

АЭРОЗОЛЬГЕНЕРИРУЮЩИЕ ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ С ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИМИ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ КОМПОНЕНТАМИ

В. Г. Коростелев

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка

Проведены наблюдения поверхности горения аэрозольгенерирующего пиротехнического состава KNO_3 /меламин/идитол. Измерены его эффективность при гашении углеводородного диффузионного пламени и количество остатка после сгорания. Обнаружена экстремальная зависимость пламегасящей эффективности от соотношения KNO_3 /меламин. Максимуму эффективности соответствует исчезновение расплава с поверхности горения. Это объясняется тем, что в волне горения образуются неплавящиеся металлоорганические соединения. Максимальная эффективность пламегашения достигается при вовлечении в реакции всего металла окислителя. Обсуждаются возможные варианты подобных реакций. Приведены примеры расчета оптимальных составов такого типа.

Ключевые слова: горение, пиротехнические составы, генерация аэрозоля, эффективность пламегашения.

Одним из перспективных направлений борьбы с пожарами является использование генераторов аэрозоля на основе специальных пиротехнических составов, содержащих соли щелочных металлов. Образующаяся в процессе работы таких генераторов газоаэрозольная смесь ингибирует реакции окисления в очаге горения и при определенной концентрации в помещении подавляет пламя [1–4].

Одним из лучших пиротехнических аэрозольгенерирующих пожаротушающих составов (АГПС), выпускаемых в настоящее время в промышленных масштабах, является состав СТК-268 [5], отличающийся высокой эффективностью подавления пламени и дешевизной.

В данной работе на примере состава KNO_3 /меламин/идитол, подобного СТК-268, исследовано влияние соотношения компонентов на пламегасящую эффективность состава и проведены наблюдения состояния его поверхности горения.

Эффективность составов определялась при гашении углеводородного диффузионного пламени в герметичной камере объемом $0,33 \text{ м}^3$, размерами основания $0,8 \times 0,6 \text{ м}$ и высотой $0,7 \text{ м}$. Гасили керосиновое пламя стандартной спиртовки. Спиртовку и образец АГПС в виде таблетки из смеси компонентов, спрессованной до относительной плотности $0,92 \div 0,94$, устанавливали на дно камеры (образец — на подставку высотой 3 см) сим-

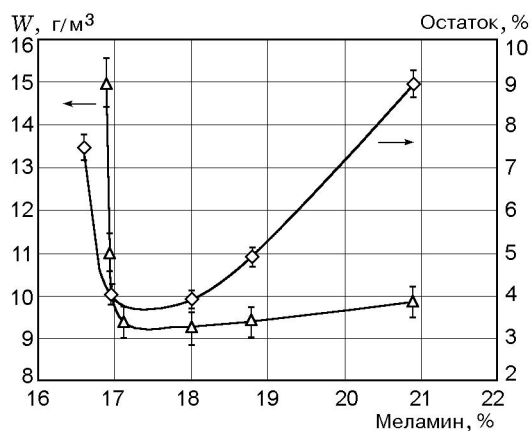
метрично относительно друг друга и стенок. Для того чтобы исключить прямое воздействие горящего образца на пламя спиртовки, между ними помещали небольшую вертикальную перегородку. Уровень керосина в спиртовке был постоянным.

Определялась концентрация АГПС в камере, достаточная для подавления пламени аэрозолем, образующимся за время $40 \div 50 \text{ с}$ после прекращения горения состава. Это время предположительно соответствует достижению максимума концентрации аэрозоля вблизи пламени в данных условиях. Как правило, если аэрозоль не гасил пламя за это время, то он не гасил его и в последующие пять минут.

Содержание идиитола во всех исследованных составах было постоянным — $10,7 \%$. Соотношение KNO_3 /меламин менялось от $73,3/16$ до $68,4/20,9$.

Обнаружена экстремальная зависимость пламегасящей концентрации состава (W) от этого соотношения. В точке минимума содержание меламин — $17,2 \%$, $W = 9,2 \text{ г/м}^3$, коэффициент избытка окислителя — $0,678$.

Минимуму W , т. е. максимуму эффективности состава, соответствует наименьшее количество расплава, визуально наблюдаемого на поверхности горения (практически, его отсутствие). Минимальными в этом случае были также яркость факела пламени состава и остаток после его сгорания ($3,7 \%$ исходной массы). Результаты экспериментов представлены



Зависимость пламегасящей эффективности состава и количества остатка после его сгорания от содержания меламина

на рисунке.

