

*А.А. Киреев, к.х.н., доцент, НУГЗУ,
А.Б. Каракулин, адъюнкт, НУГЗУ,
К.В. Жернкоклёв, к.т.н., доцент, НУГЗУ,
М.А. Чиркина, к.т.н., преподаватель, НУГЗУ*

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТУШЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(представлено д-ром хим. наук Калугиным В.Д.)

Рассмотрены особенности горения и тушения полимерных материалов. Для повышения эффективности их тушения впервые предложено использовать гелеобразующие огнетушащие составы, пенообразующие системы с внешним пенообразованием и водные растворы ингибиторов горения. Рассмотрены результаты по тушению модельных очагов пожара, где в качестве горючего материала использована резина.

Ключевые слова: тушение полимерных материалов, гелеобразующие огнетушащие средства, пенообразующие огнетушащие средства, вода со смачивателем, ингибиторы горения.

Постановка проблемы. Полимерные материалы нашли широкое распространение во всех областях жизни человека. В настоящее время сфера применения их продолжает расширяться. К полимерам относятся как многие природные материалы, так и искусственные и синтетические материалы. Различают полимеры неорганические и органические. Неорганические полимерные материалы в своём большинстве являются негорючими веществами. Большинство же синтетических полимеров способны гореть.

Горение синтетических полимерных материалов имеет свои особенности. Для большинства из них характерны высокие теплоты сгорания. Так, например, резины имеют теплоты сгорания ~ 33 МДж/кг, каучуки ~ 44 МДж/кг, полиэтилен ~ 47 МДж/кг, полистирол 39 МДж/кг [1]. Такой природный полимерный материал как древесина имеет теплоту сгорания всего 14 МДж/кг, что в 2-3 раза меньше, чем у перечисленных выше синтетических полимеров.

При горении многих синтетических полимеров температура пламени достигает 1500-1700 °С, что также значительно превышает соответствующую величину для древесины. Пламя при горении большинства синтетических полимеров яркое коптящее, с интенсивным тепловым излучением. Ещё одной особенностью горения синтетических полимерных материалов является образование большого количества токсичных и коррозионно активных продуктов сгорания и густого черного дыма.

Полимерные материалы делятся на два вида термореактивные и термопластичные. Термопластичные полимеры при нагревании могут

размягчаться и переходить последовательно в высокоэластичное и вязкотекучее состояние. Это приводит к увеличению скорости распространения пожара за счет растекания горящего полимера в стороны и вниз. Так падение горящих капель полимера может привести к быстрому распространению пожара по всей поверхности полимерного утеплителя в системах наружного утепления фасадов зданий [2-3].

Большинство полимерных материалов гидрофобны, благодаря чему они плохо смачиваются и пропитываются водой. Последний факт объясняет низкую эффективность воды как огнетушащего вещества для полимерных материалов. Для тушения полимерных материалов согласно существующим нормативным положениям [4-5] используют тонкораспыленную воду, воду со смачивателем, низко и среднекратную пену, порошки (АВС). Однако удельные расходы, отмеченных выше огнетушащих веществ, на тушение синтетических полимерных материалов значительно превосходят показатели для большинства других горючих веществ.

Крупные пожары, в которых основным горючим веществом являются гидрофобные полимеры, часто вообще не удаётся потушить. Так в Канаде пожар на складе автомобильных шин продолжался 17 суток, а в США на свалке шин 30 суток. В обоих случаях горение прекратилось после полного выгорания горючих материалов [6]. На тушение менее крупного пожара на складе автомобильных шин в Швейцарии было израсходовано 25 тонн концентрата пенообразователя, что привело к массовой гибели речной рыбы в этой местности [7].

Анализ последних исследований и публикаций. Повышение эффективности пожаротушения является одной из основных задач пожарной науки. Для решения этой задачи одним из наиболее перспективных направлений является подбор новых веществ с повышенными огнетушащими свойствами. Для разных горючих материалов необходим индивидуальный подбор огнетушащих веществ, применение которых именно для этих материалов является оптимальным. Ниже в качестве горючего материала рассмотрим резину. Резину можно рассматривать как сшитую дисперсную систему, в которой полимерный материал каучук является дисперсионной средой, а наполнители дисперсной фазой.

