

О.Ю. Цапко¹, Ю.В. Цапко², канд. техн. наук, ст. наук. співр.,
В.М. Баланюк³, канд. техн. наук, доцент

¹Український науково-дослідний інститут цивільного захисту МНС України,

²Київський науково-дослідний інститут судових експертиз МЮ України

³Львівський державний університет безпеки життєдіяльності

ВИЗНАЧЕННЯ ВОГНЕГАСНОЇ ТА ФЛЕГМАТИЗУВАЛЬНОЇ ЗДАТНОСТІ ВОГНЕГАСНИХ ОЗОНОНЕРУЙНІВНИХ ГАЗОВИХ РЕЧОВИН

Методом оптичної спектроскопії визначено інгібувальну здатність газових вогнегасних речовин, за стандартними методами проведено експериментальні дослідження умов припинення горіння *n*-гептану та визначено концентраційні межі поширення полум'я в сумішах повітря з метаном газом вогнегасною речовиною.

Ключові слова: газові вогнегасні речовини, горіння, вогнегасна, флегматизувальна концентрація

Актуальність проблеми. Засоби газового пожежогасіння широко застосовуються в системах автоматичного об'ємного пожежогасіння. За механізмом дії газові вогнегасні речовини (ГВР) поділяються на інертні розріджувачі та інгібітори [1]. До інгібіторів горіння належать деякі галогеновані вуглеводні – галони або хладони. Вони характеризуються значно меншим значенням мінімальної вогнегасної та мінімальної флегматизувальної концентрацій (C_{MB} та C_{MF} відповідно) порівняно з інертними розріджувачами – азотом, аргоном, діоксидом вуглецю тощо. Недоліками хладонів є їх висока вартість, а також токсичність і корозійна активність продуктів термічної і термоокислювальної деструкції.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. На підприємствах України експлуатується велика кількість установок пожежогасіння, споряджених галоном 1301 або хладоном 114B2. Як відомо, ці вогнегасні речовини є чинниками руйнування озонного шару Землі і підпадають під дію Монреальського протоколу [2]. Значення озоноруйнівного потенціалу (ODP) вказаних речовин відносно фтортрихлорметану становлять 10,0 та 6,0 відповідно [3, 4]. Україна може використовувати для внутрішніх потреб лише наявні на своїй території запаси або регенеровані хладони до повного їх вичерпання. З огляду на те, що запаси галону 1301 та хладону 114B2 з кожним роком зменшуються, необхідно поступово переходити на використання озононеруйнівних хладонів та закладати їх у проектні рішення новостворюваних систем газового пожежогасіння.

Схильність хладонів до гальмування процесу горіння обумовлена наявністю в їх молекулах атомів бром, хлору та фтору. Однак саме атоми Br та Cl спричинюють активну озоноруйнівну дію молекул хладону в цілому. Тому хладони, що не містять у своєму складі таких атомів мають перспективу застосування.

В якості альтернативних до озоноруйнівних вогнегасних речовин можна назвати хладон 125 та 227ea, що належить до групи повністю заміщених фторвуглеводнів HFC. У світі налагоджено його виробництво, але застосування в системах протипожежного захисту деякою мірою стримується великою ціною та обмеженістю щодо вогнегасної та флегматизувальної ефективності цих речовин. Деякі важливі фізико-хімічні та вогнегасні характеристики хладонів наведено в табл. 1, де також наводиться нормативна вогнегасна концентрація, що використовується при проектуванні систем пожежогасіння, але для більшості речовин не всі характеристики відомі, зокрема, невідоме значення мінімальної флегматизувальної концентрації.

Метою роботи було визначення вогнегасної ефективності, альтернативних озоноруйнівним речовинам, азоту, діоксиду вуглецю, пентафторетану (HFC-125) та гептафторпропану (HFC-227ea).

Виклад основного матеріалу. Дослідження процесів взаємодії активних радикалів полум'я з вогнегасними речовинами дають можливість зробити науковий підхід до вибору, як нових, так і модернізації існуючих вогнегасних речовин.

Одним з методів, який дозволяє визначити вплив на полум'я вогнегасної речовини, є оптична спектроскопія.

