

Корняков Дмитрий Александрович.

Московский государственный
университет тонких химических
технологий имени М. В. Ломоносова.

Факультет химии и технологии
биологически активных веществ.

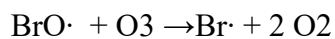
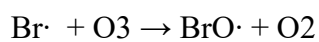
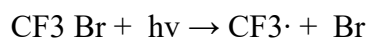
**К ВОПРОСУ ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОТДЕЛЬНЫХ СРЕДСТВ
ПОДАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ.**

Данная работа посвящена рассмотрению различных патентов по созданию химически и физически активных смесей для подавления огня.

Недавно Европейское патентное агентство опубликовало описание изобретения Г.Ф. Холланда и М.А. Вилсона на тему «Композиты, подавляющие пламя. Использование химических веществ для подавления пламени, содержащих выделяющие газ, химически активные компоненты». (E30951923B1)

Изобретение касается композитов, способных подавлять горение, не оказывая при этом негативного воздействия на окружающую среду и подавляя огонь и физически и химически.

Такие содержащие галоген агенты как Halon 1211 (бром-хлородифлуор-метан CF_2BrCl) и Halon 1301 (трифлуорбром-метан CF_3Br) уже давно применяются для эффективного подавления огня. Эти подавляющие пламя агенты образуют химически реактивные радикалы галогена, которые вмешиваются в процесс горения и повышают способность соединений типа Halon подавлять пламя. При этом, определённые подавляющие огонь агенты, такие как Halon 1301, способствуют значительному разрушению озона в атмосфере. Halon 1301 является летучим соединением и при фотолизе на большой высоте он образует реактивные химические радикалы, которые при взаимодействии с озоном (O_3) образуют кислород (O_2):



Для того, чтобы сократить вызываемое галогенами истощение стратосферного озона, почти все доступные для подавления огня вещества сегодня являются «физически активными». Другими словами, для подавления огня они используют скорее свои физические, а не химические свойства. Примерами физически активных веществ, подавляющих пламя являются такие инертные газы как диоксид карбона (CO_2), пары воды (H_2O) и азот (N_2). Будучи применены к огню, эти инертные газы физически вытесняют кислород из места горения, одновременно снижая там температуру. Сочетание двух этих физических действий приводит к затуханию огня. Примером такого типа подавляющего агента является вещество, запатентованное в США (5,423,384) проф. Гэлбрейт и др., которое описывает инструментарий, образующий жидкое и твёрдое вещества, подавляющие огонь (пары воды, диоксид карбона и азот).

К сожалению, физические вещества, подавляющие огонь, менее эффективны нежели химические. Соответственно для тушения огня требуется большее количество физических

агентов. Как следствие, применяя при тушении физические вещества, зачастую приходится использовать громоздкое оборудование и большие ёмкости. Громоздкость оборудования мешает, особенно в случаях когда пространство ограничено, например военные и гражданские самолёты, наземный транспорт с моторными отсеками, космические аппараты или авиационные ангары.

Твёрдые горючие составы, аналогичные используемым для ракетных двигателей и в автомобильных подушках безопасности, применяются сегодня и как физические вещества для подавления горения. Газы, образуемые на основе твёрдого горючего и применяемые для подавления пламени, имеют преимущество, т.к. в меньшей степени истощают озоновый слой и воздействуют на окружающую среду. Например, твёрдое топливо, основой которого является азид натрия и неорганические окислители, образует почти чистый инертный газ азот. Аналогично, составы без азидов более эффективны при производстве больших объёмов смесей химически инертных газов (в основном, CO_2 , N_2 , H_2O) из относительно небольших количеств твёрдых материалов. Таким образом, при хранении эти вещества, используемые для борьбы с огнём, требуют меньше места. Тем не менее, как указано выше, такие системы обычно менее эффективны, т.к. сильно зависят от противопожарных физических свойств, в отличие от химических подавителей огня

В этой области существует и много других материалов и методов подавления огня, многие из которых основаны именно на физическом воздействии на огонь. Например, патент № 4, 601, 344, выданный в США проф. Риду и др., содержит описание метода, который применяет проникающую смесь газов, включающую в себя полимер глицида ацида и твёрдую добавку с высоким содержанием азота (нитрат гуаниламинотетразола, бис(триаминогуанид)-5,5'-азотетразол, аммоний 5-нитроаминотетразол и высокоплотный нитрогуанидин).

