

Соболев В.О.

Таврійський національний університет імені В.І. Вернадського

ПРО МОЖЛИВОСТІ ВИРОБНИЦТВА ПОРОШКОВИХ ЗАСОБІВ ВОГНЕГАСІННЯ ТА ВИБУХОПОПЕРЕДЖЕННЯ

Обґрунтований теоретично та експериментально підхід до створення інгібіторів горіння шляхом кваліфікованого управління властивостями поверхні і структурними особливостями високодисперсних частинок неорганічних солей і адсорбентів. Описано результати випробувань вогнегасних порошків, які не мають аналогів, можливості їх виробництва.

Ключові слова: інгібітори горіння, порошки вогнегасні, активні центри, коефіцієнти рекомбінації, границі спалахування.

Вступ. Незважаючи на негативну дію на здоров'я людей хімічних забруднювачів та радіонуклідів, а також техногенні аварії і природні катаклізми, що збільшилися останніми роками, відповідальні за їх профілактику відомства часто виявляються невідповідними до протидії цим подіям або до ліквідації наслідків їхньої негативної дії на довкілля і здоров'я населення. Як правило, результатом бувають багатомільйонні (та навіть багатомільярдні, як, наприклад, у Чорнобилі, Запоріжжі) втрати у народному господарстві, загибель людей або значне погіршення їхнього здоров'я (в тому числі за не завжди виявленими обставинами). Водночас в епоху нових технологій не вдається чітко прогнозувати технологічні, соціальні та екологічні ризики, тому існує невідкладна необхідність у створенні аварійних резервів спеціалізованих матеріалів (для ліквідації наслідків екстремальних ситуацій) та засобів їх доставки до місця події. Практичні дії в цьому напрямі неможливі без наявності сучасної бази технічних і хімічних засобів придушення горіння та вибухопопередження.

Раніше автор цієї статті зі співробітниками значну увагу приділяв питанням створення високо-ефективних порошкових засобів пожежогасіння, у зв'язку з чим на основі результатів вивчення механізмів взаємодії низки неорганічних речовин із полум'ям було сформульоване конструктивне рішення, яке базується не на регулюванні хімічного складу композицій, а на цілеспрямованому управлінні властивостями та структурними особливостями частинок, що їх складають (про це див. в [1]), завдяки чому воно було відмінне від уявлень, загальноприйнятих у цій галузі. Досягнення того періоду не відповідали інтелектуальному рівню відповідальних фахівців і керівництва

протипожежного відомства тоді ще залежної та в початковий період вже незалежної України, і за зрозумілими причинами дослідження були перервані. Але із часом офіційна версія робіт, що проводилися в цьому напрямі, виявилася неспроможною (як і попереджав автор цієї статті) і практично призвела до руйнування галузі (*задаймося питанням, що будуть робити наші фахівці, якщо знов вибухне якийсь Чорнобиль; коротку відповідь дала непрофесійна «боротьба» з палаючою нафтобазою під Києвом*). До цього часу (пройшло понад 15 років після завершення автором циклу відповідних робіт) відсутні принципово нові пропозиції щодо підвищення інгібуючих властивостей неорганічних речовин – активної основи вогнегасних порошків (ВП), які, як визнано вже багато років, значно ефективніші за традиційні водопінні та газоподібні засоби. Резервом, що створює можливість підвищення їх вогнегасної ефективності і розширює сферу застосування, є підвищення дисперсності, використання спеціальних домішок, кваліфіковане управління структурними особливостями і будовою функціональних фрагментів на поверхні частинок активної основи ВП.

Цією статтею автор намагається нагадати про ранні роботи, результати яких і сьогодні актуальні і перспективні для відновлення виробництва порошкових засобів пожежогасіння, в тому числі спеціального призначення (автор має надію на таку можливість).

Критичний опис існуючого стану, підхід автора та мета роботи

Нагадаємо, що роль порошків неорганічних солей в інгібуванні реакцій горіння (ІРГ) не викликає сумнівів, а з позицій науково обґрунтованого прогнозування властивостей і конструювання інгібіторів горіння (ІГ) важлива роль нале-

жити дослідженням, що свідчать про домінуючий вклад гетерогенної загибелі активних центрів (АЦ), відповідальних за розгалуженість і продовження ланцюгових реакцій, хоч існують уяви про можливість гетерогенно-гомогенного механізму ІРГ [2; 3].

На основі наявного експериментального матеріалу важко знайти чіткі закономірності, які визначають залежність активності галогенідів лужних металів (ГЛМ) у процесах інгібування від їх електронної будови (на відміну, наприклад, від оксидних каталізаторів, для яких було знайдено закономірності прогнозування каталітичної активності залежно від положення елементів у Періодичній таблиці). Тим не менше, можливі деякі висновки із залежності коефіцієнтів рекомбінації атомів О (γ_0) на поверхні лужних галогенідів від іонних радіусів елементів.

