

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ, ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ, МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ И ТВЕРДОТОПЛИВНЫХ ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩИХ СОСТАВОВ С ДОБАВКАМИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ПЛАМЕГАСИТЕЛЕЙ

А. Г. Шмаков¹, О. П. Коробейничев^{1,2}, В. М. Шварцберг¹, С. А. Якимов²,
Д. А. Князьков¹, В. Ф. Комаров³, Г. В. Сакович³

¹Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, shmakov@kinetics.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

³Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, 659322 Бийск

Поиск и исследование новых эффективных и экологически безопасных пламегасителей является одним из перспективных направлений в области пожаротушения. Наиболее перспективными кандидатами для замены CF_3Br оказались фосфорорганические и металлсодержащие соединения. Однако для многих этих соединений отсутствуют данные об их минимальной гасящей концентрации. В работе методом чашечной горелки и установки с турбулентным очагом пламени и кратковременной подачей пламегасителя определены минимальные гасящие концентрации для ряда новых фосфор- и металлсодержащих соединений и некоторых их смесей, твердотопливных газогенерирующих составов с добавками фосфора.

Ключевые слова: пламегасители, фосфорорганические соединения, огнетушащие смеси, синергетический эффект.

ВВЕДЕНИЕ

Поиск и исследование новых эффективных и экологически безопасных пламегасителей — одна из приоритетных задач в области пожаротушения. В этой связи значительный интерес представляют фосфорорганические (ФОС), фторорганические (ФС) и металлсодержащие соединения (МСС). Результаты сравнительных испытаний различных пламегасителей приведены в работах [1–10], однако для многих соединений, в особенности малолетучих, а также для смесевых пламегасителей, отсутствуют экспериментальные данные о минимальных гасящих концентрациях (МГК). Значение МГК является одной из важнейших характеристик пламегасителей, позволяющей оценить перспективы их дальнейшего практического применения. Высокие температуры кипения и низкая летучесть многих ФОС (таких, как фосфаты, фосфиты и фосфонаты) заставили обратить внимание на их фторированные производные. Однако наиболее низкокипящие фторированные соединения оказались нестой-

кими и реакционноспособными, что затрудняет их изучение [1–5]. Тем не менее аэрозольная технология доставки пламегасителя к очагу пожара позволяет использовать соединения даже с умеренными температурами кипения. Ранее было показано [5], что эффективность фосфорорганических пламегасителей не зависит от того, в какой форме (пары или аэрозоль) вещество попадает в пламя, так как мелкие капли успевают полностью испариться во фронте пламени.

В течение последних двух десятилетий при создании специальных огнетушителей или систем пожаротушения получили широкое распространение твердые топлива и пиротехнические составы [11]. При этом существуют два принципиально различных варианта их применения. В первом случае продукты сгорания твердого топлива используются для вытеснения, распыления или впрыска пламегасителей в зону горения. Второй вариант заключается в использовании твердого топлива, содержащего (или образующего в процессе горения) активные пламегасящие соединения. В настоящее время разработаны твердотопливные средства пожаротушения на основе тетраэдрических

Работа выполнена при поддержке CRDF (грант № RC1-2386-NO-02), INTAS (грант № 03-51-4724), а также Фонда содействия отечественной науке.

полимеров, основным продуктом сгорания которых является азот.

В работах [6–10] опубликованы данные об эффективности ингибирования и гашения пламен добавками ФОС в лабораторных условиях. Однако большинство этих данных не позволяет определить минимальные гасящие концентрации ФОС в реальных условиях, а только дает возможность расположить соединения в порядке возрастания эффективности гашения (ингибирования) пламени. Таким образом, несмотря на имеющееся значительное количество теоретических и экспериментальных исследований фосфорорганических пламегасителей, нет данных по их эффективности при гашении пламени в условиях стендовых испытаний, приближенных к реальным, как это было сделано для CF_3Br в работе [12]. Проведение таких испытаний по гашению пламен различного типа, на основе которых можно было бы сделать вывод о целесообразности крупномасштабных испытаний и практического применения новых пламегасителей, представляет значительный интерес.

