урахування хімічної природи компонента означає знання особливостей його дії на процеси, які відбуваються в полум'ї саме здатність інгібувати ланцюгові реакції горіння. З чисельних класів хімічних речовин таку здатність мають неорганічні й деякі органічні солі лужних металів (галогеніди, сульфати, фосфати, роданіди, хромати, карбонати, оксалати, форміати, ацетати, тартрати, аллофанати та ін.). Інгібувальна здатність солей, залежно від виду горючої речовини і температури полум'я, може змінюватись [14].

Серед фізичних властивостей компонентів враховується їх здатність утворювати розплавлену плівку за температури піролізу твердих горючих речовин, а також здатність до теплоглинання під час фазових фізико-хімічних перетворень. З цього погляду найкращими показниками характеризуються фосфати і форміат амонію [8].

Важливою характеристикою є також гігроскопічність солей. Солі з високим показником гігроскопічності, такі як форміати амонію та калію, бромід та йодид калію, хоча вони є ефективними інгібіторами горіння, не можуть використовуватись, як активний компонент вогнегасних порошоків.

Однією з найважливіших фізико-хімічних характеристик компонентів вогнегасних порошоків є дисперсність активної основи і добавок. Зі збільшенням дисперсності активної основи підвищується вогнегасна ефективність порошку. Змінюючи дисперсність порошку, можна керувати внеском гомогенного фактора у процес інгібування в разі гасіння полум'я [15]. Наявність при цьому хорошого ендотермічного ефекту також сприяє охолодженню поверхні.

Вогнегасна ефективність порошоків при гасінні твердих горючих речовин значною мірою залежить від масового співвідношення активної основи і термостабільних добавок, а також від співвідношення компонентів бінарних композицій. У першому випадку добавка знижує вогнегасну ефективність порошку на величину, яка пропорційна її масовій частці. У другому випадку може спостерігатися як адитивна зміна вогнегасної ефективності, так і неадитивна (синергізм або антагонізм). Виходячи з цього можна зазначити що взаємний вплив компонентів у багатокомпонентних порошкових композиціях може проявлятися не тільки у процесах інгібування, але і в разі утворення розплавленої плівки. За певного співвідношення компонентів порошку внаслідок хімічних реакцій між декількома солями в розплавленому стані може збільшуватись швидкість утворення цієї плівки.

Висновок. Сутність запропонованої методології полягає у тому, що на основі огляду компонентів вогнегасних порошоків та їх механізму дії встановлено основні фактори, що впливають на ефективність та повноту гасіння пожеж класу А, та визначено сам принцип

розроблення рецептур порошкових вогнегасних засобів, Встановлено, що напрям пошуку лежить у розробці синергічних багатокомпонентних порошкових високодисперсних сумішей. Частинки порошку внаслідок випаровування, або розкладу в полум'ї забезпечуватимуть високу інгібувальну та можливо флегматизувальну здатність, яка забезпечить ефективне гасіння полум'яного горіння а поверхнева взаємодія солей між собою та полум'ям призведе до створення ізолювальної плівки, яка повинна припинити гетерогенне горіння.

Список літератури:

