

УДК 614.842.612/615

koksharovab@e1.ru

**ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОВСПЕНИВАЮЩИХСЯ
ОГНЕТУШАЩИХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕКИСЛОГО АММОНИЯ
И НАТРИЕВОЙ СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

**EXPLORING THE POSSIBILITY OF OBTAINING THERMAL FOAMING
FIRE EXTINGUISHING COMPOSITIONS BASED ON AMMONIUM CARBONATE
AND CARBOXYMETHYLCELLULOSE SODIUM SALT**

*Кокшаров А. В., кандидат химических наук,
Гайнуллина Е. В., кандидат технических наук, доцент,
Кондратьева М. Л., кандидат химических наук,
Марков В. Ф., доктор химических наук, профессор,
Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург*

*Koksharov A., Gaynullina E., Kondratieva M., Markov V.,
The Ural Institute of State Firefighting Service of Ministry
of Russian Federation for Civil Defense, Yekaterinburg*

В работе представлены результаты изучения возможности получения термовспенивающегося состава на основе стандартных пенообразователей с добавлением аммония углекислого или аммония углекислого кислого и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na КМЦ). Тушение предлагаемым составом осуществляется без использования пеногенераторов для получения пены, он может применяться в тонкораспыленном виде, что позволяет тушить оборудование, находящееся под напряжением, плохо смачивающиеся вещества и материалы, а также существенно сократить расход огнетушащего вещества.

Ключевые слова: воздушно-механическая пена, термовспенивающийся состав, аммонийные соли угольной кислоты, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na КМЦ), пенообразователь, термическая устойчивость пены, модельный очаг пожара.

The paper presents the results of studying the possibility of obtaining a thermally foaming composition based on standard foaming agents with the ammonium carbon dioxide or ammonium carbon dioxide and the sodium salt of carboxymethylcellulose (Na СМC) addition. Extinguishing with the proposed composition is carried out without the use of foam generators to produce foam, it can be used in a thinly sprayed form, which allows to extinguish live electrical equipment, poorly wetting substances and materials, and also significantly reduce the fire extinguishing agent consumption.

Keywords: air-mechanical foam, thermally foaming composition, ammonium salts of carbonic acid, sodium salt of carboxymethylcellulose (Na СМC), foaming agent, thermal stability of foam, model fire source.

Вода и водные растворы, содержащие различные добавки, подаваемые как в виде сплошных струй, так и в тонкораспыленном виде, по-прежнему – самое популярное и наиболее часто применяемое на практике огнетушащее вещество [1, 2]. Основным недостатком воды, как огнетушащего вещества, заключается в том, что из-за высокого

поверхностного натяжения ($72,8 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²) она плохо смачивает неполярные твердые и особенно волокнистые вещества и материалы. Для устранения этого недостатка к воде добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ) [3]. На практике используют водные растворы ПАВ, поверхностное натяжение которых в 2–3 раза меньше, чем у

воды. Применение растворов ПАВ позволяет уменьшить расход воды при тушении пожаров на 35–50 %, снизить время тушения на 20–30 %, что обеспечивает тушение одним и тем же ее объемом на большей площади [3, 4, 5].

Огнетушащий эффект применения воды и водных растворов в тонкораспыленном состоянии направлен не только на охлаждение зоны горения до температуры потухания, но и на флегматизацию горючей смеси. Однако они не обладают способностью изолировать пары горючего вещества от кислорода воздуха и теплового воздействия пламени [6]. Такой способностью обладают пены, поскольку помимо охлаждающего действия, слой пены экранирует горящие поверхности от лучистого теплового потока очага пожара и разбавляет горючую смесь в зоне горения парами пенообразующего раствора [1, 2].

Огнетушащая эффективность водных растворов значительно повышается, если в очаг пожара подавать пену, полученную механическим способом или в результате химической реакции. В химических пенных огнетушителях типа ОП-10 (ГОСТ 16005-70) реализовано вспенивание водного раствора за счет выделения углекислого газа в процессе взаимодействия серной кислоты с карбонатом натрия в присутствии пенообразователя. В огнетушителях образование пены, как и в пеногенераторных установках, происходит непосредственно в их объеме. В

итоге общие технические трудности применения пены связаны, в первую очередь, с использованием специального пеногенерирующего оборудования, а также ограничением дальности ее подачи [6]. Отметим также, что с повышением кратности пены уменьшается время её устойчивости.

