

*В.М. Баланюк, канд. техн. наук, доцент, О.І. Лавренюк, канд. техн. наук
(Львівський державний університет безпеки життєдіяльності),
Ю.М. Марусяк (ГУ МНС у Львівській області)*

ТЕОРЕТИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ВИБОРУ КОМПОНЕНТІВ АЕРОЗОЛЬНО-ПОРОШКОВИХ ВОГНЕГАСНИХ ЗАСОБІВ

Розглянуто особливості горіння твердих горючих матеріалів, здатних до дифузійного гетерогенного горіння, та умови, необхідні для успішного гасіння пожеж пов'язаних з горінням цих матеріалів. Передбачено перспективність використання аерозольно-порошкових вогнегасних засобів для гасіння пожеж класу А 1. Підбрано рецептуру твердопаливної композиції з метою забезпечення повного викиду порошку при дії аерозольно-газового струменя та проведено пошук солей, – головних компонентів аерозольно-порошкових вогнегасних засобів, які б володіли високою теплопоглинальною здатністю.

Ключові слова: тління, твердопаливні композиції, аерозольно-порошкові вогнегасні засоби, теплопоглинальна здатність.

Постановка проблеми. Горіння твердих горючих матеріалів, які схильні до тління, суттєво відрізняється від горіння рідких і газоподібних речовин. Зокрема, температура поверхні твердих горючих матеріалів в умовах пожежі, як правило, значно вища не лише від температури самозаймання продуктів їх пролізу, а й від температури їх вимушеного запалювання, тоді як горючі гази до займання мають невисоку температуру, а максимальні температури при горінні легкозаймистих та горючих рідин не вищі за температури їх кипіння. Ще однією особливістю таких матеріалів є те, що процес їх горіння складається з двох фаз: гомогенного дифузійного полум'яного горіння і гетерогенного, безполум'яного дифузійного горіння вуглецевого залишку. При цьому температура в поверхневих шарах твердого горючого матеріалу може сягати значень 800-900°C. Тому для гасіння пожеж, викликаних горінням цих матеріалів, не достатньо припинити полум'яне горіння продуктів їх пролізу, бо якщо поверхня матеріалів не охолоджена до температури нижчої за температуру самозаймання продуктів розкладу твердих горючих матеріалів, то знову може виникнути полум'яне горіння. Причому цей процес здатен повторюватися неодноразово, доки не будуть досягнуті необхідні (припинення полум'яного горіння над поверхнею твердих горючих матеріалів) і достатні (зниження температури поверхні твердих горючих матеріалів нижче температури самозаймання продуктів їх термічного розкладу) умови.

Ще строгіше було б прийняти за умови достатні для повного гасіння пожежі – зниження температури твердих горючих матеріалів до температури нижчої за температуру їх самозагоряння. Але в динамічних умовах гасіння пожеж ця різниця не настільки суттєва. В квазістаціонарних умовах повільного самонагрівання небезпека виникнення пожежі за механізмом самонагрівання достатньо велика. На пожежі ж вона менш суттєва. Тому за умови, достатні для припинення пожеж твердих горючих матеріалів з точки зору фізико-хімічних процесів горіння, можна прийняти умови зниження температури цих матеріалів нижче температури початку їх піролітичного розкладу. При цьому знизиться вихід летких речовин підготовчої зони полум'я в зону горіння і припиниться процес полум'яного горіння. Спочатку зона горіння збідниться горючою речовиною, знизиться інтенсивність процесу горіння і тепловиділення, це призведе, в свою чергу, до зниження температури полум'я; зниження температури полум'я призведе до зниження інтенсивності теплового потоку до поверхні горючої речовини і подальшого зниження її температури та інтенсивності виходу летких речовин і т.д. до повного затухання полум'я.

Отже, при гасінні пожеж, пов'язаних з горінням твердих горючих матеріалів, здатних до дифузійного гетерогенного горіння, охолодження зони горіння (факела полум'я) є другим. Воно знижує лише інтенсивність променевих і конвективних теплових потоків до поверхні твердих горючих матеріалів. Тому такі вогнегасні засоби, як нейтральні розбавлювачі (нейтральні гази), хімічно активні інгібітори, які діють переважно на факел полум'я, є мало ефективними при гасінні пожеж цього класу.