Таблиця 1

Найбільш поширені газові вогнегасні речовини та деякі їх характеристики [4]

Назва ГВР	Торгові назви та позначення ГВР	Хімічний склад, % об.	Молярна маса, г/моль ^[1]	МВК (н-гептан), % об.	Нормативна вогнегасна конц.	МФК (метан), % об ^[2]
1	2	3	4	5	6	7
галон 1301	хладон 13B1	CF ₃ Br	148,93	3,7 ^[4]	4,4	4,5
галон 1211	хладон 12B1	CF ₂ ClBr	165,4	4,3 ^[4]	5,2	нема даних
галон 2402	хладон 114B2	CF ₃ Br-CF ₂ Br	259,9	2,4 ^[3]	2,9	нема даних
HCFC-124	хладон 124; FE 24	CF ₃ -CHFCl	136,5	6,7 ^[2]	8,0	нема даних
HFC-125	хладон 125; FE 25	CF ₃ -CHF ₂	120,02	8,1 ^[2]	9,7	нема даних
HFC-23	хладон 23; FE 13	CHF ₃	70	12,0 ^[2]	14,4	20,2
HFC-227ea	хладон 227ea; FM-200	CF ₃ -CHF-CF ₃	170	6,6 ^[2]	7,9	8,0
HCFC Blend A (HCFC-22 HCFC-124 HCFC-123)	NAF-S-III	CHClF ₂ CHClFCF ₃ CHCl ₂ CF C ₁₀ H ₁₆	92,9	9,9 ^[2]	11,9	18,3
HFC-236 fa	хладон 236 fa; FE 36	CF ₃ CH ₂ CF ₃	152	5,3 ^[2]	6,4	нема даних
FC-2-1-8	CEA 308 *	CF ₃ CF ₂ CF ₃	188	7,3 ^[2]	8,8	8,9
FC-3-1-10	CEA 410	C ₄ F ₁₀	238	5,9 ^[2]	7,1	7,8
FC-5-1-14	CEA 614	CF ₃ (CF ₂) ₄ C F ₃		4,0 ^[2]	4,8	нема даних
FIC-1311	Triiodide; CF ₃ I	CF ₃ I	195,9	3,0 ^[2]	4,3	6,5

¹⁾ Промышленные фторорганические продукты: Справ. изд./ Б.Н. Максимов, В.Г. Барабанов, И.Л. Серушкин и др. – Изд. 2-е, пер. и доп. – СПб: Химия, 1996. – 544с.

²⁾ ISO 14520 Gaseous fire extinguishing systems – Physical properties and system design.

³⁾ Юдин В., Шуринов А. К вопросу о замене озоноразрушающих хладон в смонтированных установках пожаротушения. Пожарное дело, № 8, 1997 – с. 60 – 61.

⁴⁾ Галогенсодержащие пожаротушающие агенты. Свойства и применение: Справ. изд. / В.Г. Барабанов, Е.Г. Белевцев, В.С. Зотиков и др. Под ред. докт. техн. наук Н.П.Копылова. – СПб: ТЕЗА, 1999. – 132 с.

У роботах [5, 6] показано, що швидкість полуменевого горіння органічних речовин, яке відбувається за ланцюговим механізмом через утворення вільних радикалів, перебуває у пропорційній залежності від концентрації гідроксильних радикалів. Авторами цих робіт проведено експериментальні дослідження залежності інтенсивності їх електромагнітного випромінювання від концентрації інгібіторів і розріджувачів методом спектrophотометрії, та показано, що інтенсивності випромінювання гідроксильних радикалів від концентрації як інгібіторів, так і

розріджувачів, які подаються в полум'я пропаноповітряної суміші, видно, що зі збільшенням кількості флегматизатора інтенсивність випромінювання гідроксильних радикалів знижується не в однаковій мірі. Так, для зменшення інтенсивності випромінювання цих радикалів на 10 % необхідно додати: 0,11 % (об.) $C_2F_4Br_2$; 0,15 % CH_2Br_2 ; 0,26 % C_2H_5Br ; 0,43 % CCl_4 ; 0,51 % CF_3Br ; 0,81 % $CHCl_3$; 2,4 % CO_2 ; 4,25 % N_2 ; 8,1 % He .