Целью настоящей работы является определение эффективности ряда новых пламегасителей, относящихся к различным классам соединений, путем определения их минимальной гасящей концентрации для пламен различного типа на лабораторных и стендовых установках. Отдельной задачей является изучение эффективности твердотопливных газогенерирующих составов (ТТГС) с добавками фосфорсодержащих соединений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве пламегасителей исследовались новые ФОС и ФС. Их химические формулы и температуры кипения приведены в табл. 1. Изучалось также гашение диффузионного пламени *n*-гептана под действием мелкодисперсного аэрозоля водных растворов органических и неорганических солей — K_3PO_4 , KOOCN_3 , KOOCOOK и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Помимо этого были проведены испытания ТТГС с добавками фосфорсодержащих соединений и без них, состав которых представлен в табл. 2. Соотношение компонентов в этих составах оптимизировано с помощью термодинамических расчетов с точки зрения минимальной температуры продуктов горения этих составов и максимального содержания активных фосфорсодержащих соединений в продуктах горения. Об-

Таблица 1
Испытанные фосфорорганические
и фторорганические соединения

Вещество	Температура кипения, °С, при 1 атм
$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CF}_3$	147 ÷ 148
$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$	210
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_2$	190
$[(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_3\text{P}$	140
$[(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_2\text{P}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$	135
$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$	135
$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$	131
$[(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$	180
$[(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_2\text{P}(\text{O})\text{CF}_3$	135
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$	80
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	82
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_2\text{CF}_3$	70
$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	42
$(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$	45

Таблица 2
Состав исследованных ТТГС

Номер состава	Состав, массовая доля
1	NH_4ClO_4 — 65, тетразольный полимер — 10, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — 25
2	NH_4ClO_4 — 78, тетразольный полимер — 22
3	NH_4ClO_4 — 75.7, тетразольный полимер — 21.3, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — 3
4	NaN_3 — 60, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — 40
5	Нитроцеллюлоза — 75, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$ — 25
6	Эпоксидная смола (ЭД-20) — 26, KNO_3 — 31.6, KClO_4 — 42.4

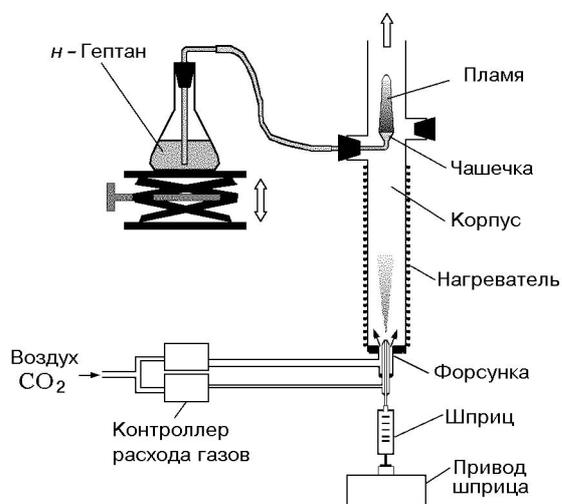


Рис. 1. Схема чашечной горелки

разцы ТТГС готовились из порошков исходных веществ прессованием. Для сравнения был использован состав № 6 (см. табл. 2), эффективность которого известна [13].

Эффективность гашения диффузионного пламени *n*-гептан/воздух и минимальные гасящие концентрации соединений определялись методом чашечной горелки. Горелка представляла собой уменьшенный вариант стандартной чашечной горелки с небольшими конструктивными изменениями (рис. 1). В качестве топлива использовался *n*-гептан. Снизу в корпус горелки (трубу с внешним диаметром 55 мм и высотой 650 мм, изготовленную из пирекса) подавалась смесь воздуха, паров (или аэрозоля) пламегасителей и CO_2 . Нижняя часть трубы снабжена электрическим нагревателем для предотвращения конденсации малолетучих соединений внутри корпуса горелки. Расход воздуха составлял 10 л/мин (при нормальных условиях) в течение всего эксперимента. Жидкие соединения и растворы солей через форсунку вводились в поток воздуха в виде аэрозоля. Жидкость подавалась в форсунку с помощью шприца, поршень которого приводился в движение механическим приводом с шаговым электродвигателем, что позволяло изменять концентрацию добавки в широком диапазоне. Расход воздуха через форсунку составлял $0.95 \div 1.0$ л/мин, давление воздуха на входе в форсунку ≈ 0.6 МПа, что обеспечивало образование мелкодисперсного аэрозоля со среднемассовым диаметром частиц $10 \div 20$ мкм. Поток воздуха с введенным в него аэрозолем пламегасителей поступал в нижнюю часть корпуса, на-

