

*В.М. Баланюк, канд. техн. наук, доцент, К.В. Мельник, Ю.О. Копистинський канд. техн. наук (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)  
О.І. Гарасим'юк (ГУ ДСНС в Київській області)*

## ПОЛУМЕНЕВОГАСНІ ДОБАВКИ ДО АЕРОЗОЛЬУТВОРЮВАЛЬНИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ПРИДУШЕННЯ ПОЛУМ'Я

Проведено дослідження основних полуменевогасних компонентів, котрі входять до складу АУС. Розкрито основні властивості різних видів добавок, які використовуються, та досліджено їх вплив на пригнічення форсу полум'я. На основі теоретичних відомостей визначено найбільш ефективні рецептури АУС на основі добавок солей лужних металів та органічних газифікуючих елементів, таких як дифеніламін, диціандіамін та інші.

**Ключові слова:** вогнегасні аерозолі, аерозольутворювальні сполуки, полуменевогасні речовини.

**Постановка проблеми.** Розвиток промисловості та збільшення кількості технологічного обладнання з горючими газами та рідинами останнім часом є причиною підвищення рівня пожежної небезпеки таких об'єктів. Як правило, на них обертаються бензини, вуглеводневі горючі рідини, гази, та тверді горючі органічні речовини. Якщо розглянути характеристики цих речовин, то основними параметрами, які їх об'єднують, є висока лінійна швидкість поширення полум'я, яка в середньому становить для горючої рідини від 5 м/с і вище, для рідин в розливі – від 0,35 м/с до 1 м/с в середньому. Це призводить до швидкого поширення пожежі по поверхні горючої речовини за, а у випадках утворення газоповітряної суміші – до вибухів. Вчасне та швидке гасіння призводить до значного зменшення економічних збитків та збереження людських життів.

На даний час перелік вогнегасних засобів, які б забезпечували високу вогнегасну ефективність, швидкість, надійність та дешевизну гасіння, невеликий і складається з газоаерозольних засобів гасіння. Вогнегасний аерозоль утворюється при згорянні аерозольутворювальної сполуки (АУС). Але при застосуванні АУС виникає проблема – утворення форсу полум'я. Визначення найбільш ефективних добавок та введення їх в АУС з метою зменшення новоутвореного форсу полум'я є основною задачею, поставленою перед науковцями цього напрямку.

**Виклад основного матеріалу.** Розроблення засобів гасіння аерозольутворювальними сумішами відноситься до технології припинення горіння, а саме до гасіння пожеж аерозолем, який утворюється при згорянні аерозольутворювальної суміші. Підвищення вогнегасної здатності складу, поліпшення токсикологічних характеристик продуктів горіння, зменшення форсу полум'я, підвищення швидкості горіння і аерозольутворюваності та зниження температури генерованого аерозолю завдяки використанню в якості горючих аерозольутворювальних реагентів вуглеводнів та перхлоратів натрію, або калію спільно з розробкою оригінальної конструкції генератора вогнегасного аерозолю.

Як правило, при згорянні більшості АУС утворюється потужний форс полум'я, в якому відбувається згорання горючих газоподібних речовин.

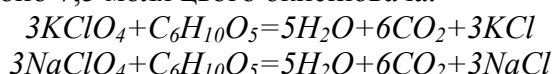
Форс полум'я в окремих випадках може сягати розмірів в декілька разів більших за розміри заряду та може становити від декількох сантиметрів до декількох метрів. Температура в форсі полум'я може становити до 1500°C, чого більш ніж достатньо для запалювання будь-якої горючої суміші.

Зниження температури та зникнення розмірів форсу полум'я призведе до збільшення пожежної безпеки [1].