В роботі [7, 8] проводились дослідження з визначення інгібувальних властивостей вогнегасних речовин таких, як азот, діоксид вуглецю, галон 1301 та хладон 114B2, їх сумішей, а також водних розчинів неорганічних солей, які широко використовуються в пожежогасінні. Зокрема, показано, що інтенсивність випромінювання гідроксильних радикалів має значно менші значення у разі застосування інгібіторів горіння (хладон 114B2, галон 1301) ніж у разі застосування флегматизаторів горіння (азот, діоксид вуглецю).

З метою виявлення впливу на активні радикали полум'я хладону 125 та 227ea були проведені відповідні експериментальні дослідження. Робота проводилась на установці по дослідженню інгібірувальних властивостей твердих, рідких та газоподібних речовин [9]. Як горюча речовина використовувалась пара n-гептану, одержана способом карбюрації.

Випромінювання полум'я фіксувалось за допомогою спектрометра СДІ-1. За міру ефективності дії хладонів приймалось зменшення інтенсивності випромінювання смуги 3064 Å, що належить ОН-радикалу. Результати досліджень по взаємодії з полум'ям хладонів наведено на рис. 1.

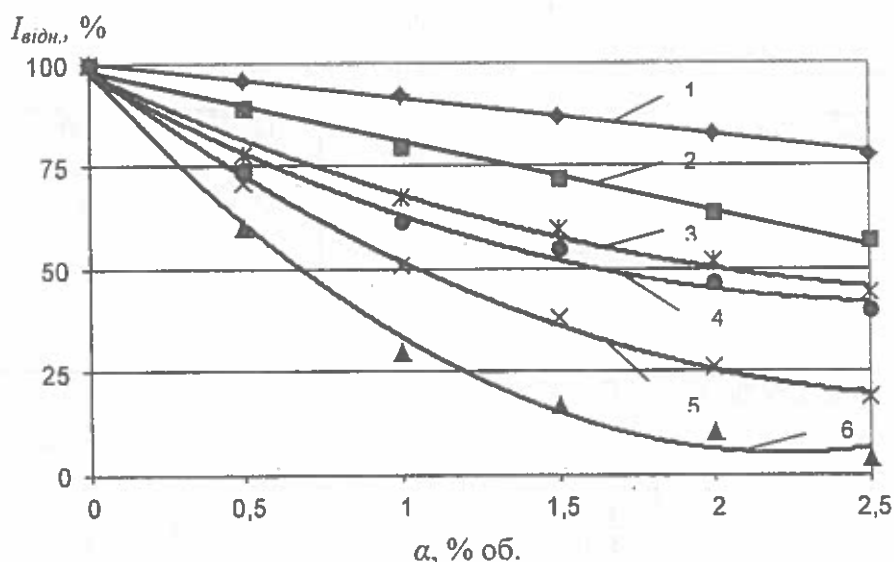


Рис. 1. Залежність відносної інтенсивності випромінювання гідроксильних радикалів $I_{відн.}$ від вмісту газової вогнегасної речовини α в суміші з повітрям, що подається в полум'я n-гептану: 1 – азот; 2 – діоксид вуглецю; 3 – хладон 125; 4 – хладон 227ea; 5 – хладон 13B1; 6 – хладон 114B2

Результати приведених досліджень показують зменшення інтенсивності випромінювання ОН-радикалів під час подавання хладонів.

За методикою ДСТУ 3958 [3] з використанням метрологічно атестованого обладнання експериментально визначено мінімальну вогнегасну концентрацію газових вогнегасних речовин методом "чашкового пальника" (МВК-П), який базується на створенні в динамічних умовах ламінарного потоку газоповітряної суміші заданого складу шляхом змішування потоків її компонентів, які надходять з дозувальних пристроїв із заданими витратами навколо модельного осередку горіння. Результати досліджень наведено на рис. 2.

