

*Н. М. Годованець, Б. М. Михалічко, д-р хім. наук, професор,
О. М. Щербина, канд. фарм. наук, доцент
(Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

ВОГНЕГАСНІ ВЛАСТИВОСТІ АЕРОЗОЛІВ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ КУПРУМ(II) ХЛОРИДУ

В роботі подаються результати лабораторних експериментів із гасіння вуглеводневого полум'я за допомогою аерозолів водних розчинів купрум(II) хлориду різної концентрації. Експерименти засвідчили, що нетривала дія аерозолем 40% водного розчину купрум(II) хлориду (CuCl_2) на фронт вуглеводневого полум'я зумовлює його ефективне придушення, аж до повного гасіння. Мінімальний об'єм витрат 40% водного розчину купрум(II) хлориду на гасіння моноетаноламінового полум'я становить $(0,80 \text{ л/м}^2)$. Встановлено, що у разі гасіння займань різних вуглеводнів за допомогою водного аерозолу 40% CuCl_2 витрати цієї водної вогнегасної речовини у 6,3 рази (для моноетаноламіну) та у 3,6 рази (для гексану) менші за нормативні витрати розприсканої водогінної води.

Ключові слова: вогнегасіння, аерозолі, водні вогнегасні речовини, інгібітори горіння, солі купрум(II)

Актуальність проблеми. Пошук та дослідження нових хімічних речовин, здатних великою ефективністю призупиняти поширення вуглеводневого полум'я та проявляти чималу вогнегасну дію – одне з пріоритетних завдань в галузі пожежогасіння. Нині вода залишається найпоширенішим засобом гасіння пожеж. Завдяки унікальним фізичним властивостям (висока молярна теплоємність $75,37 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ і молярна теплота випаровування $41,4252 \text{ кДж/моль}$), вода, як вогнегасний засіб має переважно охолоджувальну, а також ізолювальну (або як розбавлювач) дію на осередок вогню.

Втім, охолоджувальний ефект води можна суттєво посилити (тобто зменшити витрати води на одиницю площі пожежі), якщо використовувати дрібно розприскану воду [1, 2]. Інтенсивність подачі води багато в чому визначає ефективністю охолодження продуктів згоряння водно-газовою хмаринкою. При цьому підвищений охолоджувальний ефект дрібно розприсканої води досягається головню збільшенням сумарного коефіцієнта тепловіддачі та зменшенням часу нагрівання краплі внаслідок збільшення загальної площі поверхні водяних крапель [3]

Однак через хімічну інертність води до більшості речовин і матеріалів, вона зовсім не проявляє інгібуючої дії у полум'ї [4]. Останнім часом у світовій практиці протипожежного захисту об'єктів різного призначення великого поширення набувають технології дрібного розприскування водних вогнегасних речовин, які найповніше забезпечують реалізацію як унікальних фізико-хімічних властивостей води, так і інгібуючої функції розчинених у воді солей [5].

В практиці пожежогасіння у ролі розчинених у воді вогнегасних речовин – інгібіторів горіння найчастіше використовують солі лужних, лужноземельних металів та амонію. Більшість цих речовин є добре розчинними у воді і можуть бути використані в пожежогасінні у вигляді концентрованих розчинів [6]. Зокрема, була досліджена вогнегасна здатність деяких неорганічних солей калію. Ці дослідження лягли в основу розробки водних вогнегасних речовин на основі K_2CO_3 [7] та KNO_3 [8] для гасіння пожеж класу А і В.

Останнім часом задля підвищення ефективності гасіння пожеж пропонується використовувати водну вогнегасну композицію, виготовлення якої базується на хімічних реакціях між органічними кислотами (ацетатною і лимонною) та неорганічним лугом (KOH), з додаванням речовин (K_2CO_3 , KHCO_3 , $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, NaHCO_3 тощо), що стабілізують цю реакцію [9]. Відомі також водні вогнегасні речовини, виготовлені з відходів титанового виробництва – розплавів хлоридів *s*-металів (KCl , NaCl , MgCl_2) з незначними домішками хлоридів *d*-металів (MnCl_2 , CrCl_3 , FeCl_3) [10].

