

# СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ СОСТАВОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ АКТИВНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ЦЕЛЯХ ПОЖАРОТУШЕНИЯ

**Г.К. Ивахнюк, доктор химических наук, профессор;**

**А.С. Чащин.**

**Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Рассмотрены способы получения пожаротушащих наноразмерных порошковых составов, особенности их действия при применении.

*Ключевые слова:* порошковое тушение, цеолит, депонирование, хлорсилан, буферный раствор, водоугольная суспензия пирокарбон, наноразмерные частицы

## METHODS FOR PRODUCING AND APPLYING POWDER FORMULATIONS WITH NANOSIZED ACTIVE COMPLEXES USED FOR EXTINGUISHING

G.K. Ivakhnyuk; A.S. Chashchin.

Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

This article presents the methods for producing and applying powder fire-fighting agent, its specific in using.

*Keywords:* powder fire extinguishing, zeolite, depositing, silicon tetrachloride, buffer boron, coal-water slurry pirokarbon, nanoscale particles

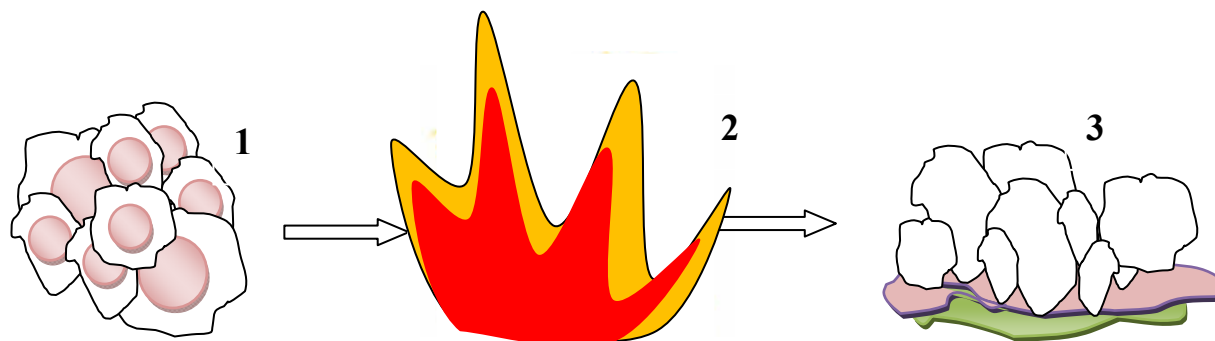
Использование наноразмерных порошковых огнетушащих веществ при тушении различных типов пожаров оправдано их большой удельной поверхностью взаимодействия [1]. Подобный эффект возможно усилить с помощью депонирования, в данном случае внедрения одного вещества (активного наноразмерного комплекса) в другое (метод экстремальной адсорбции [2]). В роли транспорта для наноразмерного комплекса может выступать минерал природный цеолит.

Природный цеолит используется в порошковых огнетушащих составах как добавка (5 масс. %) с целью уменьшения слеживаемости [3], а также для адсорбции нефтепродуктов при их разливе. Еще в СССР цеолит использовался в роли носителя огнетушащих адсорбатов [4].

Комбинированные огнетушащие вещества на основе цеолитов возможно применять в огнетушителях и стационарных установках автоматического пожаротушения. Стоит отметить, что цеолиты применяются в различных порошковых составах для уменьшения показателя слеживаемости, то есть сам по себе цеолит мелкой фракции обладает крайне низким показателем слеживаемости и высоким показателем текучести, что обеспечит длительный срок годности порошков на его основе.

Цеолит обладает высокой теплоемкостью (850 Дж/(кг·К)), что тоже оказывает положительный эффект при обеспечении пожарной безопасности в совокупности с высокой удельной поверхностью взаимодействия [5]. То есть при попадании в очаг пожара он сам по себе будет выступать охлаждающим агентом, так как способен служить носителем флегматизатора, ингибитора горения, который в процессе нагревания приведет к снижению интенсивности горения вплоть до его прекращения (рис.).