Так, очевидно, що в області низьких температур солі з більш високим електронним спорідненням катіонів (Rb^+ , Cs^+) характеризуються меншою активністю; при цьому практично не існує певної залежності від радіусу аніона.

За підвищення температури інгібуюча здатність ГЛМ зростає, а залежність γ_0 від радіусу аніона виявляє «стрибок» активності хлориду та фториду рубідію, тоді як аналогічна залежність для бромідів і йодидів лужних металів характеризується тенденцією до зниження в ряду від Li до Cs.

Із зіставлення довідникових даних про фізико-хімічні характеристики солей випливає, що в ряду ГЛМ із кубічною сингонією найбільш ефективні $RbCl$ і $CsCl$, для яких в інтервалі 400-500°C характерні $\alpha \rightarrow \beta$ -перетворення.

Перебудові гранецентрованої решітки (типу $NaCl$) в об'ємноцентровану (типу $CsCl$), яка при цьому відбувається, відповідає проміжний стан із координаційною ненасиченістю іонних зв'язків (зміна КЧ до 8), тобто стан максимальної активності солі. Тому значення γ_0 для $RbCl$ і $CsCl$ за підвищення температури зростають швидше, ніж для KCl і $NaCl$, хоча за низьких температур їх γ_0 співрозмірні, а протікання адсорбції зумовлено наявністю природної шерехатості кристалічних граней. Відомі своїми вогнегасними властивостями бікарбонати й оксалати лужних металів характеризуються низькими значеннями γ_0 (0,0002 за 27°C) і, на відміну від моноклінних кристалів $NaHCO_3$ і $Na_2C_2O_4 \cdot H_2O$, в інтервалі 250-600°C зазнають поліморфних перетворень з утворенням гексагональної кристалічної структури. Відомо [4], що Na_2CO_3 за ІРГ метану більш ефективний, ніж $NaHCO_3$ та $Na_2C_2O_4$. Але ефективність останніх, що спостерігається на

практиці, мабуть, зумовлена тим, що CO_2 , який виділяється під час розкладу цих солей, частково зменшує температуру в мікрооб'ємах, які зайняті твердими частинками, що сприяє підвищенню швидкості гетерогенної рекомбінації на поверхні частинок карбонату, які утворюються.

У комплексі фізико-хімічних властивостей поверхні неорганічних солей визначальна роль належить дефектам їх кристалічної структури (ефективність ІРГ зростає зі зниженням енергії утворення вакансій, наприклад, антифренкелевських дефектів, пов'язаних із наявністю міжвузлових просторів у решітці CaF_2). Очевидно, цим можливо пояснити високі значення γ_0 і значне підвищення нижньої границі спалахування (P_1) горючих газів у присутності частинок CaF_2 та BaF_2 [4].

Таким чином, ефективними ІГ є неорганічні солі, що здатні до поліморфних перетворень за помірних температур і мають дефекти кристалічної структури у кількості, яка забезпечує ефективне захоплення АЦ твердою поверхнею, в тому числі хлориди і фториди Rb , Cs , Ca і Ba . Але застосування таких досить дефіцитних солей у практичних цілях безперспективне, і варто вважати, що альтернативним шляхом підвищення ефективності ІГ була б організація локальних порушень кристалічної структури частинок загальнозастосовуваних солей, що викликають утворення координаційно-ненасичених іонних зв'язків. Можливості механоактивації при цьому обмежені типом солей, що використовуються, або незначним часом життя активних центрів, які виникають на ювенільній поверхні, що зумовлене отруєнням молекулярними фрагментами зі складу навколишнього середовища. Водночас нами була встановлена можливість проникнення домішок і утворення дефектів у кристалічному шарі завдяки сокристалізації речовин різних структурних типів, що дає змогу значно підвищити ефективність гетерогенної загибелі атомів О і Н (наприклад, у разі сокристалізованої системи $KCl - KHCO_3$ величина γ_0 за 230°C становить $1,1 \times 10^{-2}$, а для чистого $KCl - 0,11 \times 10^{-2}$; при цьому в 4-5 разів зростають значення 1-ої границі спалахування P_1 [5]).

Імовірність захоплення АЦ із газової фази твердою поверхнею повинна також збільшуватися з її зростанням, однак гігроскопічність солей обмежує можливості їх отримання у високодисперсному стані. Водночас використання процесів плазмового диспергування дало нам змогу отримати ультрадисперсні солі з розмірами первинних частинок $10^{-6}-10^{-8}$ м, які є оптимальними з урахуванням швидкості їх осадження у газовій

фазі. Критичні витрати ультрадисперсного КСІ в об'ємних умовах становлять $10\text{--}20 \text{ г} \times \text{м}^{-3}$, а за наявності легуючих домішок (CaF_2) зменшуються до $57 \text{ г} \times \text{м}^{-3}$. У результаті проведення випробувань отриманих порошків під час об'ємного гасіння вуглеводнів ми встановили, що оптимальна кількість домішки CaF_2 до складу на основі КСІ (в технологічному процесі отримання) знаходиться в інтервалі $10\text{--}15 \text{ мас.} \%$. Ультрадисперсні галогеніди лужних металів у $6\text{--}8$ разів ефективніші за серійні ВП під час об'ємного гасіння вуглеводневого полум'я імпульсним методом.