Нещодавно в галузі пожежогасіння з'явилися публікації стосовно розробки нових вогнегасних речовин на основі солей перехідних металів, ефективність гасіння пожеж аерозолями водних розчинів яких зумовлена особливими хімічними властивостями *d*-металів як акцепторів електронів, що у підсумку і забезпечує цим вогнегасним композиціям високу здатність призупиняти поширення полум'я [11–18]. У ролі інгібіторів горіння використовувались такі солі *d*-металів, як CoCl_2 , NiCl_2 , MnCl_2 , FeCl_2 тощо. Виявилось, що деякі сполуки є більш ефективними інгібіторами горіння, ніж такі відомі хладони, як CF_3Br . Серед інгібіторів горіння особливої уваги заслуговують комплексні сполуки калію і феруму [19]. Зокрема вкрай ефективними вогнегасними речовинами виявились концентровані водні розчини калій гексаціаноферату(II) – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (жовтої кров'яної солі) і, особливо, калій гексаціаноферату(III) – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (червоної кров'яної солі) [20]. Гасіння лісових пожеж засвідчило, що 30% водний розчин червоної кров'яної солі спроможний дуже дієво придушувати як полум'яне горіння, так і тління. Така вогнегасна здатність концентрованих водних розчинів комплексних солей феруму, окрім термічних ефектів, пов'язаних із здатністю солей відводити тепло та, безперечно, інгібуючого впливу на полум'я, зумовлена чималою схильністю солей *d*-металів до комплексоутворення з такими донорними атомами, як O, N та S. Внаслідок цього на поверхні горючого матеріалу утворюється хімічно зв'язаний з субстратом шар солі, який перешкоджає подальшому доступові кисню повітря до поверхні горючого матеріалу і тому припиняється навіть тліюче горіння.

В цьому плані дуже перспективними речовинами, які слід використовувати для розробки нових водних вогнегасних речовин, є сполуки купруму, атоми *d*-металу яких так само виявляють неабияку електроноакцепторну спроможність стосовно електронодонорних гетероатомів різних горючих органічних речовин.

Мета праці – вивчити вогнегасну здатність водних аерозолів розчинів купрум(II) хлориду та експериментальним шляхом встановити кількісні параметри гасіння займань з участю різних вуглеводнів.

Експериментальна частина. *Методика випробування вогнегасної ефективності водних вогнегасних речовин (ВВР).* Вогнегасна ефективність водних вогнегасних речовин (ВВР) досліджувалась в лабораторних умовах з використанням загальної методики визначення вогнегасної ефективності за допомогою спеціальної установки (рис. 1). Установка складається з випробувальної камери без дна, розміром $0,2 \times 0,2 \times 0,3$ м з верхнім отвором (діаметр 3 см) і осередком горіння в середині, мірної ємності для визначення витрат вогнегасної рідини, обладнання для подачі в осередок горіння дрібно розприсканої рідини (пульверизатор) і секундоміра. За методикою в камеру вносили кругле деко (висота борту 0,03 м, діаметр 0,08 м) з горючою рідиною (20 мл) і підпалювали. Витримували час вільного горіння до моменту, коли горюча рідина закипить, при цьому полум'я огортало весь об'єм випробувальної камери. Далі в осередок горіння крізь боковий отвір камери вносили дрібно розприскану водну вогнегасну рідину з продуктивністю подачі 0,0015 л/с. Після припинення процесу горіння фіксувався час гасіння та об'єм витраченої водної вогнегасної речовини. Як горючу речовину використовували нітрогенумісний та звичайний вуглеводень. Як водну вогнегасну речовину використовували водні розчини купрум(II) хлориду у різних концентраціях та звичайну водогінну воду. За умовами дослідження температура водної вогнегасної рідини у всіх випадках становила 15°C . Для кожної концентрації водного розчину купрум(II) хлориду і води визначали середню тривалість (Δt , с) та середні витрати розчину ($V_{\text{ВВР}}$, см^3) на вогнегасіння, обчислювали мінімальну вогнегасну концентрацію МВК ($\text{г}/\text{м}^3$) інгібітора, перерахованого на чистий CuCl_2 та відносний показник вогнегасної здатності ВПВЗ ($\text{кг}/\text{м}^2$) водної вогнегасної речовини за відповідними формулами:

$$\text{МВК} = \frac{\omega \cdot V_{\text{ВВР}} \cdot d_{\text{ВВР}}}{100 \cdot V_{\text{камери}}},$$

$$\text{ВПВЗ} = \frac{V_{\text{ВВР}} \cdot d_{\text{ВВР}}}{1000 \cdot S_{\text{дека}}},$$

де ω – масова частка (у %) розчиненого у воді інгібітора (речин купрум(II) хлориду); $V_{\text{ВВР}}$ – об'єм (см³) витраченої водної вогнегасної речовини на припинення горіння; $d_{\text{ВВР}}$ – питома густина (г/см³) водного розчину інгібітора з заданою концентрацією; $V_{\text{камери}}$ – об'єм (м³) випробувальної камери, який в умовах проведення експерименту становив 0,012 м³; $S_{\text{дека}}$ – площа (м²) поверхні дека.