Однако перечисленные недостатки можно устранить, если образование пены при подаче водного раствора будет происходить непосредственно в зоне горения. Решение данного вопроса может быть связано с использованием в составе пенообразующего раствора веществ, способных легко разлагаться при незначительном нагревании непосредственно в зоне горения с выделением газообразных продуктов.

Нами в условиях лабораторных испытаний было установлено [7], что термическое воздействие на водный раствор ПАВ, содержащий соль карбоната аммония, приводит к разложению последней, в результате чего происходит вспенивание раствора выделяющимися при этом газообразными продуктами термолиты, основным из которых выступает углекислый газ. Отметим при этом, что получение пены из термовспенивающегося состава при соприкосновении его с пламенем газовой горелки сопровождается значительным увеличением её объема. На рис. 1 показано вспенивание водного раствора, содержащего ПАВ и карбонатную соль аммония, при термическом воздействии на него пламенем газовой горелки.



Рисунок 1. Вспенивание водного раствора, содержащего ПАВ и карбонатную соль аммония, при термическом воздействии на него пламенем газовой горелки

На основе проведенных предварительных исследований нами был предложен огнетушащий состав, состоящий из четырех основных компонентов: пенообразователь, стабилизатор пены, термовспенивающий агент, и вода.

В качестве термовспенивающего агента используется карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ или гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 . Аммонийные соли угольной кислоты являются нестабильными соединениями и в воде легко гидролизуются с образованием гидроксида аммония и углекислого газа.

Термическая диссоциация карбоната аммония начинается при 30–40 °С, гидрокарбоната аммония – при 60 °С. С выделением аммиака и углекислого газа:



Терморазложение обоих соединений при дальнейшем повышении температуры протекает с очень высокой скоростью. Продуктами термической деструкции аммиака, не поддерживающего горения, являются азот, монооксид азота и пары воды

Экспериментально установлено, что вспенивание данного состава происходит при температуре свыше 70 °С, в результате чего образование пены будет происходить непосредственно в зоне горения. Благодаря этому раствор можно подавать в виде распылённой струи и осуществлять тушение оборудования, находящегося под напряжением до 0,4 кВ [8]. По сравнению с пеной распылённая жидкость лучше проникает во внутреннее пространство при тушении штабелей пиломатериалов, соломы, мусора и т. д. Вспениваясь она заполняет внутреннее пространство, что препятствует проникновению воздуха вглубь материала. По образованию пены можно визуально определять разогретые поверхности, охлаждение которых необходимо во избежание дальнейших разрушений.

В результате образуется пена, пузырьки которой наполнены двуокисью углерода. Образующийся гидроксид аммония

создает в растворе щелочную среду, благодаря которой прекращается гидролиз аммонийной соли угольной кислоты. Для того чтобы гидролиз мог протекать, необходима повышенная температура раствора. Именно данное свойство аммонийной соли угольной кислоты позволяет регулировать процесс вспенивания раствора.

Гидролиз карбонатных солей аммония активно протекает при температуре свыше 70 °С. Однако повышенная температура негативно сказывается на пенообразующей способности ПАВ и устойчивости пены к температурным и механическим воздействиям [9].

Уменьшение влияния негативных процессов, которые приводят к разрушению пены, было достигнуто при добавлении в раствор стабилизирующего агента – натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na КМЦ). Данное соединение приводит к увеличению вязкости жидкой фазы, что замедляет скорость истечения жидкости из пены и повышает ее устойчивость к обезвоживанию [10, 11, 12]. Высокая сорбирующая способность полимера позволяет удерживать в пене достаточно большое количество жидкости, уменьшает диффузию двуокиси углерода за счет сохранения толщины пузырьковой пленки. Во время тушения на пену воздействует высокий уровень теплового излучения от факела пламени и разогретых горючих материалов. Известно, что при высокой температуре Na КМЦ способна спекаться. В результате на поверхности пены и на нижнем слое создается механически прочная пленка, защищающая пену от температурного воздействия. Дальнейший прогрев пены позволяет получить прочный пенный каркас [13].

В качестве пенообразователя может использоваться любое поверхностно-активное вещество. В нашем случае использовался пенообразователь общего назначения ПО-6РЗ [14].