Патент № 5,520,826, выданный в США тем же обладателям, раскрывает метод подавления горения с применением газовыделяющего состава, включающего полимер глицидил ацида, ацидо-пластификатора, твёрдую добавку с высоким содержанием азота и калийной соли перфлуорооктановой кислоты. Ароматические добавки брома могут дополнять состав, как химический подавитель огня, однако, такие добавки опасны для здоровья человека и для окружающей среды.

Патент №5,423,385, выданный в США проф. Баратову и др. описывает формирование пламегасящих аэрозолей, включающих окислитель и восстановитель.

Составы таких аэрозолей подавляют огонь, используя комбинацию абсорбции тепла и химического взаимодействия.

Патент №3,922,820 (США, проф. Филтер и др.) содержит описание состава, включающего гасящее огонь вещество, содержащее галоген, окислитель и связывающее вещество. Однако, вырабатываемые при его использовании органические вещества, обычно признаются канцерогенными и опасными для окружающей среды.

В документе JP 75118979 описываются газообразующие составы для пожаротушения, состоящие из органических веществ, таких как азодикарбонамид, который при термической деградации выделяет азот; и неорганические нагревающие вещества, такие как оксид ферросиликона и/или металлический пероксид. Для снижения температуры могут применяться углекислая соль, двууглекислая соль, оксалат и щелочной хлорид металла.

В патентном свидетельстве США А-5425886 описывается система тушения не содержащая Halon, в которой используется взрывчатое вещество для получения смеси азота, углекислого газа и водяных паров, направляемой на огонь или используемой для заполнения пустого пространства в цистерне с горючим. Рекомендуются взрывчатые вещества включают бинарную и гидроксиламиновую взрывчатку, заливаемые композиции, гетерогенные жидкие гели, и основанные на Аммиачная Селитра/Дизельное Топливо (АСДТ) нитрата аммония. Могут добавляться дополнительные подавляющие огонь химикаты, такие как бикарбонаты натрия, калия, карбонат калия, хлорид калия и фосфат моноаммония.

Существует множество других рецептов по борьбе с пожарами с применением химических элементов. Можно привести следующие примеры запатентованных средств:

WO 97/33653 – представляет методику тушения огня, включающую приготовление специальной смеси, содержащей окислитель и вещество связывающее топливо; помещение этого состава в район очага возгорания; инициирование устойчивой реакции окисления топлива, превращающей продукты горения в тонкодисперсный аэрозоль, который затем воздействует на очаг возгорания. Состав этого средства, включающий в себя комбинацию топлива и окислителя и экологически безвредный подавитель огня, в который могут входить иодид калия, бромид калия, иодат калия, бромат калия; и их соотношение не раскрываются.

DE 904 996 - описывает средства для производств емкого газа включающего аккумуляированный заряд, образованный нитратом аммония или нитратом гуанидина, нитрогуанидином или нитроцианом диамидина, или их смесью. Заряд делается чувствительным с помощью распыляемого раздражителя, для того, чтобы распад этих составляющих под воздействием температуры происходил самостоятельно и устойчиво.

Многочисленные подобные композиции, состоящие из топлива и окислителя применимы для образования газа в автомобильных подушках безопасности.

WO 97/46502 – представляет композицию, включающую топливо подобное нитрату гуанидина, нитрату аминогуанидина, нитрату триаминагуанидина, нитрогуанидину; и окислитель, подобный нитрату аммония, нитрату калия и перхлорату калия.