При увеличении содержания меламина от минимального значения W цвет остатка становился черным и на поверхности горения наблюдалось периодическое образование небольшого ажурного каркаса темного цвета, а при уменьшении концентрации меламина заметно увеличивались количество и размер капель расплава на поверхности горения.

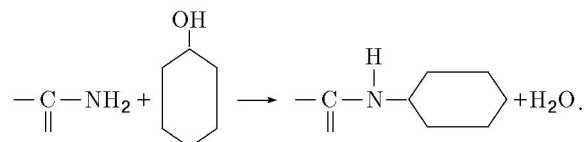
Полученные данные указывают на то, что максимальная эффективность состава и его наиболее полное и тонкое диспергирование с выделением максимального количества активного аэрозоля достигаются в результате подавления образования расплава на поверхности горения. Такой эффект можно объяснить тем, что в волне горения состава идут реакции с образованием органических и металлоорганических соединений, дальнейшие превращения которых в волне горения происходят без образования слоя расплава.

Слабое свечение факела при горении состава в воздухе свидетельствует о низком содержании свободного углерода в продуктах сгорания АГПС. Следует отметить, что эта особенность характерна для большинства составов подобного типа. Это можно объяснить тем, что образующиеся соединения в силу своего состава, структуры и относительной термостойкости могут окисляться или активно разлагаться без промежуточного образования значительного количества свободного углерода.

Действительно, сами по себе компоненты рассматриваемого состава — меламина и идитол — при повышении температуры и образо-

вании расплава могут взаимодействовать с соединениями щелочных металлов. Можно предположить, что эти реакции успевают пройти и в волне горения АГПС с участием металла окислителя.

Местами возможного присоединения щелочного металла в меламина является аминная, а в идитоле — гидроксильная группы. В то же время эти группы могут реагировать между собой, образуя новые соединения, активность которых в отношении металлов может меняться. Например, один из двух активных центров аминной группы меламина нейтрализуется гидроксильной группой идитола:



В молекуле меламина имеется шесть возможных центров присоединения металлов (по числу атомов водорода в молекуле), в молекуле идитола ($\text{C}_{48}\text{H}_{47}\text{O}_7$) — семь (это гидроксильные группы, количество которых определяется по числу атомов кислорода). Так как идитол в составах брали в недостаточном количестве по отношению к меламина, то после их взаимодействия (реакции с соединениями металлов идут в последнюю очередь, при более высоких температурах) количество оставшихся активными центрами присоединения металла в смеси определялось по разности:

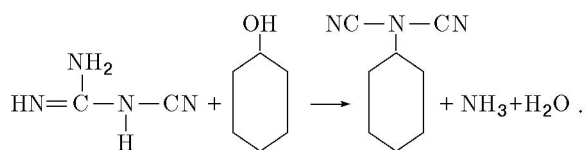
$$A_{\text{Me}} = 6K(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6) - 7K(\text{C}_{48}\text{H}_{47}\text{O}_7),$$

где K — количество молекул рассматриваемого вещества.

Если считать, что максимальная эффективность пламегашения достигается в случае, когда весь металл окислителя участвует в образовании металлоорганического соединения, то оптимальный состав должен содержать 17,15 % меламина (идитола — 10,7 %). Это совпадает с экспериментальными данными, приведенными на рисунке, и с визуальным наблюдением отсутствием образования расплава на поверхности горения при таком содержании меламина в составе.

Теперь, исходя из данных представлений о процессах в волне горения АГПС, определим оптимальное содержание дициандиамида (ДЦДА) в составе СТК-268.

В молекуле ДЦДА имеется четыре активных центра, способных присоединить щелочной металл. Однако до этого происходит взаимодействие с расплавом идиитола, каждая гидроксильная группа которого нейтрализует два активных центра ДЦДА. Вероятные реакции и образующиеся при этом соединения можно представить, например, в виде



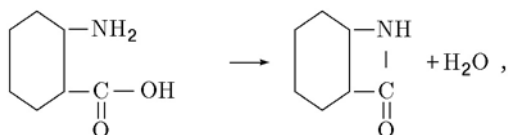
Следовательно, в случае избытка ДЦДА в составе по отношению к идиитола количество активных центров, способных присоединить металл окислителя, равно

$$A_{\text{Me}} = 4K(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4) - 14K(\text{C}_{48}\text{H}_{47}\text{O}_7).$$

Исходя из этого оптимальное расчетное содержание ДЦДА в СТК-268 (идитола — 11 %) составляет 18,97 %, что совпадает с рецептурой существующего состава.