Определение оптимального соотношения веществ оценивалось по объему и устойчивости пены на разогретых до 300 °С

поверхностях при вариации содержания аммония углекислого и Na КМЦ (рис. 2).

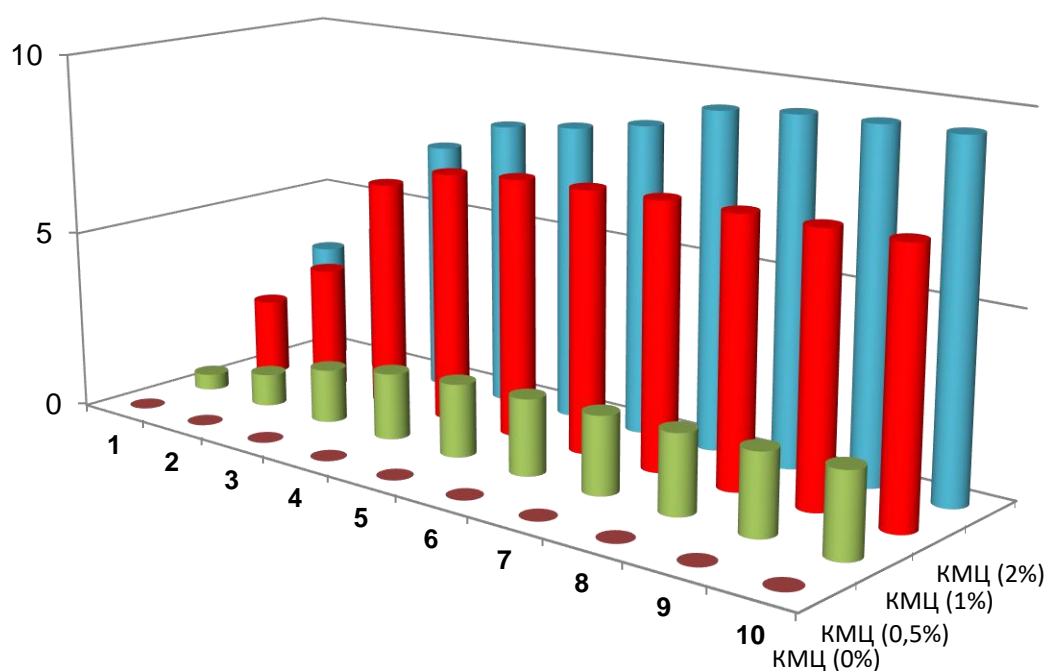


Рисунок 2. Зависимость кратности пены от содержания NH_4CO_3 и Na КМЦ

Установлено, что отсутствие Na КМЦ не приводит к образованию пены, поскольку получение устойчивого пенного каркаса при высоких температурах невозможно вследствие потери пенообразующей способности ПАВ. Поэтому добавка Na КМЦ имеет важное значение для процесса пенообразования и поддержания устойчивости пены.

Увеличение содержания в растворе вспенивающего агента (NH_4CO_3) от 0 % до 4 % приводит к увеличению кратности пены, образующейся при соприкосновении с разогретой поверхностью. Кратность пены при концентрации карбоната аммония свыше 4 % остается постоянной. Вероятно, в результате низкой теплопроводности пены успевает претерпеть разложение только часть вспенивающего агента, а оставшаяся – остаётся не эффективна. Таким образом, лучшим соотношением NH_4CO_3 и Na КМЦ является 4 % и 2 % соответственно.

Таким образом, оптимальный состав предлагаемой термовспенивающейся композиции следующий: пенообразователь

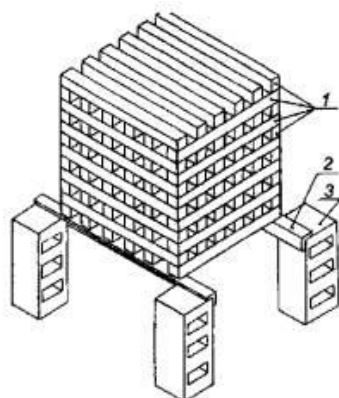
ПО-6 4 %, аммоний углекислый 4 % или аммоний углекислый кислый 6 %, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na КМЦ) 2 %, остальное вода.