І, навпаки, найбільш ефективними є охолоджуючі вогнегасні засоби, які діють за механізмом припинення горіння шляхом охолодження горючих матеріалів, тобто припиненням виходу летких речовин в зону горіння, та ізолюючі вогнегасні засоби, які призводять до того ж ефекту [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Проведений огляд вітчизняних та зарубіжних видань засвідчив, що на даний час практично відсутні дані щодо системних досліджень, скерованих на визначення ефективності припинення тління різними вогнегасними засобами. В першу чергу це пов'язано з великою різноманітністю речовин, схильних до тління, які в процесі поведуться по-різному. Отже, ефективність пожежогасіння цих речовин суттєво відрізнятиметься. Складністю при гасінні таких матеріалів є також необхідність припинення мляво протікаючого процесу тління всередині шару речовини. Часто таке горіння триває досить довго завдяки кисню повітря, який знаходиться в порах речовини, тобто параметри горіння і відповідно умови гасіння суттєво залежать від розмірів осередку і умов надходження кисню в зону реакції.

Достатньо ефективними при гасінні пожеж класу А 1 є порошкові вогнегасні засоби. Перспективність їх застосування зумовлена, поряд з високою інгібувальною здатністю, можливістю розплавлятися за температури, що не перевищує температуру термічного розкладу твердого горючого матеріалу і покривати тліючу поверхню плівкою розплаву. Разом з тим більшість порошоків мають такі недоліки, як низьку охолоджувальну здатність та нездатність утворювати газонепроникний шар, що унеможливує їх використання для успішного гасіння пожеж класу А 1. При порошковому гасінні можливі повторні спалахи від нагрітих до високих температур предметів та прихованих вогнищ тління. Дуже схожими до вогнегасних порошоків за своїми вогнегасними характеристиками є вогнегасні аерозолі, які утворюються при згорянні аерозолеутворюючих речовин.

В попередніх роботах [2, 3] для гасіння пожеж, викликаних горінням твердих горючих матеріалів, схильних до тління, запропоновано використовувати аерозольно-порошкові вогнегасні засоби.

Тому **метою** цієї роботи є розробка такого вогнегасного засіб, у якому буде поєднано переваги вогнегасного порошку та аерозолю, що дасть змогу розширити спектр його використання, в тому числі для припинення гетерогенного горіння. Для досягнення поставленої мети необхідно було підібрати рецептуру твердопаливної композиції (ТПК) для забезпечення повного викиду порошку при дії аерозольно-газового струменя та провести пошук солей, – головних компонентів аерозольно-порошкових вогнегасних засобів, які б мали високу теплопоглинальну здатність.

Виклад основного матеріалу. Беручи до уваги особливості механізму придушення горіння вогнегасними порошками та умови застосування аерозольних вогнегасних засобів різного складу, пошук рецептури аерозольно-порошкового вогнегасного засобу необхідно проводити з врахуванням фізико-хімічних характеристик компонентів та факторів, які впливають на вогнегасну ефективність засобу.

На даний час в літературних джерелах описані найрізноманітніші рецептури ТПК, які запропоновано використовувати для одержання вогнегасного аерозолю [4]. Як окисники найчастіше застосовують калій нітрат, калій перхлорат або їх суміші, рідше – натрій нітрат, барій нітрат, ніроцелюлозу. Відмінність між існуючими ТПК полягає у використанні різного роду горючих речовин та цільових добавок, різних співвідношеннях окисника і горючої речовини та умовах горіння

композицій. В таблиці 1 наведені типові рецептури ТПК та їх основні характеристики (T_g – температура горіння, q – кількість тепла, яке можуть відвести продукти згорання ТПК при попаданні їх в полум'я, W – ефективність аерозолі при гасінні гасу).

Враховуючи вище сказане, при виборі рецептури ТПК для практичного застосування керуватимемося такими принципами. Компоненти композиції мають бути доступними, недорогими, технологічними, а вогнегасний аерозоль, що утвориться при згоранні композиції, повинен мати високу ефективність при гасінні полум'яного горіння. Окрім того температура горіння має бути порівняно високою для забезпечення достатньої швидкості утворення аерозолі, а також витіснення порошку, який одночасно виконуватиме роль охолоджувача.