Перетворення горіння заряду АУС у безполум'яне може значно розширити область застосування вогнегасних аерозолів. АУС може горіти з різною швидкістю в діапазоні від 2 мм/с до 1 см/с. Але при цьому є проблема, що при збільшенні швидкості горіння зменшується коефіцієнт повноти згорання АУС, що відповідно призводить до зменшення вогнегасної ефективності. Також до зменшення вогнегасної ефективності аерозолю призводить і неповне згорання в результаті збільшення кількості негорючих солей в складі АУС. Тоді в продукти згорання, які утворюють аерозоль, потрапляють такі речовини, як CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, C, C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, NO<sub>x</sub> та інші, які не горять, а можуть підтримувати горіння.

Існуючі АУС містять горючі зв'язувальні, окиснювальні та газифікувальні добавки. Основними зв'язками, які одночасно використовуються як паливо, є: декстрин, ідітол, шелак, каніфоль та нітроцелюлоза. Типовим є декстрин. Формула:  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Декстрин – вуглевод, який отримують з крохмалю шляхом нагрівання до  $210^\circ\text{C}$  та дією слабких кислот. Декстрин – органічний клей рослинного походження; в чистому вигляді – це склоподібна безбарвна речовина. Технічний продукт часто має жовтуватий, а іноді навіть коричневий колір. Декстрин – одна з найбільш поширених зв'язок при застосуванні в АУС. Як паливо, декстрин аналогічний крохмалю і має з ним одну і ту ж будову, але має інший ступінь полімеризації. Декстрин нетоксичний і безпечний у використанні. Для повного згоряння 1 моля декстрину (162г) потрібно 6 молів кисню, температура адиабатного полум'я, для стехіометричної суміші декстрину з нітратом калію (1 моль на 2,4 моля  $\text{KNO}_3$ ) становить  $2073^\circ\text{C}$ , обсяг газоподібних продуктів згоряння 1 моль декстрину при нормальних умовах становить 246,4 л, питоме газовиділення 1,52 л / м.

При використанні в якості окиснювача перхлорат калію або натрію для повного згорання 1 моля ідітолу потрібно 7,5 моля цього окиснювача.



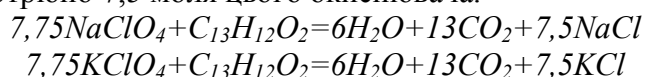
Також часто використовується в якості горючого ідітол (новолачна смола). Формула:  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ .

Ідітол – це новолачна смола, одержувана конденсацією надлишку фенолу з формальдегідом у присутності кислого каталізатора (наприклад,  $\text{HCl}$ ). Продукт первинної конденсації, полімеризуючись, переходить при нагріванні в смолу. Ідітол добре розчиняється в етиловому спирті. Новолачні смоли добре розчиняються в алкоголі, нерозчинні у вуглеводнях і мінеральних маслах. Вони стійкі по відношенню до води, кислот, аміаку і слабких розчинів лугів. Міцний розчин лугу розкладає їх. Технічні зразки ідітолу завжди містять вільний фенол, чим пояснюється їх червонувате забарвлення. Для ідітолу нормується температура його розм'якшення (для різних сортів не нижче  $90-97^\circ\text{C}$ ), вміст у ньому фенолу (від 0,1 до 3,0 %) і проводиться випробування на відсутність у ньому каніфолі.

Ідітол широко застосовують при розробці АУС, як компонент є одночасно і паливом, і зв'язкою. Оскільки ідітол має у своєму складі мало кисню, він має гарну теплотворну здатність і питоме газовиділення. У сумішах з окиснювачем ідітол швидко згоряє. Полум'я його практично не забарвлене, тому його вигідно використовувати у складах кольорових вогнів. Ідітол знаходить широке застосування в якості пального і в якості зв'язки. Ідітол - хороший цементатор, він легко розчинний у спирті і не розчиняється у воді, здатний давати дуже міцні зв'язки. Максимальна міцність зв'язок досягається при 10 % по масі ідітолу, великі кількості практично не дають збільшення міцності. Ідітол вважається кращим паливом для складів кольорового полум'я [5].