гревался в ней и поднимался в верхнюю часть, где расположена чашечка. При этом происходило испарение летучих веществ и образование смеси их паров с воздухом и CO_2 . Чашечка, в которую подавался гептан, также была изготовлена из пирекса и расширялась сверху с углом $\approx 30^\circ$. Диаметр ее верхнего среза 13 мм. Линейная скорость потока вблизи пламени 10 см/с. Уровень горячего в чашечке подбирался таким образом, чтобы высота пламени составляла $4 \div 5$ см через 2 мин после зажигания. В воздух вводился пламегаситель, а затем плавно увеличивающийся поток CO_2 до достижения гашения пламени. Кроме собственно измерения МГК отдельного компонента, по данной методике можно определить также зависимость гасящей концентрации CO_2 от концентрации пламегасителя, т. е. МГК смеси CO_2 с другим пламегасителем [9]. Используемая методика позволяет сравнивать эффективность гашения пламени для различных соединений в широком диапазоне их концентраций, а также более точно определить МГК для этих пламегасителей.

Водные растворы исследуемых солей вводились в нагретый поток воздуха через форсунку аналогично тому, как это делалось для ФОС и ФС. Среднемассовый диаметр частиц аэрозоля растворов солей составлял $10 \div 20$ мкм, после испарения воды он уменьшался до $2 \div 5$ мкм. Среднемассовый диаметр частиц аэрозоля был определен с помощью пятикаскадного импактора [3]. Концентрация вещества вблизи места расположения чашечки определялась путем отбора потока воздух + аэрозоль через аэрозольный фильтр и определения массы осажденного на нем аэрозоля. При расчете МГК исследуемых соединений учитывалось влияние паров воды, содержащейся в растворе.

Основная часть экспериментов выполнялась при постоянной температуре потока воздуха 75°C . В этих условиях аэрозольные частицы жидких веществ полностью испарялись. Для определения зависимости МГК от температуры проводилась серия измерений в диапазоне температур воздушного потока $25 \div 85^\circ\text{C}$. В этих экспериментах подача малолетучих соединений в поток воздуха осуществлялась с помощью генератора высокодисперсного аэрозоля оригинальной конструкции, который обеспечивал образование частиц субмикронного размера [5]. При необходимости поток воздуха по-

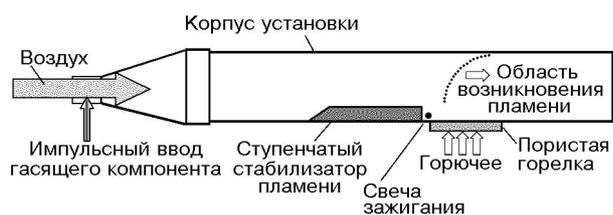


Рис. 2. Схема установки для определения эффективности гашения турбулентного очага пламени при импульсном вводе гасящего компонента

догревался с помощью нагревателя, расположенного на корпусе горелки. При пониженной температуре учитывались потери пламегасителя на внутренних стенках горелки. Для этого одновременно с подачей пламегасителя проводился отбор смеси воздуха с введенным пламегасителем из области вблизи чашечки. Обратная проба пропусклась через аэрозольный фильтр и азотную ловушку. Сопоставление количеств пламегасителя, введенного в поток воздуха и осажденного в азотной ловушке и на аэрозольном фильтре, позволило оценить его потери на стенках горелки и рассчитать действительную концентрацию в момент гашения.