Таблиця 1

Типові ТПК та їх характеристики [4]

№ п/п	Тип ТПК	Вміст компонентів, % мас.	T_g , К	q , кДж	W , г/м ³
1.	ПАС-11	KNO ₃ – 65 КСіО ₄ – 10 епоксидна смола – 25	1413	2008,8	13,2
2.	Е-1	KNO ₃ – 48,2 КСіО ₄ – 14,8 епоксидна смола – 16 КСі – 11 Mg – 10	1910	2286,8	12,5
3.	СТК-268	KNO ₃ – 70 ідітол – 11 диціандіамід – 19	1466	1660,6	5
4.	ПТ	KNO ₃ – 65 нітроцелюлоза – 15 дибутилфталат – 9 сажа – 8,5 масло – 1,5 дифеніламін – 1	1507	1923,9	13
5.	ТТК – 8	KNO ₃ – 39 КСіО ₄ – 38,5 каучук – 22,5	1350	1285	–
6.	Пермський склад	KNO ₃ – 70 бутилкаучук – 18 ідітол – 12	1062	818,14	–

Як видно з таблиці найвищою є температура горіння композиції типу Е-1. Її характерною особливістю є наявність магнію і значної кількості інертного, відносно горіння самої композиції, наповнювача КСі. Зазначено [4], що композиція генерує дуже багато аерозолі. Це відбувається завдяки відносно невеликому вмісту зв'язного, а також завдяки тому, що магній дає змогу одержати аерозолі в 3,5 рази більше від вихідної кількості цього металу в складі.

Про перспективність використання легких металів та їх сплавів як горючого компонента ракетного палива йде мова в роботі [5]. Їх застосування зумовлене можливістю не тільки підвищити енергетичні характеристики (питомий імпульс, температуру продуктів згорання) палив, а й регулювати такі важливі параметри внутрішньої балістики, як швидкість горіння, її залежність від тиску і початкової температури, фізико-механічні властивості палив.

Для забезпечення високої температури горіння необхідно використовувати висококалорійні метали. Найвищу температуру при горінні мають такі метали: цирконій, магній, алюміній, кальцій і титан. Однак на даний час із цих металевих горючих в широких масштабах застосовують лише алюміній та магній.

Так, описаний [5] склад металовмісного твердого палива: поліетилен – 14%, Al – 16%, KClO_4 , температура горіння якого становить 3492 К.

Магній, алюміній, а також бор, кремній та інші елементи з високою теплотою згорання і їх сплави запропоновано використовувати для підвищення температури горіння ТПК [6]. Окрім того при вмісті цих добавок в кількості 10% зростає ще й швидкість горіння композиції.

Оскільки, як зазначено вище, однією з необхідних умов припинення гетерогенного безполуменевого горіння твердих горючих матеріалів є охолодження їх поверхні, то при виборі порошку, як одного з компонентів аерозольно-порошкового вогнегасного засобу, необхідно враховувати здатність поглинати тепло під час нагрівання та фазових фізико-хімічних перетворень порошку. За твердженням авторів роботи [7] найкращими показниками в цьому відношенні характеризуються фосфати та форміат амонію. Ряд теплофізичної ефективності речовин в порядку її зниження, записаний за значенням питомого теплопоглинання, виглядає так: $\text{H}_2\text{O} > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{CO}(\text{NH}_2)_2 > \text{NaHCO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{CaCO}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NaCl} > \text{nCl} > \text{фреон 114B2} > \text{KJ}$ [8].

Інші дослідники [9] для оцінки теплопоглинаючих характеристик деяких вогнегасних речовин обрали інтервал температур 25-600°C. Такий вибір обумовили тим, що саме при таких температурах відбуваються основні фізико-хімічні перетворення вогнегасних порошоків. Результати проведених розрахунків показали, що охолоджуюча дія порошоків визначається в основному теплотою, яка поглинається при ендотермічному розкладі компонентів вогнегасних порошоків. Вклад теплоємності невеликий і становить всього 11,6-18,1%.