Для приготовления огнетушащего раствора в воду добавляют отмеренные количества веществ и перемешивают до полного растворения в следующей последовательности: Na КМЦ; NH_4HCO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, ПО-6. Далее полученным раствором заправляют средства пожаротушения, в качестве которых могут выступать ранцевые установки пожаротушения, первичные средства пожаротушения и др.

Для подтверждения эффективности предлагаемого состава были проведены испытания растворов на основе аммонийных солей угольной кислоты при тушении модельных очагов пожара класса А. Целью испытаний было сравнить эффективность термовспенивающегося состава с водой и водными растворами ПАВ.

Испытания проводили при тушении модельного очага класса 2А, который представляет собой деревянный штабель в виде куба, установленный на жестких опорах

(рис. 3), из водно-эмульсионного огнетушителя ОВЭ-8 согласно ГОСТ Р 51057–2001 [15].



1 – деревянные бруски; 2 – стальной уголок; 3 – бетонный (металлический) блок

Рисунок 3. Устройство деревянного штабеля (модельного очага пожара А) для проведения испытаний

Огнетушитель заправлялся восемью литрами, после чего с помощью компрессора в полости огнетушителя создавалось требуемое давление, и затем осуществлялось тушение модельного очага. Чтобы определить количество огнетушащего веще-

ства, истраченного на тушение очага, производилось взвешивание огнетушителя до и после тушения. Затем все повторялось с описанным выше термовспенивающимся составом. Результаты огневых испытаний приведены в таблице.

Таблица.

Результаты огневых испытаний термовспенивающегося состава в сравнении с водой

Огнетушащее вещество	Вода	Термовспенивающийся состав
Затрачено, л	4	2,4

По результатам огневых испытаний очевидно, что на тушение модельного очага требуется меньше огнетушащего вещества по сравнению с нормами, указанными в ГОСТе Р 51057–2009 [15]. При этом расход термовспенивающегося состава в 1,6 раза меньше, чем воды.

Таким образом, был разработан термовспенивающийся состав на основе водного раствора пенообразователя, аммония

углекислого или аммония углекислого кислого и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, который возможно применять в тонкораспыленном виде, что позволит тушить оборудование, находящееся под напряжением до 0,4 кВ, плохо смачиваемые материалы, а также получать пену без использования пеногенераторов и значительно сократить расход огнетушащего вещества.

Литература

1. Шрайбер Г. Огнетушащие средства. Химико-физические процессы при горении и тушении. М., 1975. 240 с.
2. Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности / А. Н. Баратов, Е. Н. Иванов. М., 1979. 368 с.
3. Иванников В. П. Справочник руководителя тушения пожаров. М., 1987. 286 с
4. Патент РФ №2622815, 20.06.2017 Устройство для получения самовспенивающейся газонаполненной пены // Патент России №2016114621; 14.04.2016 № 17 / Копылов Н. П., Копылов С. Н., Забегаев В. И., Агафонов В. В., Кузнецов А. Е., Родионов Е. С., Кононов Б. В.
5. Патент РФ №2622303С1, 14.06.2017 Комбинированный состав для пожаротушения, способ комбинированного пожаротушения и микрокапсулированный огнегасящий агент // Патент России №2016100669; 11.01.2016 / Забегаев В. И.
6. Техника пожарная. Переносные и передвижные устройства пожаротушения с высокоскоростной подачей огнетушащего вещества: ГОСТ Р 51057–2001.
7. Кокшаров А. В., Филиппов А. В. Способ получения пены в первичных средствах пожаротушения // Техносферная безопасность. 2013. № 1. С. 26–29.
8. Об утверждении Правил по охране труда в подразделениях пожарной охраны: приказ Мин. Труда и соц. защиты РФ № 881н от 11.12.2020. Ст. 325.
9. Кокшаров А. В., Осипенко С. И., Гайнуллина Е. В. Исследование термической устойчивости пены различной кратности // Пожаровзрывобезопасность. 2020. Т. 29, № 3. С. 103–110.
10. Кокшаров А. В. Повышение огнетушащей способности пены низкой кратности // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. 2013. № 4 (9). С. 48–49.
11. Кокшаров А. В. и др. Стабилизация пены низкой кратности натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы // Пожаровзрывобезопасность. 2014. Т. 23, № 10. С. 79–83.
12. Кокшаров А. В., Марков В. Ф. Повышение устойчивости пены к обезвоживанию производными полисахаридов и полиакрилатом натрия // Техносферная безопасность. 2014. № 3 (4) С. 31–34. URL: <http://uigps.ru/content/nauchnyy-zhurnal>.
13. Martin A. Hubbe et al. Enhanced Absorbent Produkts Incorporating Cellulose and Its Derivatives: A Review // BioResources. 2013. Vol. 8, No. 4. P. 6556–6629.
14. Яковлев А. А., Турицына М. В., Кузнецов А. С. Исследование влияния различных реагентов на разрушение пен и предупреждение пенообразования у буровых растворов // Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. 2015. № 15. С. 48–56.
15. Техника пожарная. Огнетушители переносные общие технические требования: ГОСТ Р 53291–2009.