Флегматизування атмосфери виробничих приміщень деякими інгібіторами, які належать до галогенованих вуглеводнів, забезпечує можливість не лише захисту від вибухів, але й запобігання виникненню пожеж. При цьому важливо зазначити, що необхідні для флегматизу-

вання однакових середовищ концентрації інгібіторів набагато менші, ніж інертних розріджувачів, і становлять звичайно 3-9 % об. Це зумовлює можливість, по-перше, швидкого створення зафлегматизованого середовища (що важливо у випадку швидкого заповнення приміщення вибухонебезпечною речовиною), а по-друге, досягнення ефекту флегматизування за високого остаточного вмісту кисню (понад 18 % об.), що припустиме для перебування людей у такому середовищі.

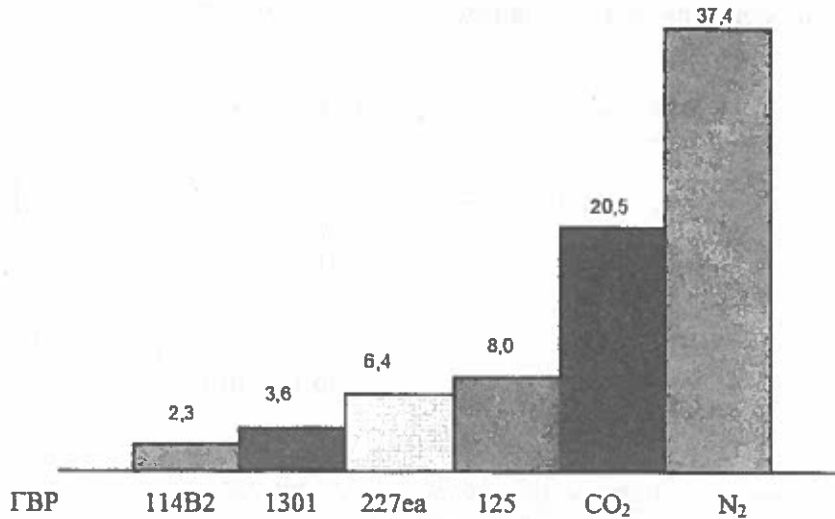


Рис. 2. Результати визначення МФК під час гасіння полум'я *n*-гептану газовими вогнегасними речовинами

Концентраційні межі поширення полум'я для газоподібних горючих середовищ, розведених флегматизатором, змінюються в міру збільшення в них концентрацій останнього. При цьому нижня межа (C_H) звичайно підвищується, а верхня межа (C_B) знижується. У певній точці, яка зветься вершиною кривої флегматизування, обидві межі сходяться. Цій точці відповідає значення концентрації флегматизатора, яке називається мінімальною флегматизувальною концентрацією і позначається C_{MF} (рис. 3).

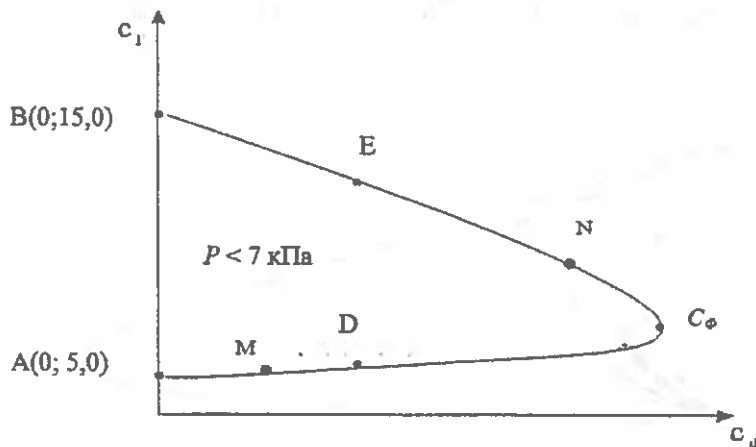


Рис. 3. Схема побудови концентраційних меж області флегматизування для системи "метан – повітря – ГВР"

Визначення мінімальної флегматизувальної концентрації (МФК) так як і області флегматизування проводять за методикою ДСТУ 3958 [3]. В основу досліджень з визначення МФК покладено метод, який базується на послідовному приготуванні у випробувальній ка-

мері газових сумішей із горючої речовини, повітря і газової вогнегасної речовини заданого складу з подальшим вимірюванням надлишкового тиску, який створюється після внесення в них джерела запалювання із заданою енергією. Суміш вважається зафлегматизованою якщо надлишковий тиск не перевищує 7 кПа.