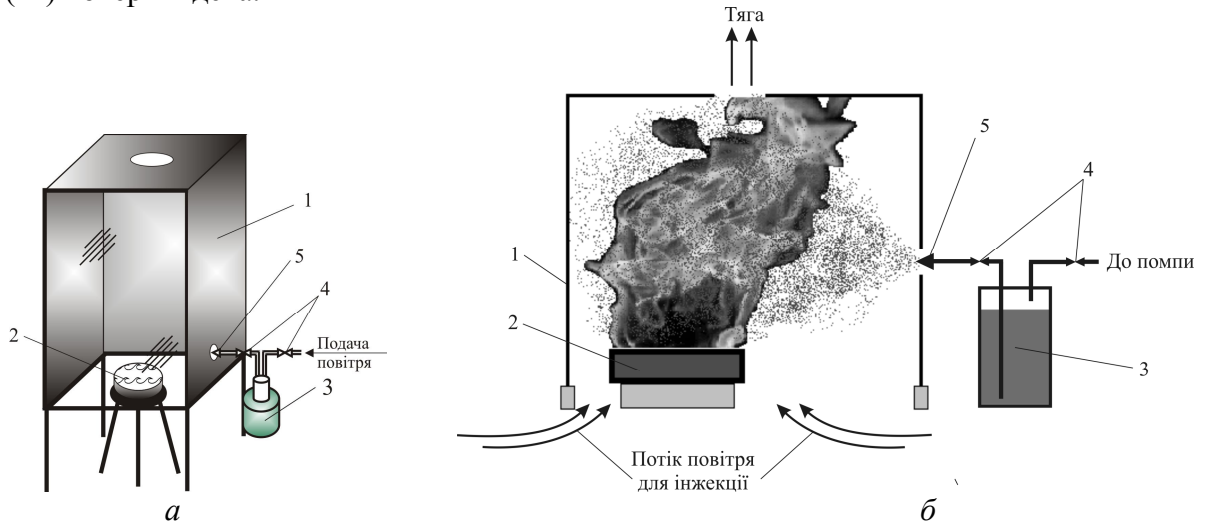


Рис. 1. Зовнішній вигляд камери (а) та схема проведення експерименту з визначення вогнегасної ефективності ВВР (б): 1 – спеціальна випробувальна камера зі скляною вітриною; 2 – дека з горючою речовиною; 3 – посудина з ВВР; 4 – краники; 5 – форсунка пульверизатора

Крім того був обчислений коефіцієнт підвищення вогнегасної ефективності (K_1) ВВР стосовно води за формулою:

$$K_1 = V_{\text{вода}}/V_{\text{ВВР}}$$

Результати експерименту. Вогнегасну ефективність водних розчинів купрум(II) хлориду визначали окремо для гексанового і моноетаноламінового полум'я. При цьому для кожної ВВР випробування проводили для 40, 20, 10 і 5% розчинів та водогінної води. Для кожної з концентрацій було визначено питому густину розчину. Кількісне співвідношення вихідних компонентів для приготування розчинів купрум(II) хлориду відповідних концентрацій та їх питома густина наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Стехіометрія виготовлення розчинів ВВР різних концентрацій та їхня питома густина

$\omega_{\text{ВВР}}, \%$	Об'ємне співвідношення та концентрація інгредієнтів для приготування ВВР		$d, \text{г/см}^3$
	$V_{\text{ВВР}}, \text{см}^3$	$V_{\text{води}}, \text{см}^3$	
40% водний розчин CuCl_2	100 г кристалогідрату $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100	1,42
20% водний розчин CuCl_2	70,5 (40% розчину CuCl_2)	100	1,17
10% водний розчин CuCl_2	85,5 (20% розчину CuCl_2)	100	1,08
5% водний розчин CuCl_2	92,5 (10% розчину CuCl_2)	100	1,04