Резина является типичным гидрофобным материалом, что затрудняет её тушение водой и другими водосодержащими средствами. Для её тушения предписывается использование тех же огнетушащих веществ (ОВ), как и для других полимерных материалов тонкораспыленную воду, воду со смачивателем, низко и среднекратную пену, порошки (АВС).

При тушении водосодержащими средствами гидрофобных материалов велики потери жидкости за счёт стекания водных растворов с наклонных и вертикальных поверхностей. Это приводит не только к потерям жидкостных средств пожаротушения, но и к заливу низлежащих этажей, что существенно увеличивает ущерб от пожара.

Ранее для тушения пожаров твёрдых горючих материалов были

предложены гелеобразующие составы (ГОС) [8-9]. Они состоят из двух отдельно хранимых и одновременно подаваемых составов. Один из составов представляет собой раствор гелеобразующего компонента – силиката щелочного металла. Второй состав – раствор веществ, взаимодействующих с силикатом с образованием устойчивого нетекучего геля. Гель образует слой, который прочно закрепляется на вертикальных и наклонных поверхностях. ГОС обеспечивают многократное уменьшение потерь ОВ за счёт стекания жидкости.

Ранее были установлены высокие оперативные огнезащитные свойства гелеобразных слоёв, в том числе и по отношению к полимерным материалам [10-11]. Наряду с таким положительным свойством как высокий коэффициент использования огнетушащего вещества ГОС проявили и ряд недостатков. Одним из них является низкая проникающая способность ГОС. В случае быстрого образования геля ОВ не проникает к закрытым труднодоступным поверхностям. А именно тушение таких поверхностей горения является наиболее сложной задачей при тушении пожаров класса А.

Пены хотя и имеют и большую чем ГОС проникающую способность, также в полной мере не обеспечивают надежного проникновения ОВ к скрытым поверхностям. Кроме того, для пен характерны потери ОВ за счёт стекания с наклонных и вертикальных поверхностей. После стекания с защищаемых поверхностей практически полностью теряется огнезащитное действие пен.

Улучшить проникающие свойства пен позволяет использование пенообразующих систем с внешним пенообразованием (ПОС) [12]. Они представляют собой бинарные огнетушащие средства, которые включают две отдельно хранящихся и отдельно-одновременно подающихся жидкости, содержащие пенообразователь (ПО). При смешении на твердых и жидких поверхностях ПОС образуют химическую пену. Процесс пенообразования занимает некоторый промежуток времени. За это время часть жидких компонентов ПОС успевает затечь в щели и отверстия и частично пена образуется в глубинных полостях.

Одновременно с этим преимуществом перед ГОС пенообразующие составы имеют и недостаток. Они, как и обычная воздушно-механическая пена стекают с внешних открытых поверхностей твердых материалов.

Из используемых ОВ наилучшие проникающие свойства имеют вода и водные растворы, однако для них характерны и наибольшие потери за счёт стекания и отсутствие огнезащитного действия.

Постановка задачи и её решение. Целью работы является экспериментальное определение огнетушащих характеристик огнетушащих средств, в которых задействуются различные механизмы прекращения горения.

Основными механизмами прекращения горения являются:

– охлаждение зоны горения или поверхности горящего вещества;

- разбавление веществ, участвующих в процессе горения;
- изоляция горючих веществ от зоны горения;
- ингибирование химической реакции окисления.

Кроме этих факторов существенное влияние на огнетушащие свойства веществ оказывают их проникающая способность и коэффициент использования.

Наилучших результатов в повышении эффективности огнетушащих средств можно достигнуть путём разработки ОВ, в которых максимально задействуются все основные механизмы прекращения горения. Однако добиться максимального вклада всех механизмов прекращения горения на практике невозможно. Вклад каждой составляющей можно менять, меняя качественный и количественный состав огнетушащего средства. Однако, обычно вещества, имеющие максимальное значение одной составляющей огнетушащего действия, проявляют невысокие значения остальных составляющих.