Наявність активної поверхні сприяє протіканню радикало-рекомбінаційних процесів, і згідно із квантово-хімічними розрахунками реакції атомів і радикалів із газової фази енергетично вигідні з партнерами, адсорбованими на твердій поверхні. Роль таких партнерів можуть виконувати гідроксильні групи, напружені зв'язки, координаційно ненасичені атоми на поверхні, наприклад, оксидних адсорбентів. Так, використання аморфних ортофосфатів металів, синтезованих нами методом рідкофазного хімічного заміщення, дало змогу досягнути $\gamma_0 = 2,0 \times 10^{-2}$ і значного підвищення РІ сумішею $2 \text{ CO} + \text{O}_2 + 1\% \text{ H}_2$ та $2 \text{ H}_2 + \text{O}_2$. Перевагою адсорбентів є наявність внутрішньої та зовнішньої поверхні, яка зв'язує молекулярні сполуки, за рахунок утворення хімічних зв'язків у рідкій і газовій фазах. Завдяки цьому досягається зниження ступеня пароутворення горючої рідини й ефективності фрагментації її молекул у передполум'яній зоні, що відбивається на генерації активних центрів горіння. Розвинута пориста структура адсорбентів може бути використана і як носій оптимальної кількості інгібуючих компонентів.

На прикладі аморфних ортофосфатів металів нами показана роль адсорбційного фактору у процесах гетерогенної загибелі активних центрів на додаток до ударного механізму інгібування, притаманного неорганічним солям. Значення отриманих результатів у тому, що спільно з даними про роль структурних особливостей неорганічних речовин вони свідчать про можливість створення вибіркового ІГ. Перспективи в цьому сенсі належать також катіонзаміщеним формам цеолітів, сорбційний об'єм яких, природа та концентрація обмінних катіонів регулюються; не менш перспективним є проведене нами утворення пористих солей з наявністю «пасток» атомарних і радикальних частинок (обґрунтування методики синтезу див. у [6]). Під час їх використання, як і цеолітів з високою концентрацією катіонів в об'ємі пор,

варто чекати переходу гетерогенної рекомбінації в область дифузії.

Викладене свідчить про можливість підвищення інгібуючої властивості неорганічних речовин завдяки регулюванню їх структурних характеристик. На основі підходу, що описаний нами, було отримано низку ВП, які були випробувані ще у 1984–95 рр. (в тому числі на базі ММЗ «Опыт», Москва). Нижче коротко охарактеризовані властивості створених інгібіторів горіння і деякі особливості їх застосування.

Нові інгібітори і вогнегасні композиції

Ультрадисперсні інгібітори горіння (ВП для об'ємного пожежогасіння) отримані методом диспергування в умовах низькотемпературної плазми ($800\text{--}1500^\circ\text{C}$) із звичайного КСІ, але з легуючими домішками CaF_2 (така технологія дає змогу створювати серію ультрадисперсних матеріалів – карбіди, бориди, нітриди титану, кремнію та ін.). Агломерати частинок ($1\text{--}3 \text{ мкм}$) за імпульсної дії руйнуються на $10^3\text{--}10^4$ первинних частинок з розмірами $50\text{--}100 \text{ \AA}$ (рис. 1), що на порядок підвищує ефективність об'ємного гасіння і флегматизації. Була встановлена можливість заміни фреонів під час захисту двигунних відсіків у літаках без технічного переоснащення авіаційної галузі. Такі ВП не мають аналогів.

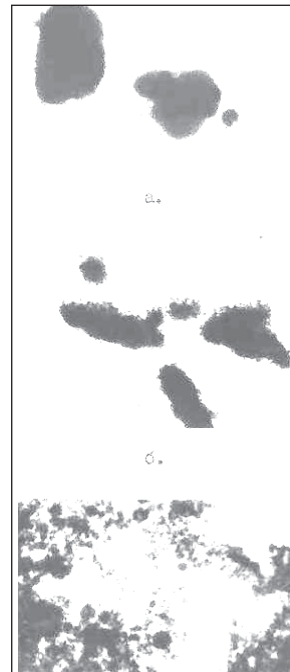


Рис. 1. Електронно-мікроскопічні знімки зразків хлориду кальцію:

а – після подібнення у вібротлинні ($\times 10$ тис.); б – агрегати частинок зразка, отриманого методом плазмового диспергування ($\times 17$ тис.); в – мікрочастинки після руйнування агрегату ($\times 18$ тис.)