References

1. Schreiber G., Post P. Ognetchashie sredstva. Chimiko-fisicheskie protzessy pri gorenii i tushenii. M., 1975. 240 p.
2. Pozharotushenie na predpriyatiyah himicheskoy b neftepererabatuvauchey promyshlennosty / A. N. Baratov, E. N. Ivanov. M., 1979. 368 p.
3. Ivannikov V. P Spravochnik rukovoditelya tusheniya pozharov. – M., 1987. 286 p.
4. Patent RF №2622815, 20.06.2017 Ustroystvo dlya polucheniya samovspenivayushchey gazonapolnennoy peni // Patent Rossii №2016114621; 14.04.2016 № 17 / Kopilov N. P., Kopilov S. N., Zabegaev V. I., Agafonov V. V., Kyznecov A. E., Rodionov E. S., Kononov B. V.
5. Patent RF №2622303C1, 14.06.2017 Kombinirovanniy sostav dlya pozharotusheniya, sposob kombinirovannogo pozharotusheniya i mikrokapulirovanniy ognegasyaschiy agent // Patent Rossii №2016100669; 11.01.2016 / Zabegaev V. I.
6. Tehnika pozhar'naya. Perenosniye i peredvizhniye ustroystva pozharotusheniya s visokoskorostnoy podachey ognetchashchego veschestva: GOST R 51057–2001.
7. Koksharov A. V., Filppov A. V. Sposob polucheniya peni v pervichnih sredstvakh pozharotusheniya // Tehnosfernaya bezopasnost. 2013. №1. P. 26–29.
8. Ob utverzhenii Pravil po ohrane truda v podrazdeleniyah pozhar'noj ohrany: Prikaz Min. Truda i soc. zashchity RF № 881n ot 11.12.2020, st. 325.
9. Koksharov A. V., Osipenko S. I., Gaynullina E. V. Issledovaniye termicheskoy ustoychivosti peni razlichnoy kratnosti // Pozharovzrivobezopasnost. 2020. T. 29, № 3. P. 103–110.
10. Koksharov A. V. Povisheniye ognetchashchey sposobnosti peni nizkoy kratnosti // Vestnik Voronezhskogo instituta GPS MCHS Rossii. 2013. № 4 (9). P. 48–49.
11. Koksharov A. V. et al. Stabilizatsiya peni nizkoy kratnosti natrievoy solyu karboksimetilcellulozi // Pozharovzrivobezopasnost. 2014. T. 23, № 10. P. 79–83.

12. Koksharov A. V., Markov V. F. Povsheniye ustoychivosti peni k obezvozhivaniyu proizvodnimi polisaharidov i poliakrilatom natriya // Tehnosfernaya bezopasnost. 2014. № 3 (4) P. 31–34. URL: <http://uigps.ru/content/nauchnyy-zhurnal>.
13. Martin A. Hubbe et al. Enhanced Absorbent Produkts Incorporating Cellulose and Its Derivatives: A Review // BioResources. 2013. Vol. 8, No. 4. P. 6556–6629.
14. Yakovlev A. A., Turitsyna M. V., Kuznetsov A. S. Issledovaniue vlianiua raslichnuch reagentov na razruscheniue pen i preduprezhdeniye penoobrazovaniua u burovuch rastvorov // Vestnik PNRPU. Geologiya. Neftegazovoue i gornoue delo. 2015. № 15. P. 48–56.
15. Tehnika pozharnaya. Ognetushteli perenosniye obschiye tehicheskiye trebovaniya: GOST R 53291–2009.