При подборе ОВ с максимальными огнетушащими свойствами возникают трудности в выражении количественных характеристик для различных составляющих огнетушащего действия. Только охлаждающее действие ОВ относительно легко поддается количественному выражению. Кроме того, для многокомпонентных систем возникают проблемы химической совместимости компонентов и взаимного влияния, составляющих огнетушащей композиции на свойства системы как целого и на отдельные составляющие огнетушащего действия.

Перечисленные выше факты приводят к невозможности для многокомпонентных систем расчётно-теоретического определения, как отдельных составляющих огнетушащего действия, так и общего интегрального свойства системы – огнетушащей способности. Это приводит к необходимости экспериментального определения таких характеристик.

На первом этапе исследования была проведена оценка потерь ОВ за счёт стекания с вертикальных поверхностей. В качестве полимерного материала выбрана резина автомобильных шин. В качестве ОВ были выбраны две ГОС: $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2)$ и $(\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2)$, одну ПОС $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NaHCO}_3 + \text{ПО «Морской»-6\%})$ и стандартное ОВ вода со смачивателем (ПО «Морской»-1,5%). С помощью двух бытовых распылителей ОП-301 была осуществлена обработка поверхности автомобильных шин всеми выбранными ОВ (рис. 1).

При использовании ГОС стекание полностью отсутствовало. В случае применения ПОС стекло $\sim 1/2$ общего количества пены. Водный раствор пенообразователя стекает полностью в течение (23) секунд.

Для оценки огнетушащей способности выбранных ОВ были проведены опыты по тушению лабораторного модельного очага. В качестве такого модельного очага были выбраны автомобильные шины малого размера (диаметр 24 см, высота 13 см, масса (0,8-0,9) кг.)

Процедура разжигания модельного очага состояла в следующем. На подставке размещалась шина, под которую вводился поддон

диаметром 12 см, в котором поверх слоя воды наливалось 60 мл бензина А-76. Бензин поджигался. После его полного выгорания (~3 мин) поддон убирался из под подставки. Время свободного горения шины выбиралось равным 1 мин. Общее время разжигания модельного очага составляло ~4 мин.



а)



б)

Рис. 1. Внешний вид автомобильных шин через 20 секунд после обработки ГОС $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7 \text{SiO}_2$ и ПОС ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NaHCO}_3 + \text{пенообразователь «Морской»-6\%$)

Тушение осуществлялось с помощью распылителей ОП-301 (Рис. 2). Подача ОВ осуществлялась со всех сторон модельного очага. Масса огнетушащего вещества, ушедшего на тушение, определялась путем взвешивания распылителей до начала тушения и после него.



Рис.2. Тушение лабораторного модельного очага ПОС ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NaHCO}_3 + \text{пенообразователь «Морской»-6\%$)

Результаты по тушению лабораторного модельного очага представлены в таблице 1.

Таблица 1. Общие затраты различных огнетушащих веществ на тушение (т) лабораторного модельного очага

ОВ	ГОС ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$)	ГОС ($\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$)	ПОС ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NaHCO}_3$)	вода +ПО
т, г	415	420	350	400

Как видно из приведенных данных ПОС $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NaHCO}_3 + \text{ПО}$ «Морской»-6%) превосходят по огнетушащей способности воду со смачивателем, а обе ГОС уступают. По-видимому, этот факт можно объяснить лучшим сочетанием у ПОС свойств, обеспечивающих прекращение горения. Так у рассматриваемой ПОС наряду с высокими проникающими свойствами, которые малы у ГОС, невелики потери ОВ за счёт стекания, которые велики у воды со смачивателем. Кроме того, ПОС $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NaHCO}_3 + \text{ПО}$ «Морской»-6%) единственная из рассматриваемых систем обладает высоким разбавляющими и ингибирующими свойствами. При разрушении пены, образующейся в этой системе, выделяется углекислый газ и отсек содержащий эффективный ингибитор горения дигидрофосфат аммония.