Кожен експеримент з визначення вогнегасної ефективності ВВР супроводжувався щонайменше 3-5 вимірюваннями. Результати експериментального визначення вогнегасної ефективності розчинів купрум(II) хлориду у разі гасіння полум'я *n*-гексану та моноетаноламіну приведені відповідно в табл. 2 та 3. Результати з визначення вогнегасної ефективності ВВР графічно відображені на рис. 2

Таблиця 2

Результати експериментального визначення вогнегасної ефективності ВВР на основі купрум(II) хлориду для гасіння гексанового полум'я

ВВР	$\omega_{\text{ВВР}}, \%$	$V_{\text{ВВР}}, \text{см}^3$	$\Delta\tau, \text{с}$	Результат гасіння	Відносний показник вогнегасної здатності ВВР, $\text{кг}/\text{м}^2$	K_1	Мінімальна вогнегасна концентрація чистого CuCl_2 , $\text{г}/\text{м}^3$		
							за результатами досліду	усереднене значення	
Водний розчин CuCl_2	40	8	6,5	загашено	2,24	3,6	378,7	372,8	
		7,5	6	загашено			355,0		
		8	6	загашено			378,7		
		8	6	загашено			378,7		
	20	15	11	загашено	3,32	2,2	292,5	276,9	
		15	11	загашено			292,5		
		13	9	загашено			253,5		
		14	11	загашено			273,0		
		14	10	загашено			273,0		
	10	23	15	загашено	4,67	1,3	207,0	194,6	
		21	13	загашено			189,0		
		21	13	загашено			189,0		
		21,5	13	загашено			193,5		
	5	27	19	загашено	5,68	1,1	117,0	118,4	
		27	20	загашено			117,0		
		28	20	загашено			121,3		
	Водогінна вода	0	28	20	загашено	5,80	1	0	0
			28	20,5	загашено			0	
			31	23	загашено			0	
			29	22	загашено			0	

Отже, як показали експериментальні дослідження, у разі гасіння займань з участю нітрогенумісних вуглеводнів (моноетаноламін), вогнегасна здатність пропонованої водної вогнегасної речовини (40% водного розчину CuCl_2) у 6,3 вища, ніж у води, а якщо зіставляти результати випробувань з гасіння займань нітрогенумісних вуглеводнів з гасінням займань незаміщених вуглеводнів (*n*-гексан), то вогнегасна здатність водного аерозолі розчину купрум(II) хлориду у 1,7 рази є вищою.

Таблиця 3

Результати експериментального визначення вогнегасної ефективності ВВР на основі купрум(II) хлориду для гасіння моноетаноламінового полум'я

ВВР	$\omega_{\text{ВВР}}, \%$	$V_{\text{ВВР}}, \text{см}^3$	$\Delta\tau, \text{с}$	Результат гасіння	Відносний показник вогнегасної здатності ВВР, $\text{кг}/\text{м}^2$	K_1	Мінімальна вогнегасна концентрація чистого CuCl_2 , $\text{г}/\text{м}^3$	
							за результатами дослідів	усереднене значення
Водний розчин CuCl_2	40	4	3	загашено	1,14	6,3	189,3	190,5
		4	3	загашено			189,3	
		4,1	3	загашено			194,1	
		4	3	загашено			189,3	
	20	6	5	загашено	1,46	4,0	117,0	121,8
		6,5	5	загашено			126,7	
		6,5	5	загашено			126,7	
		6	4	загашено			117,0	
	10	13	9	загашено	2,89	1,9	117,0	120,4
		13	9	загашено			117,0	
		14	10	загашено			126,0	
		13,5	9	загашено			121,5	
Водогінна вода	0	25	18	загашено	5,05	1	0	0
		26	18	загашено			0	
		25	18	загашено			0	
		25	17	загашено			0	

Як видно з рис. 2, дуже подібний характер кривих вогнегасної ефективності ВВР на основі розчинів купрум(II) хлориду, вказує на близький механізм інгібуючої дії на гексанове та моноетаноламінове полум'я. Втім, суттєва різниця в абсолютних значеннях витраченого об'єму розчину купрум(II) хлориду на гасіння дає нам підстави припустити, що механізм інгібування амінового полум'я, стосовно звичайного вуглеводневого, характеризується певни-

ми особливостями, пов'язаними, очевидно, зі здатністю солей купруму утворювати доволі міцні хімічні зв'язки з донорними атомами горючих амінів, навіть у пароподібному стані.