З метою аналізу ефективності дії порошкових частинок на полум'я в об'ємних умовах проведено розрахунок відстані L між частинками за критичних концентрацій за методикою [7]. Як випливає з розрахункових даних, умові протікання гетерогенної рекомбінації в кінетичній області $\gamma L / l \ll 1$ (де $l \approx 2 \times 10^{-4}$ см – довжина вільного пробігу атомарних частинок) відповідає ультрадисперсний КСІ, відстань між частинками якого в зоні горіння на 2 порядки менша, ніж для звичайних неорганічних солей. Кінетичний режим рекомбінації в цьому разі зумовлений тим, що найменші частинки КСІ ($1-5 \times 10^{-6}$ см) практично не обмежують швидкість дифузійного потоку активних центрів до поверхні частинок, тоді як із підвищенням їх розмірів зростає товщина дифузійного шару навкруги частинок, а процес гетерогенної загибелі переходить у дифузійну область. Очевидно, що інгібуюча дія ультрадисперсного КСІ на горіння метано-повітряної суміші зумовлена гетерогенною загибеллю активних центрів завдяки їх захопленню поверхнею крихітних частинок без впливу інших факторів дії. Водночас значення $\gamma L / l \gg 1$ у разі інших розроблених нами композицій (що термодиспергуються та на основі аморфного ортофосфату) свідчать про протікання процесу гетерогенної рекомбінації в дифузійній області та про більш складний механізм гетерогенної загибелі. Дійсно, значна розрахована величина $\gamma L / l$ у разі композиції КСІ – $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4$ (ядро), згідно із висновками [7], зумовлена розтріскуванням вихідних частинок у температурних умовах. Поверхня частинок, що при цьому деформується, окрім адсорбційного вкладу в процес гетерогенної рекомбінації (зростання γ_0), накладає певні обмеження на швидкість дифузійного потоку. Аналогічне явище у разі аморфного ортофосфату алюмінію (із включенням частинок КСІ колоїдних розмірів) зумовлене розгалуженою будовою каркасу його частинок.

Дія ВП на полум'яну зону в об'ємних умовах визначається хімічним складом порошків. Так, згідно з експериментальними спостереженнями автора в стендових умовах ВП на бікарбонатній основі при докритичних концентраціях викликає звуження конусу полум'я вуглеводнів за рахунок часткового розбавлення CO_2 , що виділяється під час розкладу солі, з подальшим інгібуванням горіння в реакційній зоні на поверхні частинок карбонату, які в неї проникають. В аналогічних умовах частинки ВП на основі фосфорно-амонійних солей, які втрачають кінетичну енергію за наближення до зони горіння (за рахунок інтен-

сивного розкладу із суттєвою втратою маси), через зону підготовки затягуються в зону горіння і завдяки частковому охолодженню за рахунок фізико-хімічних перетворень сприяють відриву полум'я від поверхні горючої рідини. При цьому полум'я «зависає» та існує до повного вигорання кисню, що свідчить про відсутність гомогенного фактору інгібування горіння такими солями і підтверджує дані про вкрай низьку ефективність гетерогенної рекомбінації на їх поверхні ($\gamma_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ при 27°C [4]). Водночас ВП на галогенідній основі не впливає на видиму структуру полум'я, а за досягнення критичної концентрації частинок у порошковій хмарі здійснюється миттєва зупинка горіння завдяки гетерогенній загибелі активних центрів полум'я на поверхні частинок (γ_0 на поверхні частинок КСІ становить 0,058 при 727°C [4]).

Аморфні ортофосфати металів із включенням сольових компонентів у пористу структуру частинок (метод рідкофазного синтезу й осадження з подальшим висушуванням і тонким диспергуванням). Оксидна структура і розвинута активна поверхня частинок забезпечили додаткові переваги для взаємодії (під час пожежогасіння) з кремній- та елементоорганічними рідинами, а саме з компонентами ракетних палив та з деякими твердими пірофорними речовинами. При цьому повністю виключалося повторне самозаймання після гасіння. Були проведені випробування для низки органохлор- і гідридсиланів, для металоорганіки з результатами, які неможливо досягнути за використання традиційних ВП. Для речовин, що не підлягають гасінню (ТМХС), був застосований комплексний метод – зниження температури вогнища піноутворюючою сумішшю з подальшим уприскуванням струменя ВП у полум'яну зону під екрануючою «подушкою». Аналіз утворених шлаків свідчить про взаємодію продукту з ВП. Однак не всі розроблені композиції показали прийнятну ефективність гасіння (тобто варто притримуватися принципу кваліфікованого конструювання складу вогнегасного засобу). Наприклад, під час гасіння пірофорних матеріалів на тканинній основі з усіх випробуваних речовин і традиційних ВП та інших матеріалів винятково ефективним виявився лише ВП на основі ортофосфату міді зі включенням сульфату амонію: гасіння відбулося при незначних витратах порошку після досягнення адгезії його частинок поверхнею тканини.