Для повного згоряння 1 моля ідітолу (200г) потрібно 15 молів кисню, температура адиабатного полум'я для стехіометричної суміші ідітолу з нітратом калію (1 моль на 12 молів  $\text{KNO}_3$ ) становить  $1507^\circ\text{C}$ , обсяг газоподібних продуктів згоряння 1 моля ідітолу при нормальних умовах становить 425.6 л, питоме газовиділення 2.12 л/м. Ідітол слаботоксичний, при роботі з ним рекомендується використання рукавичок і респіратора [8].

При використанні в якості окиснювача перхлорат калію або натрію для повного згорання 1 моля ідітолу потрібно 7,5 моля цього окиснювача.

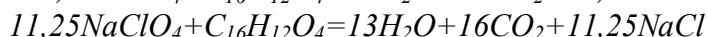
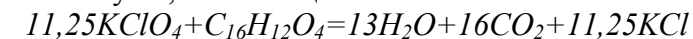


Паралельно з ідітолом використовують шелак, формула:  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4$ . Шелак використовується в АУС як паливо – зв'язуюче. Суміші на основі шелаку виходять міцними, хоча й трохи крихкими. Шелак містить мало кисню, має гарну теплотворну здатність і високе питоме газовиділення. У сумішах з окиснювачем шелак швидко згоряє, даючи практично незабарвлене полум'я, яке легко забарвлюється різними кольоровими солями. В цілому ше-

лак є аналогом ідітолу, злегка поступаючись останньому в міцності готових зарядів АУС і легкості розчинення. Шелак широко поширений в зарубіжних складах кольорових вогнів, в Росії ж замість шелаку використовується більш легкодоступний і дешевий ідітол. Вважається, що шелак з усіх можливих палив є кращим для складів кольорових вогнів, в цьому відношенні з ним можна порівняти лише ідітол [8].

Для повного згоряння 1 моля шелаку (282 г) потрібно 20,5 молів кисню, температура адиабатного полум'я для стехіометричної суміші шелаку з нітратом калію (1 моль на 16,4 молів  $KNO_3$ ) становить  $1914^{\circ}C$ , обсяг газоподібних продуктів згоряння 1 моля шелаку при нормальних умовах становить 449,6 л, питома газовиділення 2,3 л/моль.

При використанні в якості окиснювача перхлорату калію або натрію потрібно для повного згоряння 1 моля шелаку 11,25 молів цього окиснювача.



З метою зменшення форсу полум'я та зменшення тиску на корпус генератора вогнегазного аерозолу використовують як неорганічні, так і органічні флегматизатори. До органічних сполук належать парафіни, церезин та інш. До неорганічних належать солі лужних металів  $K_2SO_4$ ,  $K_2SO_3$ ,  $KHC_2O_4$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $K_2CO_3$ ,  $KHCO_3$ .

Застосування флегматизованих сумішей дає змогу більш ефективно використовувати енергію цієї ж суміші. При одній і тій же масі флегматизованої суміші, порівняно з нефлегматизованою, внаслідок зниження інтенсивності, газоутворення в початковий момент подачі і прогресивного горіння дає менший максимальний тиск суміші газів і початкову швидкість заряду. Але, якщо збільшити масу флегматизованої суміші до величини, при якій максимальний тиск газів суміші зрівняється з максимальним тиском нефлегматизованої суміші, то початкова швидкість заряду виявиться вищою, [2] що призводить до неповного згоряння АУС.

Зазвичай флегматизатори можуть розташовувати навколо заряду, частіше – у верхній його частині, або вводити в рецептуру заряду АУС. Під час горіння сплав розплавляється і випаровується, зменшуючи температуру форсу полум'я. Пари органічних речовин, які входять в склад флегматизатора, створюють так звану теплозахисну плівку, тим самим зменшуючи розпечену дію форсу полум'я.

Таким чином, флегматизована суміш дає змогу підвищити загальну кількість енергії та збільшити початкову швидкість заряду при збереженні максимального тиску газів суміші на безпечному рівні, паралельно пригнічуючи і зменшуючи новоутворений форс полум'я.