Для дополнительного подтверждения реальности существования описываемых процессов в волне горения АГПС и применимости предлагаемого подхода к определению оптимальной рецептуры подобных составов используем данные В. Г. Щетинина [6], который экспериментально определил рецептуры, близкие к оптимальным, для некоторых составов типа KNO_3 /ДЦДА/органическое горючее.

Для аминокислоты (АБК) В. Г. Щетининым был найден оптимальный состав, содержащий 74 % KNO_3 , 13 % ДЦДА и 13 % АБК. Известно, что при нагреве АБК легко трансформируется по реакции



теряя при этом часть центров возможного присоединения металлов. Образующееся вещество не реагирует с ДЦДА и имеет один активный центр. Поэтому в конечном счете смесь АБК с ДЦДА должна связать следующее количество атомов металла:

$$A_{\text{Me}} = 4K(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4) + K(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2).$$

Таким образом, оптимальный состав с 13 % АБК должен содержать 13,33 % ДЦДА. С учетом того, что в наших расчетах в отличие от реальных составов чистота всех компонентов предполагается одинаковой, и того, что в упоминаемых экспериментах проводилась лишь приближенная оптимизация составов, соответствие расчетного значения экспериментальному является очень хорошим.

Для фталевой кислоты (ФК) получен состав: 70 % KNO_3 /10 % ДЦДА/20 % ФК. В этом случае при нагреве, скорее всего, сначала образуется фталевый ангидрид, который затем может присоединить два атома металла. Таким образом, для смеси ДЦДА и ФК

$$A_{\text{Me}} = 4K(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4) + 2K(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4).$$

Исходя из этого оптимальный состав должен содержать 70,42 % KNO_3 , 20 % ФК и 9,58 % ДЦДА, что очень близко к экспериментальным данным.

Наконец, для состава, подобного СТК-268, но с уменьшенным содержанием идиитола экспериментально было найдено оптимальное соотношение: 78 % KNO_3 /17 % ДЦДА/5 % идиитола, что практически совпадает с расчетным соотношением компонентов — 77,82 % KNO_3 /17,18 % ДЦДА/5 % идиитола.

Таким образом, полученные результаты косвенно указывают на то, что процессы химического взаимодействия компонентов в некоторых типах АГПС, протекающие в волне их горения, весьма вероятны. Можно полагать, что именно они определяют состояние поверхности горения, исходный состав образующихся продуктов горения АГПС и высокую эффективность подавления пламени образующимся аэрозолем. Учет данного явления позволяет целенаправленно подбирать компоненты таких АГПС и находить их оптимальное соотношение для создания пожаротушающих составов с максимально возможной эффективностью.

Обобщая имеющиеся данные, существующие АГПС можно разделить на два основных типа. В составах первого типа аэрозоль образуется распылением слоя расплава на поверхности горения, состоящего из смеси органических и неорганических веществ, практически не взаимодействующих между собой. В составах второго типа происходит диспергирование продуктов реакций активного химического взаимодействия компонентов в волне горения без образования заметного слоя расплава. Сущест-

вуют составы смешанного типа, в которых не все компоненты взаимодействуют между собой. Как показывает практика, наиболее эффективными при гашении пламени являются составы второго типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Баратов А. Н.** Проблемы современных средств и способов пожаротушения // Пожаровзрывобезопасность. 1992. № 2. С. 56–60.
2. **Жуков Б. П.** Порох, пиротехника и специальные твердые топлива в борьбе с пожарами // Материалы научного совета при Президиуме АН СССР. М.: НПО «ИнформТЭИ», 1991. С. 4–10.
3. **Аликин В. Н., Кузьмицкий Г. Э., Степанов А. Е.** Автономные системы аэрозольного пожаротушения на твердом топливе. Пермь: ПНЦ УрО РАН, 1998.
4. **Коростелев В. Г.** Гашение углеводородных пламен аэрозольгенерирующими пиротехническими составами // Материалы XXI Международного пиротехнического семинара. М., 1995. С. 444–458.
5. **Копылов Н. П., Андреев В. А., Емельянов В. Н., Сидоров А. И.** Перспективы применения аэрозольных средств пожаротушения // Пожаровзрывобезопасность. 1995. № 4. С. 72–75.
6. **Исследования** по созданию высокоэффективных нетоксичных ингибиторов горения: Отчет ИХФ РАН. М., 1999.

*Поступила в редакцию 27/II 2004 г.,
в окончательном варианте — 15/VII 2004 г.*