Отже, результати лабораторних випробувань продемонстрували високу ефективність гасіння вуглеводневого полум'я за допомогою аерозолу 40% водного розчину CuCl_2 . При цьому встановлено, що витрати ВВР у шестеро менші ніж витрати чистої води на гасіння моноетаноламіну і майже вчетверо менші від води на гасіння гексану.

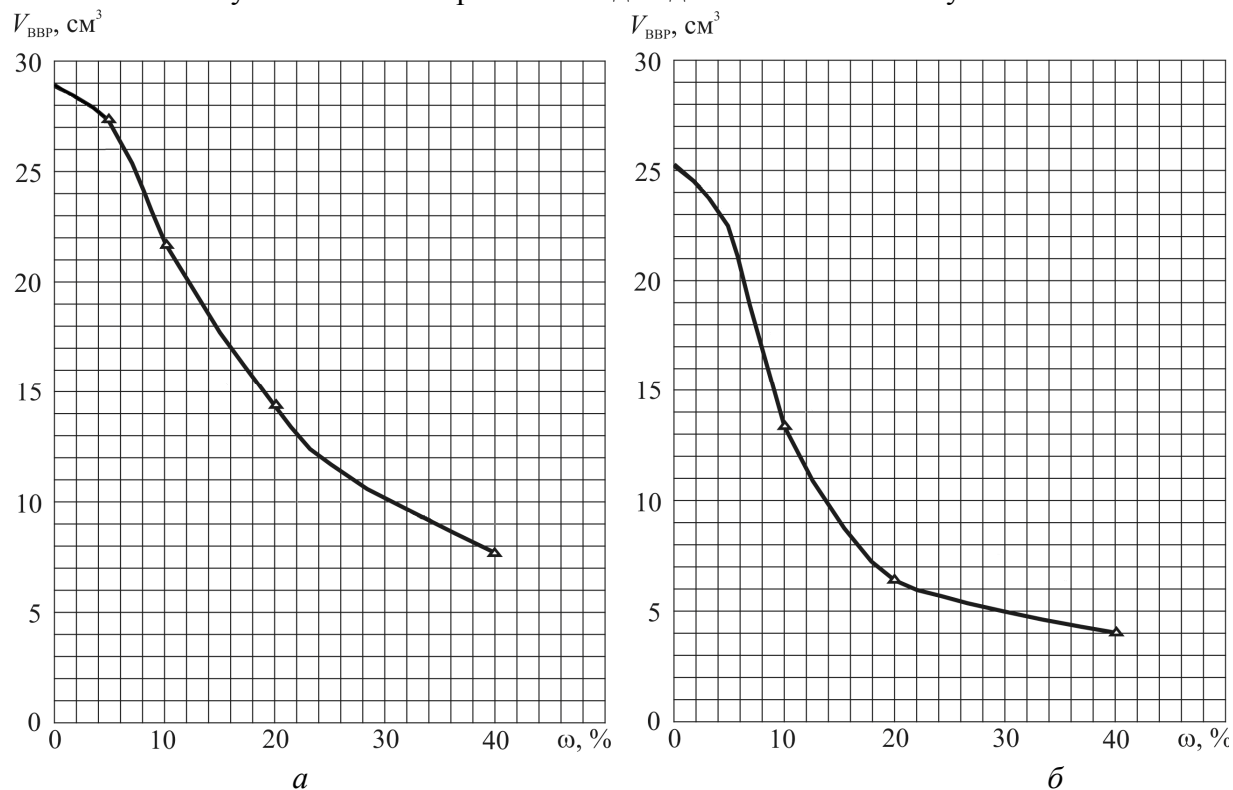


Рис. 2. Об'єм витраченого водного розчину купрум(II) хлориду від його масової концентрації у разі гасіння гексанового (а) та моноетаноламінового (б) полум'я

Висновки. Проведені лабораторні експерименти з гасіння вуглеводневого полум'я за допомогою аерозолу водного розчину солі купруму(II) – 40% водного розчину CuCl_2 . Експериментально визначено мінімальні витрати ВВР у разі гасіння гексанового ($1,57 \text{ л/м}^2$) та моноетаноламінового ($0,80 \text{ л/м}^2$) полум'я, що відповідно у 3,6 для гексанового та у 6,3 для моноетаноламінового полум'я ефективніше за воду.