Отже, для забезпечення високого рівня теплопоглинання необхідно використовувати речовини, які мають не лише високу теплоємність, а й схильні в інтервалі температур 26-600°C до фізико-хімічних перетворень зі значними ендотермічними ефектами. Та, оскільки теплоємність твердих речовин невисока (наприклад, у порівнянні з водою) і температурний інтервал обмежений (умови нагрівання твердих речовин в полум'ї), першу умову виконати складно. Тому для забезпечення високого рівня теплопоглинання необхідно вибирати речовини, які легко розкладаються, фізико-хімічні перетворення яких протікають з великими ендотермічними ефектами.

Такі властивості, як вказано в роботі [10], мають деякі кристалогідрати солей лужних металів, алюмінію, магнію, кальцію, заліза, їх карбонати і оксалати. З практичної точки зору перспективними мали б бути дешеві і доступні речовини, такі, наприклад, як крейда CaCO_3 , сульфат алюмінію $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, магнезія $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, бішофіт $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мідний купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а також моноамоній та діамонійфосфати як основні компоненти порошоків, які використовують при гасінні тління.

В таблиці 2 представлені результати розрахунків теплопоглинаючої здатності цих речовин в діапазоні температур 25-600°C. Теплопоглинаючу здатність солей визначали за їх теплоємністю. Для солей, які розкладаються, враховували питому теплоту реакції розкладу і теплоту нагрівання продуктів, які утворилися. Першу розраховували за законом Гесса за стандартними ентальпіями утворення сполук, другу – з використанням значень теплоємностей. Теплофізичні величини вибирали з літератури [11]. Загальне поглинання тепла розраховували за формулою:

$$Q = \frac{1}{M} [C_p (T_{\text{розкл}} - 298) + \Delta H_{\text{розкл}}^o] + \int_{T_{\text{розкл}}}^{873} \sum \frac{v_i C_{pi}}{M_i} dT,$$

де C_p , C_{pi} – теплоємність вихідної речовини та i -го продукту розкладу відповідно; M , M_i – мольна маса вихідної речовини та i -го продукту розкладу; $T_{розкл}$ – температура розкладу вихідної речовини; $\Delta H_{розкл}^o$ – теплота розкладу; v_i – кількість молів i -го продукту розкладу, який утворюється з 1 моля вихідної речовини.

Таблиця 2

Питоме теплопоглинання при нагріванні в інтервалі температур 298-873К (25-600°C)

Речовина	Теплопоглинання за рахунок фізико-хімічних перетворень		Теплопоглинання за рахунок теплоємності		Сумарне теплопоглинання, кДж/кг
	Температура, К	Теплопоглинання, кДж/кг	Діапазон температур, К	Теплопоглинання, кДж/кг	
MgSO ₄ ·7H ₂ O	473	1703,5	298-473	264,9	2505,7
			473-873	157,4	
			473-873	379,9	
MgCl ₂ ·6H ₂ O	390	1994,9	298-390	143,0	2784,8
			390-873	170,2	
			390-873	476,7	
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	693	1683,0	298-693	593,1	2510,4
			693-873	70,1	
			693-873	164,2	
NH ₄ H ₂ PO ₄					3637*
(NH ₄) ₂ HPO ₄					3977*

– питоме теплопоглинання при нагріванні в інтервалі температур 25-727°C [12]

Результати проведених розрахунків показали, що теплопоглинання досліджуваних речовин в основному визначається ендотермічністю процесу розкладу, вклад теплоємності речовини чи продуктів розкладу невеликий. Найбільшу теплопоглинаючу здатність мають амонійні солі, а серед кристалогідратів – MgCl₂·6H₂O, а отже, можуть бути використані як компоненти, які покращують теплопоглинаючі властивості вогнегасних речовин.

Висновок. Одержані в даній роботі результати можуть бути використані при розробці аерозольно-порошкових вогнегасних засобів. Однак теоретичні припущення потребують експериментальних підтверджень, що є метою наших подальших досліджень.