Особливості придушення процесів горіння низки продуктів потребують застосування як основи вогнегасних порошків, високодисперсних матеріалів з активною сорбційною поверхнею,

яка хімічно зв'язує леткі компоненти горючих речовин і, таким чином, приймає участь в обриві ланцюгів горіння (окрім інших факторів дії на полум'я). ІЧ-спектри поглинання, що наведені на рис. 2, свідчать про високу реакційну здатність поверхні частинок алюмофосфату.

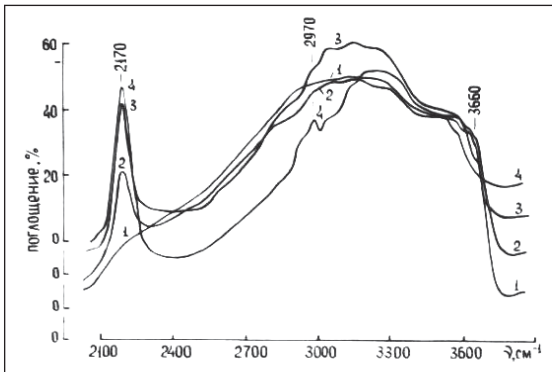


Рис. 2. ІЧ-спектри поглинання поверхні алюмофосфату:

1 – дегідратація при 100°C на протязі 4 год.; 2 – взаємодія з парами метилгідриддихлорсилану при 2–100, 3–200, 4300°C

Використаний метод рідкофазного синтезу відкриває можливості утворення вибіркового інгібіторів із властивостями, що регулюються, завдяки чому нами були отримані аморфні ортофосфати алюмінію, міді та кобальту, які вміщували у своїй структурі відповідні кількості сольових компонентів з добре відомими інгібуючими властивостями. Вміст останніх регулюється, що важливо у зв'язку з тим, що за час утримування частинок ВП у полум'яній зоні лише 10–20% їх маси приймає участь у процесах інгібування (знайдений за площею під піком плавлення хлориду калію на термограмі алюмофосфату зі включенням KCl у свою структуру вміст інгібуючого компоненту не менше 20 мас. %). Інгібуючі властивості отриманих ортофосфатів характеризуються доволі висо-

кими значеннями γ_0 (табл. 1) і нижніх границь запалювання (рис. 3). Як впливає, окрім інгібуючого вкладу саме неорганічних компонентів, важливу роль відіграє реакційно здатна поверхня ортофосфату, яка в статичних умовах проведених вимірювань сприяє протіканню рекомбінації за адсорбційним механізмом та забезпечує високу ефективність інгібування полум'я.

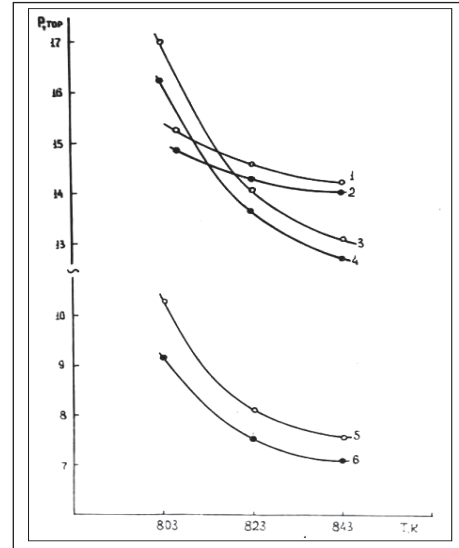


Рис. 3. Температурна залежність нижніх границь самозапалення сумішей $2 \text{CO} + \text{O}_2 + 1\% \text{H}_2$ (1, 3, 5) та $2 \text{H}_2 + \text{O}_2$ (2, 4, 6) у присутності частинок ортофосфату міді зі включенням K_2SO_4 (1, 2) і $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (3, 4), а також суміші глинистого мінералу з діамонійфосфатом (5, 6)

Сольові композиції, що термодиспергуються (з частинками сандвічевої структури: навкруги ядра із солі одного типу утворюється кристалічна оболонка солі іншого типу) – у конструювання таких матеріалів закладено принцип забезпечення умов інтенсивного дефектоутворення під час нагрівання до 200–300°C. Хоча такі речовини і створені для процесів «негативного каталізу»

Таблиця 1

Значення γ_0 на поверхні аморфних ортофосфатів і критичні концентрації порошків W_c під час гасіння 10-відсоткової метан-повітряної суміші