Для сравнительного испытания ТТГС в конструкцию установки с чашечной горелкой были внесены некоторые конструктивные изменения. Форсунка для ввода жидких пламегасителей была заменена узлом для крепления образцов ТТГС. Образцы поджигались нихромовой проволочной спиралью, нагреваемой электрическим током. Методика испытаний заключалась в сжигании образца ТТГС в потоке воздуха, который обдувает чашечку с горящим гептаном. При определенной концентрации продуктов горения ТТГС в обдуваемом воздухе происходило гашение пламени. Варьирование концентрации продуктов горения ТТГС осуществлялось изменением расхода воздуха и диаметра образца ТТГС. Скорость горения определялась по записи видеосъемки. Образцы изготавливали из цилиндрических заготовок диаметром 12 мм путем механической обработки до необходимого размера. Для обеспечения послойного горения боковую поверхность покрывали инертной негорючей бронировкой.

Для исследования гашения турбулентного пламени при кратковременном впрыске пламегасителя в поток воздуха применялась установка, аналогичная используемой в работе [12] и

имеющая те же размеры. Установка моделирует условия тушения пламени горящего авиационного двигателя. Ее схема приведена на рис. 2. Корпус установки представляет собой трубу квадратного сечения, внутри которой находится плоская пористая горелка, защищенная ступенчатым стабилизатором пламени, а также устройства для кратковременной подачи газообразных и жидких пламегасителей. Для подачи жидких пламегасителей использовался генератор высокодисперсного аэрозоля оригинальной конструкции, который обеспечивал высокую концентрацию (до 10 % по объему) пламегасителя в потоке воздуха и размер частиц < 1 мкм. Такой размер частиц значительно уменьшал осаждение пламегасителя на внутренних поверхностях установки и обеспечивал доставку аэрозоля пламегасителя практически без потерь. Турбулентность основного воздушного потока ($Re \geq 10\,000$) обеспечивает хорошее перемешивание пламегасителя с воздухом. Линейная скорость потока газа над горелкой составляла $2 \div 6$ м/с. Установка снабжена системой подогрева потока воздуха, позволяющей измерять зависимость гасящих концентраций от температуры смеси воздух + пламегаситель. В качестве горючего использовался пропан (расход около $40 \text{ см}^3/\text{с}$). Поджиг осуществлялся искровой свечой. Как было показано в [12], изменение объемного расхода пропана через горелку в диапазоне $10 \div 100 \text{ см}^3/\text{с}$ не оказывает влияния на процесс гашения. Процесс гашения фиксировался видеокамерой. В работе [12] на примере CF_3Br было установлено, что гасящая концентрация зависит от времени подачи пламегасителя и достигает минимального значения не менее чем через 1 с. Поэтому, несмотря на возможность изменения времени подачи пламегасителя, оно оставалось постоянным во всех экспериментах и составляло 1 с. Изменение концентрации пламегасителя в потоке воздуха достигалось за счет варьирования расхода воздуха при постоянном расходе пламегасителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом чашечной горелки был исследован ряд недавно синтезированных фосфорорганических соединений, а также некоторые фторсодержащие вещества и неорганические и органические соли калия (K_3PO_4 , KOOCN_3 , KOCCOOK и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). На рис. 3 приве-