Основними органічними сполуками, котрі володіють флегматизувальною здатністю, можна назвати парафіни та церезин [3].

З метою забезпечення стабільної швидкості горіння АУС використовують стабілізатори. На основі досліджень в якості стабілізаторів хімічної стійкості піроксилінових порохів часто використовують дифеніламін та диціандіамід.

Так наприклад, для нітрогліцеринових порохів розроблено стабілізатор хімічної стійкості на основі похідних карбаміду, названих централітами.

Стабілізатори хімічної стійкості, взаємодіючи з оксидами азоту, створюють хімічно стійкі сполуки, які не є каталізаторами. Тим самим усувається одна із найбільш значущих причин, що пришвидшує процес розкладання. За наявності в суміші стабілізатора хімічної стійкості (СХС) розкладання відбувається без самоприскорення. Після того, як весь СХС перейде в зв'язаний стан, починається прогресуюче прискорення процесу розкладу. Час з моменту виготовлення суміші до початку його пришвидшеного розкладу і визначає строк його безпечного зберігання, або так званий запас хімічної стійкості [7].

В продуктах горіння АУС міститься значна кількість горючих газів, переважно оксиди вуглеводнів та водню, котрі при виливанні з каналу змішуються з повітрям. Температура створеної горючої суміші вища за температуру спалаху, тому суміш спалахує і з початку каналу з'являється яскравий форс полум'я.

З метою усунення цього недоліку застосовуються спеціальні добавки, які вводять до складу АУС, і які власне підвищують температуру спалаху газових сумішей або початкову температуру горіння аерозолію.

Найбільше значення мають добавки, що підвищують температуру спалаху газових сумішей. В якості таких застосовують солі калію:  $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $K_2SO_3$ ,  $KHC_2O_4$ . На основі таких солей готують безполуменеві порохи та піротехнічні суміші.

Приклад безполум'яного пороху:

- дифеніламін-1г - дибутилфталат-5 г - сірчаноокислий калій -0,3-0,5 г;
- динітротолуол-10 г-пироксилін-85 г.

В цьому складі дибутилфталат і динітротолуол понижують температуру продуктів горіння, а сірчаноокислий калій підвищує температуру спалаху суміші аерозольних газів з повітрям: дибутилфталат, крім того, знижує гігроскопічність аерозолію.

Дифеніламін використовують в АУС в якості стабілізатора. Стабілізуюча дія дифеніламіну ґрунтується на тому, що він легко взаємодіє з первинними продуктами розкладу нітроцелюлози – оксидами азоту й азотною кислотою, утворюючи хімічно стійке нітрузо- і нітруз'єднання [9].

Дифеніламін покриває частинки нітроклітковини тонким шаром, ще сильніше цей ефект відображається на нітрогліцерині й динітрогліколі. В рецептурах АУС дифеніламін допускається в кількості не більше 2%.

В АУС на важколеткому розчиннику в якості стабілізаторів, як зазначалось вище, застосовують похідні карбаміду – централіти, які також легко взаємодіють з окисами азоту та азотною кислотою з утворенням хімічно стійких нітрузо- і нітруз'єднань.

Централіти представляють собою білі кристалічні речовини, розчинні в нітрогліцерині.

Безполум'яні порохи містять в своєму складі 50% інертних солей, наприклад хлористого калію. Такий безполум'яний порох при виготовленні заряду АУС додають до основного складу суміші, в кількості 10-20% від маси останнього [4].

Полум'ягасники складаються з інертних речовин, що підвищують температуру спалаху горючих сумішей. В якості таких застосовують солі калію. Ці полум'ягасники вводять в АУС перед його компонуванням.