Список літератури:

1. Влияние дисперсности распыленной воды на интенсивность ее подачи при тушении пожара в закрытом объеме / Дударев В.В., Горовых О.Г., Бардушко С.Н., Шмулевцов И.А., Бобрышева С.Н. // Науковий вісник УкрНДІПБ. – 2009. – Т. 19, № 1. – С. 149-157.
2. Взаимодействие диспергированной воды с пламенем / Алеханов Ю.В., Блинецов М.В., Власов Ю.А., Дудин В.И., Левушов А.Е., Логвинов А.И., Ломтев С.А., Мешков Е.Е. // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, № 6. – С. 1-6.
3. Изучение закономерностей тушения тонкораспыленной водой модельных очагов пожара / Копылов Н.П., Чибисов А.Л., Душкин А.Л., Кудрявцев Е.А. // Пожарная безопасность. – 2008. – № 4. – С. 45-58.
4. Антонов А.В. Вогнегасні речовини. / Антонов А.В., Боровиков В.О., Орел В.П., Жартовський В.М., Ковалишин В.В. – К.: Пожінформтехніка, 2004. – 176 с.
5. Турчин А.І. Теоретичні і практичні питання застосування технологій тонкого розпилювання водних вогнегасних речовин / Турчин А.І., Антонов А.В. // Науковий вісник УкрНДІПБ. – 2008. Т. 17, № 1. – С. 138-145.

6. Дослідження з визначення показників якості деяких водних вогнегасних речовин / Турчин А.І., Боровиков В.О., Антонов А.В., Козяр Н.М. // Науковий вісник УкрНДІПБ. – 2008. Т. 18, № 2. – С. 110-115.
7. **Патент** на корисну модель № 52969 У, Україна, МПК А62D 1/02 (2006.01). Водна вогнегасна речовина для гасіння тонкорозпиленими струменями пожеж класів «А» та «В» за ГОСТом 27331-87 з використанням від –30 до +50°C / Антонов А.В., Ковалишин В.В., Турчин А.І., Козяр Н.М. (Україна). –№ u200911293; Заявл. 06.11.2009; Опубл. 27.09.2009; Бюл. № 18.
8. **Патент** на винахід № 96797 С2, Україна, МПК А62D 1/02 (2006.01). Водна вогнегасна речовина для гасіння тонкорозпиленими струменями пожеж класів «А» та «В» за ГОСТом 27331-87 / Антонов А.В., Ковалишин В.В., Турчин А.І., Вайсман М. Н., Козяр Н.М. (Україна). –№ a200911271; Заявл. 06.11.2009; Опубл. 12.12.2011; Бюл. № 23.
9. **Патент** на винахід № 84683 С2, Україна, МПК С09К 21/00, А62D 1/00, А62D 1/06 (2006.01). Антипіренова композиція та спосіб її одержання / Нільссон Йенс Біргер. –№ a200501765; Заявл. 05.08.2003; Опубл. 25.11.2008; Бюл. № 22
10. **Авторское свидетельство** № 1792719 А1, СССР, МПК А62D 1/00. Огнетушащее средство / Вакулонис Г.Ю., Левертов М.Г., Любарский Б.С., Романенко И.П. –№ 4731866/26; Заявл. 26.06.1989; Опубл. 07.02.1993; Бюл. № 5.
11. **Mawhinney J.R.** Design of water mist fire suppression systems for shipboard enclosures / Mawhinney J.R. // Proc. of the Intern. Conf. on Water Mist. Fire Suppresion Systems. – Boras, Sweden.– 1993. –P. 16-44.
12. **Moore T.A.** Laboratory optimization and medium scale screening of iodide salts and water mixtures / Moore T.A., Weitz C., McCormick S., Clauson M. // Proc. of Halon Option Technicfl Working Conf. – Albuquerque, NM. – 1996 – P. 477-498.
13. **Shilling H.** Extinction of diffusion flames by ultra fire water mist doped with metal chlorides / Shilling H., Dlugogorski B.Z., Kennedy E.M., Leonardi E. // Proc. of the Sixth Australasian Heat and Mass Transfer Conf. – New York: Begell House, 1996. – P. 275-282.
14. **Zheng R.** Effect of sprays of water and nacl-water solutions on the extinction of laminar premixed methane-air counterflow flames / Zheng R., Rogg B., Bray K.N. // Combust. Sci. Technol. – 1997. – V. 126. – P. 389-401.
15. Extinctionconditions of non-premixed flames with fine droplets of water and water/NaOH solutions / Lazzarini A.K., Krauss R.H., Chelliah H.K., Linteris G.T. // Proc. Combust. Inst. – 2000. – V. 28. – P. 2939-2945.
16. **McDonneli D.** Evaluation of transition metals for practical fire suppression systems / McDonneli D., Dlugogorski B.Z., Kennedy E.M. // Proc. of Halon Option Technicfl Working Conf. – Albuquerque, NM. – 2002 – P. 117-124.
17. **Linteris G.T.** Ecsperimental and numerical evaluation of metallic compounds for suppressing cup-burner flames / Linteris G.T., Katta V.R., Takahashi F. // Combust. Flame. – 2004. – V. 138, N 1-2. – P. 78-96.
18. **Liu J.** Experimental study on CH₄/air fire suppression effectiveness of water mist with metal chloride additives / Liu J., Cong B., Liao G. // Book of Abstr. of 32th Intern. Symp. on Combustion. – Monreal, Canada. – 2008. – P. 1F03.
19. **Коробейничев О.П.** Исследование фосфорорганических, фторорганических, маталлосодержащих соединений и твердотопливных газогенераторних составов с добавками фосфорсодержащих соединений в качестве эффективных пламегасителей Коробейничев О.П., Шмаков А.Г., Шварцберг В.М., Якимов С.А., Князьков Д.А., Комаров В.Ф., Сакович Г.В. // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 42, № 6. – С. 64-73.
20. **Коробейничев О.П.** Тушение пожаров с помощью аэрозолей растворов солей / Коробейничев О.П., Шмаков А.Г., Чернов А.А., Большова Т.А., Шварцберг В.М., Куценогий К.П., Макаров В.И.// Физика горения и взрыва. – 2010. – Т. 46, № 1.– С. 20-25.