Низкий показатель слеживаемости, а также возможность сорбировать газообразные и жидкие огнетушащие вещества позволяет обоснованно полагать, что применение цеолитов в роли носителя этих веществ повысит эффективность порошковых огнетушащих средств и их использование при тушении локальных загораний, в том числе и электроустановок под напряжением.



**Рис. Принцип тушения очага пожара порошковым огнетушащим составом, насыщенным флегматизатором:**

**1 – насыщенный огнетушащим веществом цеолит;**

**2 – термическое воздействие;**

**3 – слой ингибитора горения, создающийся при температурном расширении пор цеолита**

Иной способ получения наноразмерных огнетушащих порошков заключается в использовании буферного раствора с применением тетрабората натрия или соли ортофосфорной кислоты. В последнем молекулярно растворяется значительное количество карбоната кальция (мела без примесей). При подаче в очаг пожара образовавшийся в воде гидрокарбонат кальция разлагается на наночастицы оксида кальция (охлаждающее действие) с выделением углекислого газа (флегматизирующее и изолирующее действие) и соединений бора или фосфора (ингибирующее действие).

Способ тушения лесных и торфяных пожаров путем образования в процессе тушения наноразмерного защитного слоя на поверхности горючего материала заключается в распылении комбинированного огнетушащего средства на основе водного буферного раствора.

За основу буферного раствора взята вода. Для повышения ее огнетушащей эффективности применяется химическая модификация, а именно: создан буферный раствор с использованием тетрабората натрия (буры) для того, чтобы сместить кислотность раствора до создания слабощелочной среды. Создание такой среды необходимо для наилучшего растворения в ней мела ( $\text{CaCO}_3$ ), с которым происходит следующее: при смещении кислотности в сторону щелочной среды карбонат кальция переходит в гидрокарбонат кальция, который более растворим в воде.

Состав предлагаемого буферного раствора такой:  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$ . Данный буферный раствор будет обладать следующими свойствами: доступность и дешевизна, а также повышенный огнетушащий эффект. При действии такого раствора на очаг горения будут происходить сразу несколько реакций:  $\text{CaHCO}_3$  будет диссоциировать в воде на  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , который тут же будет разлагаться на  $\text{H}_2\text{O}$  и углекислый газ (является ингибитором горения), а  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  под действием температуры разлагается на  $\text{CaO}$  и воду, затрачивая на это энергию и охлаждая тем самым зону горения и препятствуя дальнейшему распространению пожара.

Для получения максимально насыщенного раствора  $\text{CaHCO}_3$  необходимо создать уровень кислотности раствора от 6,5 до 10,3. При соблюдении этих условий будет

достигаться максимальный огнетушащий эффект, так как энергия, выделяемая очагом пожара, будет расходоваться на разложение большего количества  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Таким образом, огнетушащий эффект достигается методом охлаждения (выделяемой в результате нагрева очагом пожара буферного раствора водой), разбавления (выделяемым в результате нагрева очагом пожара буферного раствора углекислым газом), а также химическим торможением реакции горения, так как большое количество энергии расходуется на разрушение межмолекулярных связей  $\text{CaHCO}_3$ .

В качестве аналогов можно отметить следующие огнетушащие вещества.

В настоящее время для тушения подстильно-гумусовых и торфяных пожаров применяются различные пенообразователи и поверхностно-активные вещества (НП-1, ОП-7, ОП-10, некаль, растворы гумусовых веществ, которые содержатся в торфе и экстрагируемые из него растворы щелочи аммиака). Ранее для тушения огня применялись некоторые галойдоуглероды, на основе которых разработаны и рекомендованы для тушения лесных пожаров огнегасящие эмульсии ЭФ-1 и, полученные на основе хладона, ЭФ-2. В состав ЭФ-1 включены: хладон 114В 2–5 %, бромистый этил 5 %, ОП-4 эмульгатор 0,5 %, вода 89,5 %, в ЭФ-2 доля воды замещена 15 %-ым раствором ди- или монофосфата аммония.