- 1. Вогнегасні речовини.** Посібник / Антонов А.В., Боровиков В.О., Орел В.П. та ін. – К.: Пожінформтехніка, 2004. – 176 с.
- 2. Драйздейл Д.** Введение в динамику пожаров / Пер. с англ.. К.Г.Бромштейна: Под ред. Ю.А. Кошмарова, В.Е. Макарова, 1990. – 424 с.
- 3. Абдурагимов И.М.,** Говоров В.Ю., Макаров В.Е. Физико-химические основы развития и тушения пожаров. – М.: ВПТШ МВД СССР, 1980. – 255 с.
- 4. Dowitte M.,** Vrebaxh J., Van Tiggelen A. Inhibition and Extinction of Premixed Flames by Dust Particles // Combustion and Flame. – 1964. – Vol. 8, №4. – P. 257-266.
- 5. Dotan J.B.,** Dempstar P.B. Suppression of methane-air ignitions by fine powders // Journal of Applied Chemistry. – 1955. – №5. – P. 510-517.
- 6. Dodding R.A.,** Simmons R.F. The Extinction of Methane-Air Diffusion Flames by Sodium Bicarbonate Powers // Combustion and Flame. – 1970. – Vol. 15, №3. – P 313-315.
- 7. Ewing C.T.,** Hughes J.T., Carhart H.W. The extinctions of hydrocarbon flames based on the heat-absorption processes which occur in them // Fire and Materials. – 1984. – Vol. 8, №3. – P. 148-156.
- 8 Баратов А.Н.,** Вогман Л.П. Огнетушащие порошковые составы. – М.: Стройиздат, 1982. – 72 с.
- 9. Ксандопуло Г.И.** Механизм ингибирования горения углеводородно-воздушных смесей мелкодисперсными частицами // Физика горения и взрыва. – 1971. – Т.7, №1. – С.92-99.
- 10. Mitani T.A.** Study of thermal and chemical effects of heterogeneous flame suppressants // Combustion and Flame. – 1982. – Vol. 44, №1/3. – P 247-260.
- 11. Добриков В.В.,** Баратов А.Н. Исследование разогрева твердой частицы во фронте пламени // Горение и проблемы тушения пожаров: Материалы V Всесоюзной научно-практической конференции. – М.: ВНИИПО, 1997. – С. 23-26.
- 12. Rosser W.A.,** Inami S.H., Wise H. The effect of metal salts on premixed hydrocarbon-air flames // Combustion and Flame. – 1963. – Vol. 7, №2. – P 107-119.
- 13. Fridman R.,** Levy J.B. Inhibition of opposed-jet methane-air diffusion flames. Effect of alkali metal vapors and organic halids // Combustion and Flame. – 1963. – Vol. 7, №2. – P 195-201.
- 14. Тарахно О.В.,** Петухова О.А., Беляев М.В. Підвищення вогнегасної ефективності води хімічною модифікацією // Пожежна безпека. – 2001. – С.165-166.
- 15. Краснянский М. Е.** Теория порошкового пламегашения // Пожарная безопасность 95: Материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции ВНИИПО МВД РФ, 1995. – С. 177-178.

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ РЕЦЕПТУР ПОРОШКОВЫХ ОГNETУШАЩИХ СРЕДСТВ ДЛЯ ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ КЛАССА А

Рассмотрены компоненты и механизм их огнетушащего действия при тушении гомогенного и гетерогенного пламени. На основе изучения компонентов огнетушащих порошков и механизма их действия установлены основные факторы влияющие на эффективность и полноту тушения пожаров класса А, и определен принцип методологии разработки рецептур порошковых огнетушащих средств, указывающий что направление поиска лежит в разработке синергических многокомпонентных порошковых высокодисперсных смесей. Частицы порошка вследствие испарения или разложения в пламени обеспечивают высокую ингибирующую и возможно флегматизирующую способность, которая обеспечит эффективное тушение пламенного горения, а поверхностное взаимодействие солей между собой и с пламенем приведет к созданию изолирующей пленки, которая должна прекратить гетерогенное горение.

Ключевые слова: огнетушащие порошки, ингибиторы, пожаротушение, флегматизаторы.

OPERATING PRINCIPLE AND DEVELOPMENT OF RECIPE OF POWDER-BASED EXTINGUISHING SUBSTANCES FOR CLASS A FIRE SUPPRESSION

Components and their mechanism of fire suppression while extinguishing both homogeneous and heterogeneous flame were studied. Based on review of the components of extinguishing powders and their operating principle, the main factors affecting the efficiency and completeness of Class A fire extinguishing were identified; the principle of the development of recipes of powder-based extinguishing agents was defined, indicating that the search direction lies in the development of synergistic multi-component mixtures of fine powder. Powder particles due to evaporation or decomposition in the flame ensure the highest possible phlegmatizing or inhibitory capacity that will ensure effective fire extinguishing, and surface interaction of salt and flame will create an insulating film, which should stop the heterogeneous combustion.

Key words: extinguishing powder, inhibitors, fire fighting, phlegmatizing agent.