ОГНЕТУШАЩИЕ СВОЙСТВА АЭРОЗОЛЕЙ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА МЕДИ(II)

В работе приведены результаты лабораторных экспериментов по тушению углеводородного пламени при помощи аэрозолей растворов хлорида меди(II) разной концентрации. Эксперименты показали, что кратковременное воздействие аэрозолем 40% водного раствора хлорида меди(II) (CuCl_2) на фронт углеводородного пламени приводит к его эффективному подавлению, вплоть до полного тушения. Минимальный объем расходования 40% водного раствора хлорида меди(II) на тушение моноэтаноламинового пламени составляет ($0,80 \text{ л/м}^2$). Установлено, что при тушении воспламенившихся углеводородов с помощью водного аэрозоля 40% CuCl_2 объемный расход этого водного огнетушащего вещества в 6,3 раза (для моноэтаноламина) и в 3,6 раза (для гексана) меньше нормативного расхода распыленной водопроводной воды.

Ключевые слова: огнетушение, аэрозоли, водные огнетушащие вещества, ингибиторы горения, соли меди.

N. Godovanets, B. Mykhalitchko, O. Shtcherbyna,

FIRE-EXTINCTION PROPERTY OF AEROSOLS OF AQUEOUS SOLUTIONS OF COPPER (II) CHLORIDE

In article the results of laboratory experiments on a fire-extinction of a hydrocarbonaceous flame using aerosols of aqueous solutions of copper (II) chloride of different concentration are demonstrated. The experiments have shown, that short-term effect of 40 % aerosol of an aqueous solution of copper(II) chloride (CuCl_2) on front of carbon flame causes its effective suppression, up to complete quenching. Minimum consumption volume of 40% of an aqueous solution of copper(II) chloride on fire-extinction of ethanolamine flame is ($0,80 \text{ l/m}^2$). It is determined, in case of quenching of the burning hydrocarbons with the help of aqueous 40% aerosol CuCl_2 the expenditure of this aqueous fire-extinction substance is 6,3 times (for ethanolamine) and 3,6 times (for hexane) less than standard expenditure of sprayed water.

Key words: fire-extinction, aerosols, aqueous fire-extinction substances, combustion inhibitors, copper salts.