Слід зазначити, що експериментальне визначення кривої флегматизування потребує значних матеріальних затрат та часу, а тому за розрахунково-аналітичним методом виведено залежності, якими описуються концентраційні межі області флегматизації для газових сумішей системи "метан – повітря – ГВР":

$$C_{\phi}(C_G) = \begin{cases} \frac{c_{\phi D}}{c_{GD} - 5,0} (c_G - 5,0) ; c_G \in [5,0; c_{GM}] ; c_{\phi} \in [0; c_{\phi M}] \\ a(c_G - c_{GC})^n + c_{\phi C} ; c_G \in [c_{GM}; c_{GC}] ; c_{\phi} \in [c_{\phi M}; c_{\phi C}] \\ \frac{c_{\phi E}}{c_{GE} - 15,0} (c_G - 15,0) ; c_G \in [15,0; c_{GN}] ; c_{\phi} \in [0; c_{\phi N}] \\ b(c_G - c_{GC})^m + c_{\phi C} ; c_G \in [c_{GN}; c_{GC}] ; c_{\phi} \in [c_{\phi N}; c_{\phi C}] \end{cases}$$

Одержані експериментальні результати наведено таблиці 2.

Таблиця 2

Результати визначення параметрів кривої флегматизування відповідно до рис. 3

ГВР	Параметри області флегматизування					
	$c_{\phi C}$	c_{GC}	c_{GD}	$c_{\phi D}$	c_{GE}	$c_{\phi E}$
N ₂	43,9	7,2	5,8	22,0	11,5	22,0
CO ₂	29,0	7,6	6,2	20,0	11,8	20,0
хладон 114B2	5,9	9,2	5,1	1,0	14,1	1,0
хладон 1301	7,7	8,8	6,0	3,2	13,8	3,2
хладон HFC-125	11,45	8,6	6,1	4,0	13,1	4,0
хладон HFC-227ea	8,0	8,8	6,0	3,2	13,7	3,2

На основі експериментальних даних за комп'ютерною програмою розраховано коефіцієнти $a, b, n, m, c_{\phi M}, c_{\phi N}, c_{\phi C}, c_{\phi D}$ якими описується область флегматизування азотом, діоксидом вуглецю та хладонами (125, 227ea, 1301, 114B2) і побудовано відповідні криві флегматизування (рис. 3).

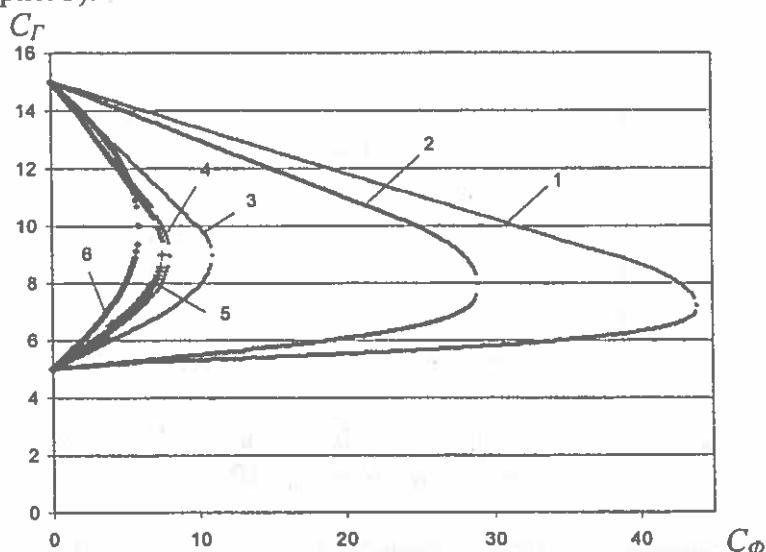


Рис. 3. Концентраційні меж області флегматизування для "метан – повітря – ГВР": 1 – азот, 2 – діоксид вуглецю, 3 – хладон HFC-125, 4 – хладон HFC-227ea, 5 – хладон 1301, 6 – хладон 114B2"

Висновок. Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлено, що запропоновані альтернативні озоноруйнівним хладачам ГВР можна застосовувати в якості індивідуальної речовини як для гасіння пожеж, так і для флегматизування горючих газових середовищ з урахуванням вимог щодо охорони озонного шару землі.