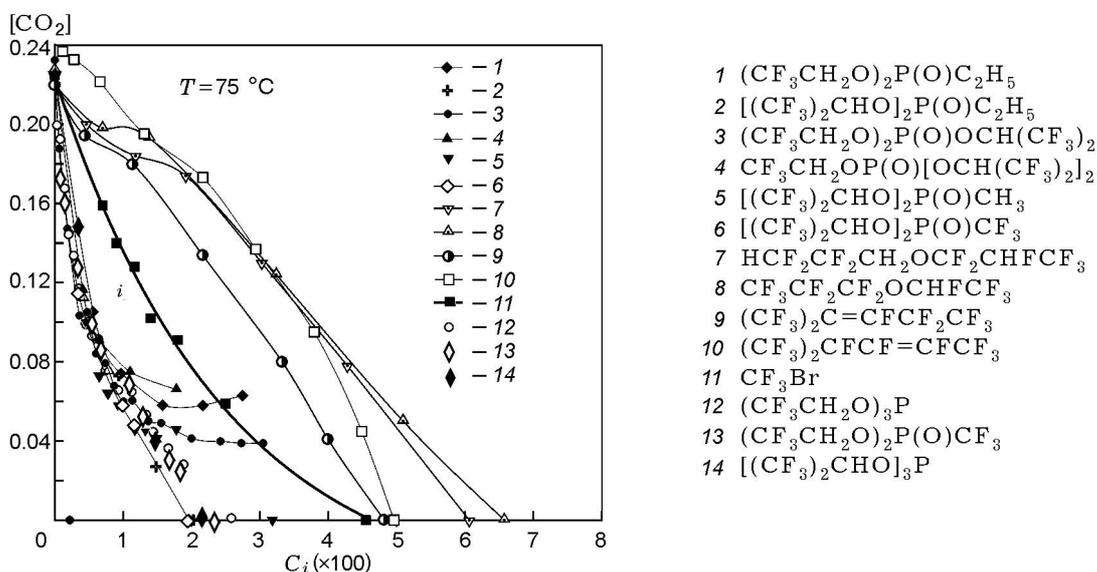


Рис. 3. Зависимость минимальной объемной гасящей концентрации CO_2 от концентрации добавки пламегасителя C_i (ФОС и ФС) (в мольных долях)

дены полученные зависимости, соответствующие минимальной гасящей концентрации CO_2 при различных концентрациях добавки пламегасителей. Для большинства эффективных пламегасителей с увеличением их концентрации в гасящей смеси концентрация CO_2 монотонно уменьшается. Пламя гаснет, если концентрация добавки пламегасителя или/и CO_2 больше значений, соответствующих точкам на приведенных зависимостях. Для некоторых ФОС и ФС («неэффективных» пламегасителей) наблюдалось вторичное пламя в верхней части горелки вследствие горения паров этих веществ в нагретом потоке воздуха выше чашечки. Для таких ФОС и ФС зависимость гасящей концентрации CO_2 от концентрации введенной добавки носит иной характер (см. рис. 3). Сначала, когда концентрация добавки пламегасителя увеличивается, концентрация CO_2 уменьшается, достигая минимума. С дальнейшим ростом концентрации пламегасителя концентрация CO_2 возрастает. Этот эффект, описанный в [3], связан с двумя конкурирующими процессами: (1) ингибирование пламени пламегасителями с уменьшением температуры вследствие увеличения теплоемкости продуктов сгорания, (2) увеличение температуры вследствие дополнительного выделения тепла при сгорании пламегасителей. Кроме того, в пламени с высокой концентрацией добавки ФОС наблюдается образование и осаждение на

внутренней поверхности трубы значительных количеств сажи. Можно предположить, что одним из факторов, влияющих на эффективность ингибирования, может быть конденсация активных частиц на частицах сажи.

Результаты, представленные в табл. 3 и на рис. 3, показывают, что в одинаковых условиях эффективность некоторых ФОС в 1.8 ÷ 2.3 раз выше, чем CF_3Br . В этом случае относительную эффективность пламегасителей можно определить как отношение их минимальных гасящих концентраций. Наиболее эффективным пламегасителем из ФОС в расчете на объемную концентрацию паров в этих экспериментах является $[(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_2\text{P}(\text{O})\text{CF}_3$, а также (в порядке уменьшения МГК)

$[(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_2\text{P}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$,
 $[(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_3\text{P}$,
 $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CF}_3$,
 $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$,
 $[(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$.

Среди ФС наиболее эффективны $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ и $(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2\text{CF}_3$. Высокая эффективность этих ФС может быть объяснена полным отсутствием атомов водорода в молекулах этих соединений (что снижает их горючесть) и, вероятно, большой теплоемкостью.

Представленные на рис. 4 данные показывают, что МГК для CF_3Br и ФОС значительно зависит от температуры пламегасящей смеси. При изменении температуры от 75 до 25 °C