Поверхня ортофосфату:	Температура, °C	$\gamma_0 \cdot 10^2$	$W_c, \text{г х л}^{-1}$
Алюмінію зі включенням KCl	66	2,010	0,024
Алюмінію зі включенням NH_4Cl	52	0,159	
Алюмінію зі включенням $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	35	0,564	0,095
Кобальту зі включенням KCl	51	0,191	
Міді зі включенням $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	26	0,357	0,052
Міді зі включенням K_2SO_4	45	0,980	
KCl	27	0,114	
K_2SO_4	27	0,012	
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	27	0,02	

(яким є інгібування горіння), але сам по собі закладений в них принцип відкриває можливості для проведення регульованих каталітичних процесів (чи не стане за таким методом можливим регульовано вводити в дію активні центри каталізаторів за визначених температурних умов і тисків?). Такі матеріали грубодисперсні, але не утворюють грудок і не злипаються.

Моделлю таких речовин є кристалічні капсули, в об'ємі яких знаходяться солі, що за помірних температур піддаються розкладу або випаровуванню, в результаті чого зростає внутрішній тиск, що спричиняє руйнування кристалічних оболонок. Активна поверхня частинок, що при цьому утворюється, ефективно приймає участь у гетерогенній рекомбінації частинок полум'я, а газові компоненти, які виділяються, приймають участь у газофазних процесах, відіграючи роль розріджуючих або інгібуючих агентів. З метою отримання таких кристалічних речовин нами було обрано спосіб кристалізації з розчину, за якого на поверхні частинок (з розмірами 10–20 мкм) речовини, яка виконувала роль затравки і мала порівняно низьку температуру розкладу, контролювано нарощується шар галогеніду лужного металу 5–15 мкм (можливо, не суцільний шар).

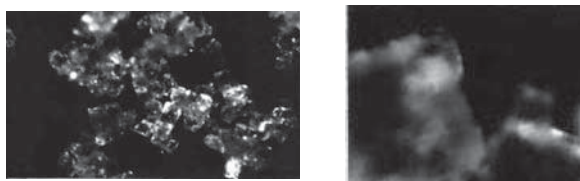


Рис. 4. Сокристалізовані системи: зліва $\text{KHCO}_3 + \text{KCl}$ (6 год. х 224) і справа $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KCl}$ (6 год. х 128)

Із залежності 1-ої границі спалахування суміші ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$) в присутності частинок порошку типу KCl (оболонка) – KHCO_3 (ядро) впливає, що обрив ланцюгів горіння відбувається в дифузійній області, що свідчить про високу активність поверхні частинок. Аналогічний результат отримано у разі спалахування суміші ($2\text{CO} + \text{O}_2 + 1\% \text{H}_2$); коефіцієнт рекомбінації атомів O за температури близько 500°C близький до 1. При цьому особливості інгібування визначаються властивостями речовини ядра. Наприклад, обрив ланцюгів на поверхні порошоків типу $\text{KCl} - \text{H}_3\text{BO}_3$ і $\text{KCl} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (KCl – оболонка) відбувається в кінетичній області, або в області, яка не лімітується дифузиею; такі порошки суттєвою ефективністю рекомбінації не відзначаються. Це пояснюється тим, що речовини ядра (H_3BO_3 і $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) плав-

ляться в дослідженому температурному діапазоні, в якому не відбувається розтріскування зовнішньої оболонки. Що стосується інших порошоків, то підвищення 1-ої границі за зростання температури пояснюється якісною зміною поверхні, яка приводить до збільшення швидкості рекомбінації. Наприклад, на поверхні частинок зразків типу $\text{KCl} - \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ та $\text{KCl} - (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ спостерігається екстремальна залежність P_1 від температури.

Із наведених у табл. 2 даних очевидна наявність певної кореляції між γ_0 і значеннями критичної концентрації W_c деяких композицій під час придушення горіння метано-повітряної суміші (слід враховувати різницю хімічного складу композицій і характеру їхньої дії). Можливість різкого зростання кількості активних центрів на поверхні частинок у полум'яній зоні підвищує вклад адсорбційної стадії в загальний механізм гетерогенної загибелі активних центрів горіння, що відбивається в значному зростанні 1-ої границі спалахування.

Таблиця 2

Інгібуючі властивості модельних композицій (під час придушення горіння суміші 10% CH_4 – повітря)

Склад композиції	$\gamma_0 \times 10^2$	$W_c, \text{г х л}^{-1}$
RbCl (оболонка) – H_3BO_3 (ядро)	0,2	0,019
RbCl (оболонка) – $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (ядро)	0,27	0,028
RbCl (оболонка) – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ядро)	0,39	0,040
KCl (оболонка) – $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (ядро)	1,17	0,001

Оскільки вогнегасні композиції, незалежно від призначення, повинні відзначатися комплексом властивостей, ми розробили підходи, здатні удосконалити склад ВП і розширити сферу їх спеціального застосування.