Многолетняя практика их применения показала, что наибольшей огнестойкостью отличается торф, обработанный растворами боратов, фосфатно-аммонийных солей, альгинатом натрия и пеной с добавкой диаммоний фосфата или альгината натрия. Однако большинство из них эффективно только для тушения торфяных массивов при подаче наземным способом, либо создания влажных заградительных полос, кроме того данные огнетушащие вещества обладают малой химической огнетушащей емкостью и эффективны только в течении короткого времени (до дождя).

Подобный эффект достигается благодаря тому, что образовавшийся в воде гидрокарбонат кальция разлагается на наночастицы оксида кальция, при этом на зону горения оказывается охлаждающее действие, в результате физико-химических процессов происходит выделение углекислого газа, тем самым оказывается флегматизирующее и изолирующее действие, соединения бора оказывают мощное ингибирующее действие. Кроме этого при попадании предлагаемого огнетушащего вещества (ОТВ) на поверхности образуется прочный наноразмерный защитный слой, состоящий из соединений бора и оксида кальция, который можно разрушить только механически.

Все ОТВ, применяемые для тушения лесных и торфяных пожаров, можно подразделить на пять категорий: растворы, эмульсии, пены, суспензии и твердые вещества. Каждую из этих категорий можно разделить еще на несколько подгрупп, отличающихся между собой по физико-химическим свойствам и механизмам тушения.

Наряду с буферным раствором буры в пожаротушении возможно использование водоугольной суспензии с наночастицами пирокарбона в водном растворе. В данном случае появляется возможность использовать наночастицы технического углерода, которые выпускаются в промышленном масштабе, и диспергировать их в воде [6]. Потребуется поверхностно-активные вещества для повышения гидрофильности пирокарбона и создания угольной взвеси в растворе [7].

Следующее вещество, хлорсилан, относится к растворам. Способ получения заключается в том, что наноразмерные частицы ОТВ образуются в процессе диспергирования (распыления) и сброса (слива) с определенной высоты огнетушащего агента и протекания сложной физико-химической реакции взаимодействия агента и влаги воздуха. В качестве огнетушащего агента применяются хлорсиланы, а именно тетрахлорид кремния.

Применение хлорсиланов позволит достигнуть эффекта тушения сразу по нескольким направлениям, при этом будут реализованы практически все известные способы тушения.

В настоящее время существует четыре основных способа прекращения горения на пожаре, а именно охлаждение, разбавление, изоляция и ингибирование (химическое торможение реакций окисления).

Благодаря своим физико-химическим свойствам хлорсиланы, прежде всего тетрахлорсилан, обладают массой, превышающей более чем в пять раз массу воздуха, при распылении способны образовывать облако, стремящееся вниз, в котором уже будут происходить сложные физико-химические процессы, а именно процессы гидролиза, в результате которых образуется смесь продуктов реакции и сконденсированной влаги воздуха. В состав смеси, образующейся в процессе распыления, входят: мощный ингибитор процессов горения – хлороводород, высокоплотная наноразмерная смесь оксидов кремния, при этом между частицами образуются критически малые расстояния, в результате чего блокируется цепная реакция горения, на поверхности горючих веществ (материалов) и (или) частиц образуется защитный слой, препятствующий образованию выхода продуктов термодеструкции. Образующаяся в процессе распыления коллоидная система, достигающая поверхности земли, выполняет роль огнетушащего вещества по выше описанному механизму, при этом также происходит проникновение ОТВ в толщу торфяного массива и тем самым реализуется механизм подавления процессов гетерогенного горения.