Таблица 3
Минимальные гасящие концентрации ФОС и ФС

Соединение	Минимальная гасящая концентрация	
	объемная, %	массовая, г/м ³
$[(CF_3)_2CHO]_2P(O)C_2H_5$	2.0 ± 0.2	366
$[(CF_3)_2CHO]_3P$	2.2 ± 0.2	523
$(CF_3CH_2O)_2P(O)CF_3$	2.3 ± 0.2	322
$(CF_3CH_2O)_3P$	2.6 ± 0.2	381
$(CF_3CH_2O)_2P(O)OCH(CF_3)_2$	Нет гашения при 3 %	—
$CF_3CH_2OP(O)[OCH(CF_3)_2]_2$	Горит	—
$(CF_3CH_2O)_2P(O)C_2H_5$	—//—	—
$[(CF_3)_2CHO]_2P(O)CH_3$	3.0 ± 0.2	530
$[(CF_3)_2CHO]_2P(O)CF_3$	2.0 ± 0.2	400
$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CHF_2CF_3$	6.1 ± 0.3	768
$HCF_2CF_2OCH_2CH_3$	Горит	—
$CF_3CF_2CF_2OCHF_2CF_3$	6.6 ± 0.3	843
$(CF_3)_2C=CF_2CF_3$	4.8 ± 0.3	642
$(CF_3)_2CF_2CF=CF_2CF_3$	5.0 ± 0.3	670
CF_3Br	4.6	306

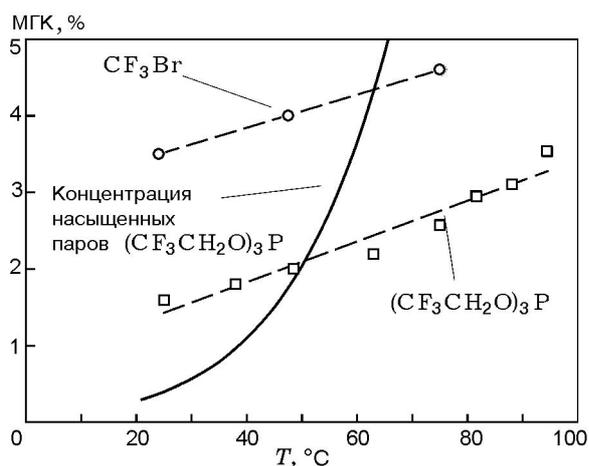


Рис. 4. Зависимости минимальных объемных гасящих концентраций CF_3Br и $(CF_3CH_2O)_3P$ от температуры, определенные методом чашечной горелки

МГК для CF_3Br уменьшается от 4.6 до 3.5 %, а для $(CF_3CH_2O)_3P$ — от 2.5 до 1.6 %. Исходя из характера полученной зависимости, можно предположить, что $(CF_3CH_2O)_3P$ имеет более

высокую эффективность гашения пламени по сравнению с CF_3Br не только в исследованном, но и в более широком температурном диапазоне.

Необходимо отметить, что при температуре потока воздуха 25 °C МГК $(CF_3CH_2O)_3P$ составляет 1.6 % (см. рис. 4), при этом 75 % пламегасителя достигает зоны пламени в виде аэрозоля. Таким образом, полученные результаты показывают, что аэрозольная технология доставки пламегасителя позволяет использовать для этой цели относительно малолетучие соединения. Такие соединения могут иметь некоторое преимущество, так как в случае их осаждения на поверхности горючих материалов они препятствуют тлеющему горению и повторному воспламенению.

Приведенные в табл. 4 результаты экспериментов по гашению диффузионного пламени *n*-гептан/воздух с помощью водных растворов солей показывают, что соли калия на порядок эффективнее, чем ФОС и галоны (фреоны) [9]. Эффективность гашения пламени органической солью в расчете на молекулу прямо про-

Таблица 4
Минимальные гасящие концентрации
исследованных солей

Соль	Минимальная гасящая концентрация	
	мольная, %	массовая, г/м ³
K ₃ PO ₄	Нет гашения при 1 %	
KOOCN ₃	25	10.9
K ₂ C ₂ O ₄ •H ₂ O	13	9.6
K ₄ [Fe(CN) ₆]	3.5	6.6

порциональна количеству атомов калия в ней. Расхождение наблюдается для K₄[Fe(CN)₆], так как эта соль содержит не только калий, но и железо. Известно, что некоторые соединения железа, например, Fe(CO)₅, являются эффективными ингибиторами. В случае K₄[Fe(CN)₆] калий и железо действуют совместно при гашении пламени, но полученные данные не позволяют количественно определить синергетический эффект их совместного действия.