Выводы. Экспериментально изучены огнетушащие свойства четырёх систем: ГОС ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$), ГОС ($\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$), ПОС ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NaHCO}_3 + \text{ПО}$ «Морской»-6%) и воды со смачивателем (ПО «Морской»-1,5%). Установлено, что наилучшими огнетушащими свойствами по отношению к резине, обладает ПОС ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NaHCO}_3 + \text{ПО}$ «Морской»-6%). Эта система наряду с высоким коэффициентом использования и хорошими проникающими свойствами проявляет высокие ингибирующие и разбавляющие свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асеева Р.М. Горение полимерных материалов / Р.М. Асеева, Г.Е. Заиков. – М.: Наука, 1981. – 280 с.
2. Мешалкин Е.А. Фасадные системы: тенденции применения и пожарная опасность / Е.А. Мешалкин // Пожаровзрывобезопасность. – 2007. – Т.16. – № 2. – С.12-18.
3. Бондаренко В. 25-поверхівку запалили сприятливі чинники / В. Бондаренко // Пожежна безпека. – 2012. – № 10 (157). – С.10–11.
4. Баратов А.Н. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справочное издание. Кн 1. / А.Н. Баратов, А.Я. Корольченко. – М.: Химия, 1990. – 496 с.

5. Щеглов П. П. Пожароопасность полимерных материалов./ П.П. Щеглов, В.П. Иванников. – М.: Стройиздат, 1992. – 110 с.

6. Лебедев А.Ю. Склонность горючих материалов к самовоспламенению / А.Ю. Лебедев, А.В. Соболев, Г.К. Ивахнюк // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – Т.20. – № 10. – С.11-18.

7. Brittan S. Minimizing the impact of foam on the environmental in now a challenge / S. Brittan // Fire. – 1992. – v. 85. – №1047. – p. 25-28.

8. Патент 2264242 Российская федерация. МПК7 А62С, 5/033. Способ тушения пожара и состав для его осуществления Борисов П.Ф., Росоха В.Е., Абрамом Ю.А., Киреев А.А., Бабенко А.В. Заявка №2003237256/12. Заявл. 23.12.2003, Опубл. 20.11.10.2005, Бюл. №32.

9. Абрамов Ю.А. Исследование областей быстрого гелеобразования огнетушащих и огнезащитных систем на основе гидроксидов и карбонатов / Ю.А. Абрамов, А.А. Киреев, К.В. Жерноклёв. // Научный вісник будівництва. – 2006. – вып. 36. – С.190–194.

10. Киреев А.А. Термогравиметрические исследования огнетушащих и огнезащитных гелей / Киреев А.А. // Проблемы пожарной безопасности. – 2006. – вып. 20. – С.81-85.

11. Савченко О.В., Кіреєв О.О. Тригуб В.В., Жернокльов К.В. Попередження надзвичайних ситуацій при горінні полівінілхлориду / О.В. Савченко, О.О. Кіреєв, В.В. Тригуб, К.В. Жернокльов // Проблеми надзвичайних ситуацій. – 2007. – вип. 5. – С.177 – 181.

12. Киреев А.А., Колонов А.Н. Пути повышения эффективности пенного пожаротушения / А.А. Киреев, А.Н. Колонов // Проблемы пожарной безопасности.– 2008.– вып. 24. – С.50-53.

О.О. Кіреєв, О.Б. Каракулін, К.В. Жернокльов, М.А. Чіркина

Шляхи підвищення ефективності гасіння полімерних матеріалів

Розглянуто особливості горіння і гасіння полімерних матеріалів. Для підвищення ефективності їх гасіння запропоновано використовувати гелеутворюючі вогнегасні склади, піноутворюючі системи із зовнішнім піноутворенням і водні розчини інгібіторів горіння. Розглянуто результати щодо гасіння модельних вогнищ пожежі, де в якості горючого матеріалу використана гума.

Ключові слова: гасіння полімерних матеріалів, гелеутворюючі вогнегасні засоби, піноутворюючі вогнегасні засоби, вода зі змочувачем, інгібітори горіння.

A. A. Kireev, O.B. Karakulin, K.V. Zhernoklov, M.A. Chirkina

Ways to improve the efficiency of fire fighting of polymeric materials

Considered are the peculiarities combustion and fire fighting of polymeric materials. To increase the efficiency of extinguishing proposed to use geleforming extinguishing compositions, foamforming systems with external foaming and water solutions inhibitors of combustion. The results of the extinguishing model fires, where combustible material used rubber.

Keywords: extinguishing of polymeric materials, geleforming extinguishing means, foamforming systems, water with wetting agent, flame retardants.