Список літератури:

- 1. Абдурагимов И.М.** Физико-химические основы развития и тушения пожаров / Абдурагимов И.М., Говоров В.Ю., Макаров В.Е. – М.: ВПГШ МВД СССР, 1980. – 255 с.
- 2. Баланюк В.М.** Аерозольно-порошкові вогнегасні речовини з підвищеною ефективністю гасіння тління / Баланюк В.М., Улинець Е.М., Лавренюк О.І., Марусяк Ю.М. // Пожежна безпека: Зб. наук. праць. 2011. – №19. – С.18-21.
- 3. Баланюк В.М.** Експериментальне дослідження вогнегасної ефективності аерозольно-порошкових сумішей різного складу / Баланюк В.М., Кошеленко В.В., Марусяк Ю.М. // Матеріали 13 Всеукраїнської науково-практичної конференції рятувальників. Київ: ІДУЦЗ НУЦЗУ, 2011. – С.174-178.
- 4. Коростелев В.Г.** Аэрозольгенерирующие пожаротушащие составы. Основные типы составов и оптимальные условия их применения / Коростелев В.Г. // Пожаровзрывобезопасность. – 2002. – №1. – С. 61-66.
- 5. Пат.** 2050878 Россия, МПК А 62 D 1/00. Аэрозолеобразующий состав для тушения пожаров / Щетинин В.Г.-№ 93055047/26; Заявл. 10.12.1993; Опубл. 27.12.1995.

6. Пат. 2193429 Россия, МПК А 62 D 1/06. Экологически чистые малопламенные и беспламенные аэрозольгенерирующие составы для тушения пожаров / Перепеченко Б.П., Соловьев В.А.-№ 2000127759/12; Заявл. 4.11.2000; Опубл. 27.11.2002.

7. **Основы** пожарной теплофизики / Башкирцев М.П., Бубырь М.Ф., Минаев Н.А., Ончуков Д.Н. – М.: Стройиздат, 1984. – 200с.

8. **Шевцов Н.Р.** Взрывозащита горных выработок при их строительстве (конспект лекций): Учебное пособие / Шевцов Н.Р. – Донецк: Новый мир, 1998. – 329 с.

9. **Шабанова С.В.** Теплопоглощающие характеристики некоторых огнетушащих веществ / Шабанова С.В., Иванов В.С. // Средства порошкового тушения: Сб. науч. тр. – М.: ВНИИПО, 1989. – С. 29-34.

10. **Конев Э.В.** Термодинамические принципы отбора оптимальных огнетушащих агентов / Конев Э.В. // Горючесть веществ и химические средства пожаротушения: Сб. тр. – М.: ВНИИПО МВД СССР, 1978. – Вып. 5. – С. 65-69.

11. **Термодинамические** свойства неорганических веществ: Справочник / У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г.Рябцев и др.; под ред. А.П.Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 461с.

12. **Исследование** теплопоглощающих свойств взрывоподавляющих порошков / Даченко Д.Ф., Забуга В.Я., Шевцов Н.Р. и др. // Журнал прикладной химии. – 1982. – №3. – С. 595-598.

В.М. Баланюк, Е.И. Лавренюк, Ю.М. Марусяк

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА КОМПОНЕНТОВ АЭРОЗОЛЬНО-Порошковых ОГнетушащих средств

Рассмотрены особенности горения твердых горючих материалов, способных к диффузионному гетерогенному горению, и условия, необходимые для успешного гашения пожаров связанных с горением этих материалов. Предвидено перспективность использования аэрозольно-порошковых огнетушащих средств для гашения пожаров класса А 1. Подобрано рецептуру твердотопливной композиции с целью обеспечения полного выброса порошка при действии аэрозольно-газовой струи и проведен поиск солей, – главных компонентов аэрозольно-порошковых огнетушащих средств, имеющие высокую теплопоглощающую способность.

Ключевые слова: тление, твердотопливные композиции, аэрозольно-порошковые огнетушащие средства, теплопоглощающая способность

V.M. Balanyuk, O.I. Lavrenyuk, Yu.M. Marusyak

THEORETICAL BASIS OF THE CHOICE OF COMPONENTS OF AEROSOLPOWDER EXTINGUISHING AGENTS

The peculiarities of burning solid combustible materials that can diffuse to heterogeneous combustion, and the conditions necessary for successful fire-fighting items related to the burning of these materials are considered. Perspectives of aerosol-powder extinguishing agents to extinguish class A1 fires are provided. The article provides a recipe of solid composition to ensure the full release of powder under the influence of aerosol-gas stream and outlines search of salts as the main components of aerosol-powder extinguishing agents which could possess high heat absorbing resolution.

Key words: smouldering, solid composition, aerosol-powder extinguishing agents, heat absorption ability