Необходимо заметить, что при совместном использовании соединений фосфора и калия (например, фосфат калия KН₂PO₄ или ацетат калия KOOCN₃ + добавка ФОС) их эффективность эквивалентна введению инертного пламегасителя. Эффективность таких смесей достаточно низка, так как нам не удалось с их помощью погасить пламя на чашечной горелке. Тем не менее ранее было показано [5], что эффективности NH₄H₂PO₄ и ФОС равны при объемной концентрации добавки до 0.2 %. Таким образом, ожидаемая эффективность K₃PO₄ должна быть намного выше эффективности ФОС, но это предположение не подтверждается экспериментально. Термически стойкий фосфат калия K₃PO₄ не диссоциирует в пламени на химически активные ингибиторы — оксиды и оксикислоты калия и фосфора. Таким образом, использование комбинированных пламегасителей на основе ФОС и МСС малоперспективно.

Эффективность гашения турбулентного очага пламени при кратковременном впрыске трис-2,2,2-(трифторэтил)фосфита ((CF₃CH₂O)₃P) и CF₃Br в поток воздуха была определена на экспериментальном стенде, описанном выше. Определить МГК для триметилфосфата (ТМФ, (CH₃O)₃PO) не удалось, так как после гашения пламени пары

Таблица 5

Минимальные объемные гасящие концентрации
CF₃Br и (CF₃CH₂O)₃P
при различной температуре воздуха

T, °C	Минимальная гасящая концентрация, %	
	CF ₃ Br	(CF ₃ CH ₂ O) ₃ P
16	3.0	—
32	3.5	—
35	—	3.1
39	3.7	—
45	—	3.3
75	4.6	—
86	—	4.3

Примечание. Гашение турбулентного очага пламени при введении пламегасителя в течение 1 с.

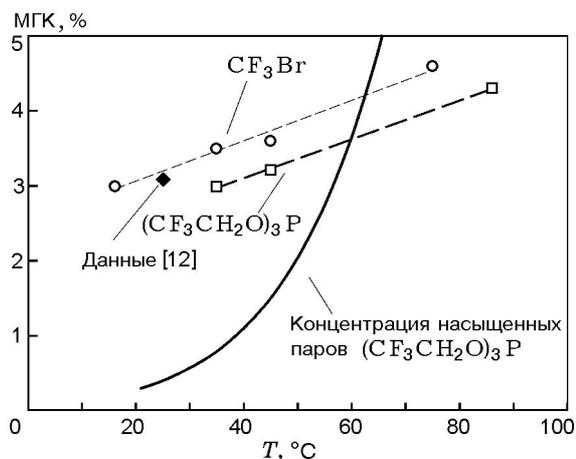


Рис. 5. Зависимости минимальных объемных гасящих концентраций CF₃Br и (CF₃CH₂O)₃P от температуры, определенные при гашении турбулентного очага пламени

ТМФ самовоспламенялись и снова поджигали пламя на горелке. Ранее было показано, что при повышенной температуре наблюдается горение паров ТМФ [3]. Практически значение МГК, при котором повторного воспламенения паров ТМФ не происходит, составляет 8.5 % при температуре воздуха 90 °C. Значения минимальной гасящей концентрации CF₃Br были определены при температуре 16 ÷ 75 °C и вместе с данными для (CF₃CH₂O)₃P, МГК которого определены при температуре 35 ÷ 86 °C, приведены в табл. 5 и на рис. 5.

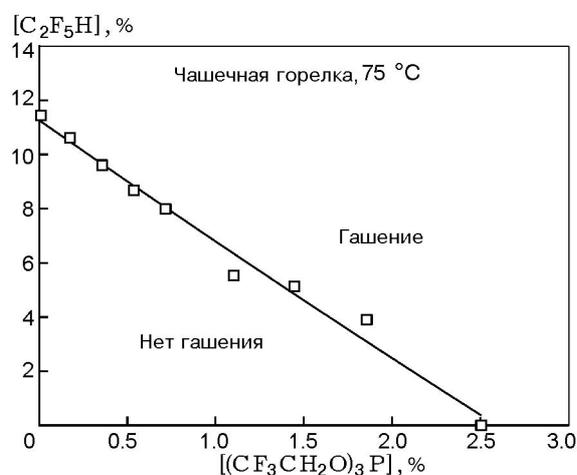


Рис. 6. Зависимость минимальной объемной гасящей концентрации C_2F_5H от концентрации $(CF_3CH_2O)_3P$