DE 4411654 A1 - даёт описание газообразующей смеси, состоящей из богатого азотом органической составляющей (горючее), т.е. нитрогуанидин, и неорганического окислителя, т.е. нитраты или перхлораты, в частности, щёлочь, щелочной грунт или нитраты аммония или перхлораты.

DE 19548917 A1 – раскрывает состав газообразующей смеси, состоящей из топлива и окислителя, т.е. нитрогуанидина и нитрата калия соответственно.

EP 0519485 A1 – раскрывает состав топлива для запуска газогенераторов. Сюда входят как горючее гуанидин, нитрогуанидин, нитрат гуанидина, аминогуанидин, нитрат аминогуанидина, гидрокарбонат аминогуанидина и т.д.; как окислитель – что-то из группы перекисей и как дополнительный окислитель – что-то из группы нитратов, например, аммоний, натрий, нитрат калия.

DE 19505568 A1 – также раскрывает состав топлива для запуска газогенераторов. Оно состоит из топлива (гуанидин, нитрогуанидин, нитрат гуанидина, аминогуанидин и т.д.) и их окислителя (нитрат аммония, нитраты щёлочи, щелочного грунта, в частности, литий, натрий или нитрат калия.)

A-5125684 (США) – описывает состав смеси, включающей топливо (нитрогуанидин, нитрат триаминагуанидина и т.д.) и окислитель (нитраты натрия и калия, перхлораты).

A-5460671 (США) – даёт описание композиции топлива и окислителя. Для последнего предпочтение отдаётся хлорату калия.

DE 19730873 A1 – даётся описание смеси: топливо, окислитель. Топливо: 3-нитро 1,2,4,-триазол-5-один, 5-нитрат аминотетразола или нитрогуанидин. Окислитель: нитрат натрия или нитрат калия.

WO 96/25375 – описывается состав содержащий в качестве горючего нитрогуанидин, а окислителя – нитрат натрия.

Все вышеперечисленные составы не содержат экологически безопасного химического подавителя огня, способного создавать элементы гасящие огонь.

Соответственно, возникает необходимость создания такого состава, который сочетал бы в себе преимущества и физического и химического воздействия на огонь, не нанося при этом вреда окружающей среде. Возможно рассматриваемое предложение отвечает этим требованиям.

С одной стороны, изобретение нацелено на создание химически активной смеси, способной подавлять огонь и включающей в себя вещество инициирующее взрыв, состоящее из топлива и окислителя, т.е. вещество, вырабатывающее инертный газ. Одновременно, эта смесь д.б. экологически безопасной и способной химически подавлять огонь путём выработки частиц, подавляющих огонь, как это обозначено в качестве 1-й задачи. В этом отношении данное изобретение направлено именно создание подавляющей пламя реактивной химически активной смеси, содержащей в себе горючее и окислитель, причём топлива от 10 до 50% от веса всей смеси, а окислителя -от 20% до 90%. Вещество, инициирующее реакцию, способно вырабатывать инертный газ, а химический подавитель горения, выбираемый из группы состоящей из иодида натрия, бромида натрия, иодата натрия, бромата натрия и их комбинации, экологически безопасно. Химический подавитель огня составляет от 5% до 40% веса всей смеси.

С другой стороны, настоящее изобретение направлено на создание механизма, включающего в себя единую структуру изобретения. Это можно представить следующим образом. Механизм борьбы с огнём состоит из:

А) один контейнер, содержащий взрывное вещество инициирующее процесс, сюда входят и топливо и окислитель. Топлива от 10% до 50% , окислителя от 20% до 90% от веса всей смеси, полученная взрывная смесь способна вырабатывать инертный газ.

Б) второй контейнер соединён с первым перепускным каналом. Во втором контейнере содержится хладагент и экологически безопасный химический подавитель пламени, способный вырабатывать подавляющие пламя реактивные вещества. Экологически безопасные химические вещества подавляющие огонь выбираются из следующих: иодид натрия,, бромид натрия, иодат натрия, бромат натрия в различном соотношении. Вес этого химического подавителя огня составляет от 5% до 40% веса всей смеси.