Список літератури:

1. Откідач Д.М., Цапко Ю.В., Соколенко К.І. Флегматизування горючих газових середовищ. – К.: Пожінформтехніка, 2005. – 196 с.
2. Руководство по международным договорам в области охраны озонового слоя. Венская конвенция (1985 год). Монреальский протокол (1987 год). Пятое издание (2000 год). - 439 с.
3. Промышленные фторорганические продукты: Справ. изд./ Б.Н.Максимов, В.Г.Барабанов, И.Л.Серушкин и др.- Изд. 2-е, пер. и доп.-СПб: Химия, 1996.-544с.
4. Копылов Н.П. Проблемы газового пожаротушения в свете требований Монреальского протокола по хлорфторуглеводам // Проблемы предотвращения и тушения пожаров на объектах нар. х-ва, Матер. 11 научн. Конф., М., 1992. – С. 16-24.
5. Шварцман Н.А., Янговский С.А., Порсов М.И. Эффективная энергия активации пламен ингибированных пропановоздушных смесей. – В кн. Ингибирование цепных газовых реакций: Материалы совещания по механизму ингибирования цепных газовых реакций. Алма-Ата: – 1971. – С. 90-101.
6. Янговский С.А., Шварцман Н.А., Порсов М.И. Влияние ингибиторов на нормальную скорость и спектральные характеристики предварительно перемешанных пропановоздушных пламен. – В кн.: Проблемы горения и тушения. Часть II. Пожарная техника и тушение пожаров: Материалы II Всесоюзной научно-технической конференции. М.: ВНИИПО, 1974. – С. 19-32.
7. Жартовський В.М., Откідач М.Я., Цапко Ю.В., Тропінов О.Г., Дослідження з визначення вогнегасної ефективності сумішей інгібіторів горіння та інертних розріджувачів. // Науковий вісник УкрНДПБ. – К.: УкрНДПБ, 2003. – №2 (8). – С. 5-10.
8. Жартовський В.М., Откідач М.Я., Тропінов О.Г., Цапко Ю.В. Дослідження деяких аспектів впливу водних розчинів неорганічних солей на полум'я н-гептану. // Науковий вісник УкрНДПБ. – К.: УкрНДПБ, 2004. – №1 (9). – С. 14-20.
9. Тропинов А.Г., Жартовский В.М., Антонов А.В. Краснянский М.В. О совершенствовании методов исследования ингибирующей способности огнетушащих порошков. – Донецк, 1987. – 8 с. Рукопись представлена ВНИИГД Деп. В ЦНИИУГОЛЬ 15 января 1988, № 4397-88.
10. ДСТУ 3958-2000. Газові вогнегасні речовини. Номенклатура показників. Загальні технічні вимоги. Методи випробувань. – Київ: Держстандарт України. 2000.

А.Ю. Цапко, Ю.В. Цапко, В.М. Баланюк

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОГNETУШАЩЕЙ И ФЛЕГМАТИЗИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ОЗОНОНЕРАЗРУШАЮЩИХ ГАЗОВЫХ ОГNETУШАЩИХ ВЕЩЕСТВ

Методом оптической спектроскопии определено ингибирующую способность газовых огнетушащих веществ, по стандартным методам проведены экспериментальные исследования условий прекращения горения н-гептана и определены концентрационные пределы распространения пламени в смесях воздуха с метаном газовым огнетушащим веществом.

Ключевые слова: газовые огнетушащие вещества, горение, огнетушащая концентрация.

DETERMINATION OF FIRE EXTINGUISHING AND INERTING ABILITY OF OZONE SAFE GASEOUS FIRE EXTINGUISHING SUBSTANCES

Inerting ability of some gaseous fire extinguishing substances has been determined by optical spectroscopy method. Using some standard methods experimental researches have been made for the determination of the conditions for the cessation of burning on n-heptane, and concentration limits of flame spreading in the mixtures of air and methane with a fire extinguishing substance have been revealed.

Key words: gaseous fire extinguishing substances, burning, extinguishing concentration