Таким образом, при тушении лесных и торфяных пожаров реализуются:

- охлаждение зоны горения за счет интенсивного испарения огнетушащего вещества;
- разбавление продуктов горения и вытеснение кислорода воздуха из зоны горения в процессе диспергирования ОТВ, его испарения и т.д.;
- ингибирование протекающих окислительно-восстановительных реакций горения за счет образования в процессе химической реакции хлороводорода;
- изоляция и ингибирование при образовании в ходе протекающих химических реакций наноразмерных частиц оксида кремния.

С данным способом пожаротушения лесов и торфяных массивов сложно провести аналогию, поскольку применяемые способы тушения в основном предназначены только для создания заградительных (опорных) полос. Некоторые из них, в основном водные растворы поверхностно активных веществ, применяются также и для тушения, при этом ОТВ готовится в процессе полета и при сбросе оказывает огнетушащее действие аналогичное чистой воде [8].

Не следует забывать про использование в целях пожаротушения золь-гель вещества, в частности неорганические золи, в роли которых может выступать даже канцелярский силикатный клей, и неорганические гели – растворенные в воде твердые наночастицы. Как в золях, так и в гелях находятся макромолекулы твердых частиц, которые при попадании на поверхность с высокой температурой начинают разлагаться и переходят в твердые частицы с большой поверхностью, в процессе чего происходят охлаждение, изоляция зоны горения.

Пожары в резервуарных парках являются сложными и представляющими опасность для соседних резервуаров, смежных сооружений, коммуникаций, пожарной техники, а также приводят к термическому воздействию на организм человека.

Для решения данной проблемы было предложено использовать комбинированные огнетушащие вещества повышенной вязкости. Данные ОТВ обладают следующими преимуществами при тушении пожаров: термическая устойчивость и высокая охлаждающая способность, значительная вязкость, хорошая абсорбция, совместимость со многими флегматизаторами, позволяющая создавать ОТВ с различными огнетушащими характеристиками, возможность подачи на большие расстояния, экологическая безопасность составов, позволяющая исключить опасность загрязнения окружающей среды.

При использовании органических гелей в целях пожаротушения следует отметить их высокую адгезию. На практике органические гели, в частности, на основе карбопола, «прилипают» к раскаленной поверхности (стенки нефтяных резервуаров [9]) и охлаждаются за счет содержащей в себе воды. Помимо пожаротушащего эффекта замечено

положительное влияние гидрогеля на основе карбопола при термических ожогах на теле человека [10].

Использование отмеченных в статье наноразмерных порошковых огнетушащих веществ, благодаря их большой удельной поверхности взаимодействия и комплексному огнетушащему эффекту, позволит добиться высокой эффективности при тушении различных типов пожаров.

### **Литература**

1. Баратов А.Н., Вогман Л.П. Огнетушащие порошковые составы. М.: Стройиздат, 1982.
2. Пименова М.А. Разработка мобильных производств активных углей для жизнеобеспечения населения в чрезвычайных ситуациях: автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2005.
3. Варков Р.И. Использование природных цеолитов для повышения пожарной безопасности строительных конструкций и технологического оборудования: автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2002.
4. Способ получения состава для тушения пожаров: пат. SU 946562 Рос. Федерация.
5. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 352 с.
6. Огнетушащий раствор и способ тушения пожара с помощью этого раствора: пат. WO 2011078728 A1 Рос. Федерация.
7. Влияние электрических переменных полей на критическую концентрацию мицеллообразования (ккм) сульфанола в его водных растворах / З. Гемиш [и др.]: материалы III науч.-техн. конф. молодых ученых «Неделя науки – 2013». СПб.: С.-Петербург. гос. технолог. ин-т (техн. ун-т), 2013.
8. Способ тушения пожара: пат. WO 2011078727 A1 Рос. Федерация.
9. Баратов А.Н., Иванов Е.Н. Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Химия, 1979.
10. Иванов А.В., Гаджиев Ш.Г. Использование водногелевых составов для тепловой защиты технологического оборудования и персонала на пожаре: материалы XI междунар. практ. конф. «Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы». Беларусь, 2014.