В) выпускной патрубок из второго контейнера, направленный на открытое пламя.

Таким образом, изобретение представляет собой описание средств, направленных на борьбу с огнём, Физическое воздействие на пламя осуществляется пропеллентом (ранее -

вещество инициирующее процесс путём взрыва (зажигание)) , который производит большое количество инертного газа, накрывающего огонь и снижающий температуру горения. Химическое воздействие на пламя осуществляется подавляющими реактивными веществами, которые подавляют реакцию горения. Комбинация действия инертных газов и реактивных веществ удивительным образом выразилась в значительном увеличении подавляющей способности по сравнению с отдельными показателями эффективности физических и химических агентов. Кроме того, реактивные подавляющие огонь вещества, представленные в данном изобретении, экологически безопасны и не разрушают озоновый слой. В целом изобретение показало высокую эффективность воздействия на огонь как с точки зрения массы, так и объёма используемых средств, это означает, что для борьбы с огнём требуется меньшее количество такого композита. По оценке специалистов, для тушения по данной технологии потребуется на 50% меньше средств пожаротушения.

Как сказано выше, композиты для подавления пламени, указанные в изобретении, являются комбинациями одного или более физически воздействующих агентов или одного или более – химически.

Физически подавляющим пламя агентом предпочтительнее иметь пропеллент, который при (на)прокаливании производит большое количество инертных газов, таких как двуокись углерода (CO_2), азот (N_2) и водяные пары (H_2O). Как показано в материалах изобретения такие пропелленты полезны при сочетании некоторого топлива с окислителями. Такими видами топлива являются 5-аминотетразол или калий, цинк или другие их соли, битетразол или калий, цинк или другие их соли, диазоаминотетразол или калий, цинк или их соли, диазотетразол димер и его соли, нитрат гуанидина, нитраты аминогуанидина, нитрогуанидин, триазолы (т.е. 5-нитро-1,2,4-триазол-3-один), триаминогуанидин, диаминогуанидин и их комбинации. Примерными окислителями названы нитраты щелочных металлов (NaNO_3), нитраты щелочного грунта ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), стабилизированные по азе нитраты аммония (PSAN), перхлораты, иодаты, броматы.

Топливный компонент всего композита предпочтительнее должен составлять от 5% до 50% его веса, но лучше если это будет от 10% до 35%. Окислитель предпочтительно составит от 20% до 90% веса всего композита, в идеале – от 25% до 50%. Относительное количество топлива и окислителя в пропелленте колеблется от 30% топлива и 70% окислителя до противоположного значения: 70% топлива и 30% окислителя (от всего веса пропеллента).

Пропеллент, как составляющая всего подавляющего огонь композита, производит большое количество инертных газов, которые физически подавляют огонь путём сжимания линии огня, замещая кислород доступный для горения и сокращая температуру в источнике горения. Как указано в работе автора из 100 грамм твёрдого пропеллента может быть получено 40-100 грамм инертных газов. Получаемые инертные газы служат для переноса химически реактивных веществ пиротехнического происхождения, появляющихся при сгорании химически активных компонентов в подавляющем горение композите.

Агентами химически подавляющими горение обычно являются химические вещества, вырабатывающие экологически безвредные реактивные элементы, участвующие в подавлении горения, прерывая процессы горения. Такое вещество может само обладать свойством подавления пламени, например, иодид калия и бромид калия. При сгорании пропеллента и окислителя химически активный агент испаряется и уносится потоком газа в огонь.