**Висновок:** Провівши теоретично зрівняльну характеристику різних видів добавок, було встановлено як їх позитивний вплив на властивості АУС, так і негативний. З метою зменшення форсу полум'я в АУС додають різні види добавок: стабілізатори, флегматизатори, полуменевогасні добавки. З перелічених добавок до АУС найбільш ефективних, котрі зменшують форс полум'я та мінімально поглинають вогнегасну ефективність самого аерозолію, відносяться дифеніламін, диціандіамід, дибутилфталат та динітротолуол (завдяки своїй газифікувальній здатності). Для подальшого впровадження цих добавок при створенні ефективних вогнегасних аерозольотворювальних сполук потрібно провести експериментальні дослідження з метою визначення власне полум'ягасної здатності кожного з видів цих добавок при одночасному подавленні форсу полум'я.

### Список літератури

1. **Андреев К.К.** Термическое разложение и горение взрывчатых веществ: пособие/ К.К. Андреев. – М.: Наука, 1966. – 346 с.
2. **Горст А.Г.** Пороха и взрывчатые вещества/ А. Г. Горст.– М:– 1949 р. – 256 с.
3. **Горст А.Г.** Пороха и взрывчатые вещества /А. Г. Горст.– М:– 1957р. – **192с.**
4. **Демидов А.Н.** Введение в пиротехнику: учебное пособие/А. Н. Демидов.– СССР М.:– 1957 р.– 356 с.
5. **Шидловский А.А.** Основы пиротехники: пособие/ А. А. Шидловський.– 3-е изд., М:– 1964 р.– 238 с.
6. **Яхонтов А.Д.** Курс взрывчатых веществ: пособие/ А.Д. Яхонтов.– М: ГНТГИ – 1933 р.
7. **Баратов А.Н.** Новые средства пожаротушения в химической промышленности Текст. / А.Н Баратов, Ю.А. Мышак // Химическая промышленность. – 1982, №10, С.31–35.

**8. Копылов Н.П.** Создание систем аэрозольного пожаротушения Текст. / Н.П. Копылов, А.Ф. Желваков, В.М. Николаев, В.А. Андреев // Юбилейный сборник ВНИИПО.–М: ВНИИПО МВД России, 1997. – с. 335.

**9. Андреев В.А.** О механизме огнетушащего действия составов АОС Текст. / В.А. Андреев, В.И. Жагрин, Н.П. Копылов [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. М.: 1995; т. 4, №4, С.53.

**10. Копылов Н.П.** Технические возможности и перспективы применения аэрозольных средств пожаротушения Текст. / Н.П. Копылов, В.А. Андреев, В.Н. Емельянов, А.И. Сидоров // Пожаровзрывобезопасность. М.: 1995, т.4, №4, С.72-75.

*В.М. Баланюк, К. В. Мельник, Ю.О. Копистинский, А.И. Гарасимюк*

### **ПЛАМЯТУШАЩИЕ ДОБАВКИ К АЭРОЗОЛЬОБРАЗУЮЩИМ СМЕСЯМ**

В данной работе проведено исследование основных пламятушащих компонентов, входящих в состав АУС. Раскрыты основные свойства различных видов добавок, которые используются, и исследовано их влияние на подавление форса пламени. На основании теоретических сведений определены наиболее эффективные рецептуры АУС на основе добавок солей щелочных металлов и органических газифицирующихся элементов, таких как дифениламин, дициандиамин и другие.

**Ключевые слова:** огнетушащие аэрозоли, аэрозольобразующие составы, пламятушащие вещества.

*V. M. Balanyuk, K.V. Melnyk, Yu. O. Kopystynskyu, O. I. Garasymyuk*

### **FIRE EXTINGUISHING ADDITIVE TO AEROSOL-PRODUCING SUBSTANCES FOR FIRE SUPPRESSION**

The major fire-extinguishing components that make up the aerosol-producing substances were studied. The basic properties of different types of additives used were studied, and their influence on flame suppression force was analyzed. Using the theoretical data, the most effective formulations of APS consisting of additives like alkali metal salts and organic gasification elements such as diphenylamine, dicyandiamine and others, were identified.

**Key words:** fire extinguishing aerosols, aerosol-producing compounds, fire-extinguishing substances.