На основі моделі синтетичних цеолітів були розроблені **цеолітовміщуючі і «металізовані» (кобальтом, міддю, кадмієм та ін.) інгібітори горіння** бідних та багатих водень – кисневих і метан – кисневих сумішей. Для них встановлено підвищення на 1–2 порядки ефективності рекомбінації атомів водню (всі інші ВП «нейтральні» до H^+ , забезпечуючи обрив ланцюгів горіння лише по кисневміщуючих фрагментах). Мета цієї розробки – вибухопередження в об'ємах із натіканням водню. З аналогічною метою були створені **«пастки» атомарних частинок на основі пористих солей** (фториди Ca і Mg), які мають

багаточисельні пори з високою концентрацією катіонів, що вступають у вибірккову взаємодію з атомами водню.

«Комплект» розроблених інгібуючих неорганічних речовин буде неповним, якщо не створити композиції, що терморегулюються. Питання полягає в тому, що чим нижча температура розкладу, випаровування, розщеплення та ін. речовини, тим ефективніша вона як компонент або активна основа ВП. Як було показано вище, найбільш ефективні інгібітори горіння характерні фазовими переходами (за яких вони найбільш активні) в зоні високих температур (вище 1000°C), а в реальній полум'яній зоні частинки не встигають до них навіть нагрітися. У зв'язку з цим доцільне створення *неорганічних евтектичних сумішей*, які би характеризувались низькотемпературним зміщенням фазових переходів на $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$. Застосування таких матеріалів дасть змогу одночасно підвищити ефективність тепловідведення із зони горіння. У результаті буде отриманий відсутній термічний компонент до складу ВП, дуже важливий саме в боротьбі з загоряннями і пожежами порівняно тугоплавких матеріалів, в тому числі на атомних електростанціях.

На фоні відзначених розробок доцільне створення і нового (за сировинними компонентами) порошку загального призначення, склад якого може бути вдосконалений або збагачений вищеписаними компонентами згідно з призначенням. Такий склад ВП ми пропонуємо створити на основі продуктів регенерації та утилізації у виробництві селективних цеолітовміщуючих сорбентів і відходів переробки гірничо-збагачувального виробництва із застосуванням акустично-вихрової технології. У результаті може бути отримана фосфатовміщуюча сіль як активний компонент ВП масового застосування. Обов'язковою умовою виконання робіт є розроблення *способу механохімічного модифікування матеріалів у вихровому полі*, задля чого планується конструювання і монтаж системи газофазного модифікування, спряженої з акустично-вихровим млином.

Підвищення ефективності вогнегасних засобів можна досягти не тільки за допомогою нових інгібіторів (або їх домішок), але й оптимізацією умов їх застосування, що визначаються нормативними параметрами, – інтенсивністю подачі порошку, часом гасіння і питомою витратою ВП. Представляється, проте, що недостатньо уваги приділялося доцільності узгодження параметрів вогнегасних засобів, які застосовуються, з характеристиками горіння. Так, на основі результатів

дослідження ефективності вогнегасних порошків в об'ємних умовах очевидно, що за пневматичної подачі залежність об'ємної концентрації ВП від їх дисперсності характеризується нахилом, який визначається хімічними властивостями порошків (рис. 5).

Під час імпульсної подачі аналогічних ВП їх витрати на гасіння зменшуються приблизно в 3 рази, а різниця в хімічних властивостях і механізмі дії згладжується і стає малопомітною з підвищенням дисперсності, що свідчить про вплив швидкості надходження твердих частинок у зону горіння на ефективність інгібування (і на вогнегасну здатність) та визначає необхідність оптимізації умов застосування і доставки ВП відповідно до характеристик горіння і об'ємів, що підлягають захисту.

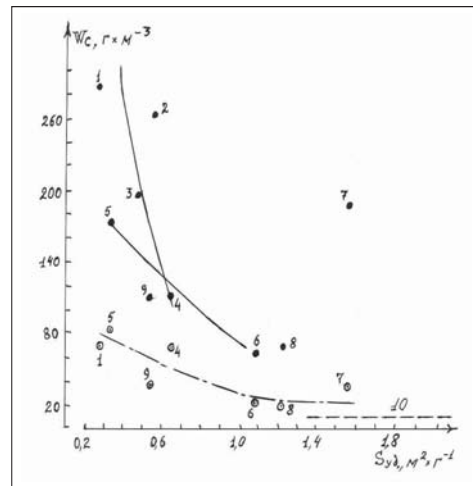


Рис. 5. Залежність критичної концентрації W_c ВП різного хімічного складу композиції від дисперсності ($S_{шт}$) і способу подачі: пневматична та імпульсна подача