В других случаях подавляющие горение реактивные частицы могут образовываться пиротехнически при сгорании вторичного окислителя. Высокие температуры, связанные с горением компонентов пропеллента превращают химически активного подавляющего агента в небольшие частицы реактивных подавляющих элементов, которые помогают в тушении огня. Эти частицы диаметром 30 микрон или меньше создают большую покрытую химически активными веществами, что быстро прерывает процесс горения. Способность покрывать большую территорию и значительная подавляющая активность химических реактивных частиц способствует значительному повышению эффективности систем твёрдых пропеллентов, применяемых для подавления огня. Один из предпочитаемых вторичных окислителей является иодат калия (KIO_3), который пиротехнически при горении производит иодид калия (KI), а другой агент также пиротехнически производящий подавляющие горение реактивные частицы – это бромат калия. При сгорании эти компоненты превращаются в отличные средства подавления горения (KBr , KI).

Вышеназванные химически активные агенты для подавления горения имеют ряд преимуществ перед противопожарными химическими веществами, основанными на газе галоне. В отличие от галонов эти активные химические агенты в основном представляют собой экологически безопасные соли и не являются летучими. Соответственно, на больших высотах они не подвергаются фотолизу, поэтому не разрушают озон. Скорее температура возникающая при сгорании пропелланта образует реактивные частицы, локально подавляющие горение. Дополнительно реактивные частицы, подавляющие действующие на пламя, и возникающие при сгорании композита, могут становиться

экологически безопасными солями. Такие соли смываются дождями или водой при тушении пожаров.

Частицы калия, в частности, могут быть полезны как химически активные агенты при подавлении горения, т.к. они показали обладание высоким уровнем такой активности. Среди галидов соли иодида продемонстрировали наибольшую эффективность при тушении огня, благодаря большой стабильности радикалов их атомов. (М.б. атомных радикалов?). Не опираясь на какие-либо теории, можно предположить, что при попадании в зону горения, повышенная температура вызывает распад солей галидов: $KI \rightarrow K\cdot + I\cdot$.

Атомные радикалы, появившиеся в результате температурного воздействия, соединяются затем с радикалами частицами присутствующими в реакции горения, препятствуя или прекращая процесс горения.

Предпочтительно, чтобы химически активный агент занимал от 5% до 50% веса всего композита, оптимально – от 5% до 30%.

В состав смеси с целью повышения эффективности её действия могут включаться другие добавки. Для понижения температуры горения и повышения подавляющей способности в качестве хладоагента может применяться карбонат магния ($MgCO_3$) или гидрат окиси магния ($Mg(OH)_2$). Хладоагент может составлять от 0% до 40% веса смеси, оптимально: от 5% до 35%.

По желанию в состав смеси может включаться закрепитель, в качестве которого может быть применён термопластичная резина, полуретан, поликарбонаты, полисаццинаты (polysuccinates), полиэфиры. Закрепитель действует как связующее для активных материалов, когда пропеллент приобретает свою законченную форму (состав). Могут добавляться пластификаторы и стимуляторы процесса. Закрепители, пластификаторы и стимуляторы обычно уже присутствуют в составе смеси по выбору, их содержание может составлять от 0% до 15% всего веса смеси.

В завершённом виде композит представляет собой смесь подавляющих горение агентов, которые не оказывают негативного воздействия на окружающую среду. Все газы, выделяемые физически активным агентом безвредны, не горючи и представляют собой важные элементы природной атмосферы. Химически активные составляющие также производят безвредные, растворимые водой элементы, не разрушающие озоновый слой. Кроме того, при случайном срабатывании, химические активные составляющие легко вымываются из атмосферы в осадок.

Сочетание топлива и окислителя в пропелленте позволяет получать большие количества инертного газа из относительно небольшого количества твёрдого материала, содержащегося в составе пропеллента. В результате, размеры всего пламегасящего устройства небольшие. Применение компактного противопожарного устройства крайне важно в ограниченном пространстве, например, в автомобилях, космических аппаратах, военных и гражданских самолётах или судах, подводных лодках и т.д. Компактные огнетушители могут применяться в грузовых отсеках, в электрооборудовании и в других закрытых помещениях.

Состав подавляющего огонь вещества, как правило, создаётся путём комбинирования необходимого количества топлива, окислителя и химически активных депрессантов огня вместе с такими ингредиентами (на выбор) как хладоагенты, закрепители или пластификаторы. Эти элементы смешиваются до получения однородной смеси частиц. Эта гомогенная (однородная) смесь может быть в виде пеллет или спрессована обычным образом в каком-то месте внутри огнетушителя (все конструкции). Состав, о котором говорится в изобретении, может быть применён для замены применяемых, общедоступных материалов, которые действуют исключительно как физически активные или экологически вредные химически активные агенты.

Т. о., комбинация физически активных и химически активных, экологически безвредных агентов (веществ) приводит к появлению высокоэффективного, экологически безопасного композита (состава) для пожаротушения, который не разрушает озоновый слой (ODP), не способствует процессу глобального потепления (GWP) и высокоэффективен при подавлении горения.

Сравнительное исследование веществ чисто физического действия (газ азот) и смеси физических и химических агентов (газ азот и иодид калия) показывает, что их комбинация увеличивает эффективность подавления горения. Значительное сокращение количества азота необходимого для обеспечения затухания, может быть достигнуто при добавлении калия в струю (поток) азота. Подобным образом, применение инертных газов, таких как азот, вместо подачи воздуха, может позволить значительно сократить количество необходимого для тушения иодида калия.

Далее можно привести ряд примеров успешного испытания представленного в изобретении состава:

1. Было приготовлено некоторое количество тонко перемолотого в шаровой мельнице иодида калия (или калий-йодида?) KI. С целью определения минимально

необходимого для затухания пламени состава через воздушную форсунку в пламя подавалось различное количество измельчённого KI/N₂. Для этого потребовалось всего 0.65 г N₂. Добавление в струю N₂ 0.1 г KI сократило потребность в N₂ до 0.2г. Таким образом, комбинация физически активного и химически активного депрессантов огня повышает эффективность тушения на 50% по сравнению с использованием исключительно физически активного агента.

2. Для получения однородной смеси частиц одного размера в шаровую мельницу была помещена смесь 17.2г 5-аминотетразола (5-АТ), 30.0г нитрата стронция (Sr(NO₃)₂) и 16.0г карбоната магния (MgCO₃). В эту смесь было добавлено 21.3г тонкоизмельчённого иодида калия. Всё это было тщательно перемешано в шаровой мельнице. Порции полученного материала подверглись прессованию силой ок. 8500 фунтов для получения пеллет диаметром полдюйма, полдюйма длиной и массой 3г. Полученные пеллеты, во избежание их обгорания, были покрыты по боковым сторонам эпоксидно-титановым ингибитором оксидов. Скорость горения пеллет оценивалась путём измерения времени, необходимого для сгорания одной цилиндрической пеллеты известной длины. Скорость горения такого состава была около 0.51 дюйма в сек при давлении 1000psi. Такая смесь выделила ок. 42г инертного газа и 21 г KI/100г при рассчитанной адиабатическом пламени с температурой 1446 К. Испытания этого материала для тушения огня показало, что для тушения бурного потока пламени необходимо 0.6г пропеллента.

Для получения однородной смеси частиц в шаровую мельницу было помещено и смешано 20.1wt% 5-аминотетразола, 35.1wt% нитрата стронция, 36.8wt% карбоната магния и 8wt% иодида калия. Порции полученного материала были спрессованы с силой ок. 8500 фунтов для получения пеллет размером пол-дюйма в диаметре, пол-дюйма длиной и массой 3г. Пеллеты были покрыты эпоксидно-титановым ингибитором, для предотвращения обгорания по боковым сторонам.

Скорость горения определялась путём измерения времени необходимого для сгорания одной цилиндрической пеллеты известной длины. Оценка турбулентного потока пламени показала, что данный материал на 33% увеличил эффективность подавления горения по сравнению с аналогичным материалом без иодида калия.

Данное изобретение даёт основания полагать, что при дальнейшем изучении физических и химических способов тушения возгораний можно добиться ещё большей эффективности путём поиска оптимального сочетания отдельных элементов.