Використані ВП: на фосфорно-амонійній основі – ПФ (1), П2АП (2), пірант А (3), П4АП (4); на бікарбонатній основі – ПСБ 3 (5), суміш KHCO_3 і сольового шламу (6), суміш бікарбонату і сульфату калію із сольовим шламом (7); продукт сплавлення сечовини і солевих відходів (8); ультрадисперсні порошки на основі відходів хлориду калію (9) та за цією роботою

Висновки. Отже, важливим наслідком коротко описаних розробок виявилася можливість суттєвого підвищення вогнегасної ефективності шляхом регулювання структури й управління властивостями поверхні частинок неорганічних солей та адсорбентів без використання вискоелективних, але вкрай дефіцитних матеріалів. Такий підхід до створення інгібіторів горіння, у тому числі ВП, практично не залежить від сировинної бази і, що є важливою перевагою, забезпечує досягнення зна-

чного ефекту інгібування або вибухопридушення за зменшення витрат хімічних засобів. Сьогодні зі становленням економіки країни актуальним є відновлення масового виробництва ВП. Існують підприємства, що розробляють і випускають сучасні засоби доставки вогнегасних порошкових композицій (у тому числі імпульсні вогнегасники й установки).

Природно, потрібне «узгодження» експлуатаційних показників ВП, що пропонуються, та параметрів техніки їх доставки. Значний інтерес представляє можливість створення ВП як резервних засобів, у тому числі спеціального призначення, для їх доставки за допомогою дистанційних, а саме аеростатних засобів, на об'єкти атомної промисловості, палаючі нафтові поля і лісові масиви.

Список літератури:

1. Соболев В.А. Структурный фактор в ингибировании реакций горения неорганическими веществами // Мат-лы IX Всес. симпозиума по горению и взрыву. – Хим. физика горения и взрыва. Суздаль; 19–24.11.89 г./ Вып. «Горение гетерогенных и газовых систем», С. 57–60 (Черноголовка, 1989 г).
2. Баратов А.Н., Вогман Л.П. Кн. Огнетушащие порошковые составы // М.: Стройиздат, 1982. – 72 с.
3. Добриков В.В., Вогман Л.П., Александров В.Е. Флегматизация и подавление пламени метано-воздушной смеси в больших объемах порошковыми составами // В кн. Проблемы горения и тушения пожаров / Мат-лы IV Всес. научн.-практической конференции. – М.: ВНИИПО, 1975, С. 49–50.
4. Баратов А.Н., Иванов Е.Н. Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности // М.: Химия, 1979. – 366 с.
5. Гозалишвили М.И., Дзоценидзе З.Г., Соболев В.А. и др. Термодиспергирующиеся неорганические материалы с повышенной ингибирующей способностью // Сообщ. АН ГССР. Физ. химия, 1987, 126, № 2, С. 337–340.
6. Добриков В.В., Соболев В.А., Иванов В.С., Ковальчук В.Ю. Ультрадисперсный ингибитор горения // В кн.: Пожаротушение. М.: ВНИИПО, 1986, С. 165–170.
7. Бобонич Ф.М. Химический состав и ионообменные свойства цеолитов // В кн.: Адсорбция и адсорбенты. Киев: Наукова думка, 1980. – вып. 8. – С. 72–76.
8. Чертов В.М., Тютюнник Р.С., Неймарк И.Е. Синтез и адсорбционно-структурные свойства пористого алюмофосфата // В кн. Адсорбция и адсорбенты. – Киев: Наукова думка, 1974. – вып. 2. – С. 109–112.
9. Кобзарь В.Н., Крюков В.Н. Об одном из критериев оценки огнетушащей эффективности порошков // В кн. Пожарная техника и тушение пожаров. – М.: ВНИИПО, 1979. – вып. 18. – С. 95–102.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ПОРОШКОВЫХ СРЕДСТВ ОГNETУШЕНИЯ И ВЗРЫВОПОДАВЛЕНИЯ

Обоснован теоретически и экспериментально подход к созданию ингибиторов горения путем квалифицированного управления свойствами поверхности и структурными особенностями высокодисперсных частиц неорганических солей и адсорбентов. Описаны результаты испытаний огнетушащих порошков, не имеющих аналогов, возможности их производства.

Ключевые слова: ингибиторы горения, порошки огнетушащие, активные центры, коэффициенты рекомбинации, пределы воспламенения.

ON THE POSSIBILITY OF MANUFACTURE OF POWDER EXTINGUISHING FACILITIES AND EXPLOSION SUPPRESSION

Theoretically and experimentally substantiated approach to the creation of combustion inhibitors by the qualified control of surface properties and structural features of highly dispersed particles of inorganic salts and adsorbents. Results of tests of extinguishing powders, which have no analogues. Opportunities to create their production.

Key words: combustion inhibitors, fire extinguishing powders, active centers, recombination factors, ignition limits.