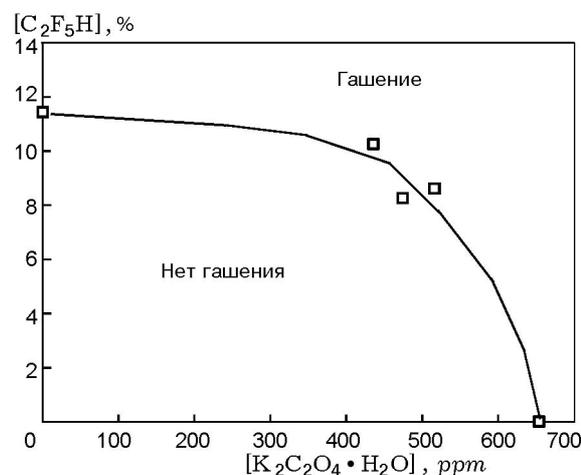


Рис. 7. Зависимость минимальной объемной гасящей концентрации C_2F_5H от концентрации $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$

Результаты для CF_3Br находятся в хорошем согласии с данными [12], которые получены при комнатной температуре (3.1 % по объему).

Приведенные на рис. 3 результаты показывают, что ФОС являются более эффективными пламегасителями, чем CF_3Br . Температурные зависимости МГК для CF_3Br и $(CF_3CH_2O)_3P$ представлены на рис. 4 и 5. Полученные для CF_3Br с помощью методов чашечной горелки результаты достаточно хорошо совпадают, тогда как для $(CF_3CH_2O)_3P$ имеются существенные расхождения — МГК, определенная методом чашечной горелки, ниже величины, определенной на экспериментальном стенде.

Эффективность комбинированных составов на основе $(CF_3CH_2O)_3P$ или органических солей калия с C_2F_5H была определена методом чашечной горелки. Выбор C_2F_5H в данном случае обусловлен тем, что он имеет более низкую МГК по сравнению с CO_2 , легко сжижается и, вероятно, в сжиженном виде хорошо смешивается с $(CF_3CH_2O)_3P$. Растворы солей или $(CF_3CH_2O)_3P$ вводились в поток воздуха с помощью форсунки. Затем в общий поток воздуха вводился плавно увеличивающийся поток C_2F_5H до момента гашения пламени. Определенные таким образом зависимости приведены на рис. 6 и 7.

Для исследованных смесей пламегасителей был рассчитан параметр F (индекс взаимодействия) по формуле, приведенной в работе [14]:

$$F = C^{fs} / C_0^{fs} + C^D / C_0^D,$$

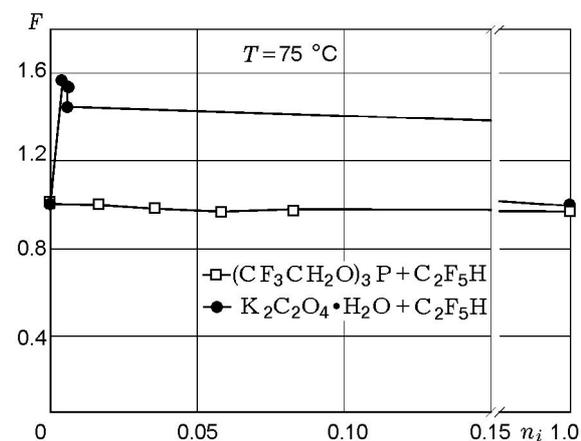


Рис. 8. Индекс взаимодействия в зависимости от мольной доли пламегасителя в смесях с C_2F_5H

где C_0^{fs} и C^{fs} — минимальные гасящие концентрации $(CF_3CH_2O)_3P$ или $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ без и с добавкой C_2F_5H ; C_0^D и C^D — минимальные гасящие концентрации C_2F_5H и смеси его с $(CF_3CH_2O)_3P$ или $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$. Полученные зависимости для смесей представлены на рис. 8, где n_i — мольная доля пламегасителя в смеси с C_2F_5H , $n_1 = (CF_3CH_2O)_3P / [(CF_3CH_2O)_3P + C_2F_5H]$, $n_2 = (K_2C_2O_4 \cdot H_2O) / (K_2C_2O_4 \cdot H_2O + C_2F_5H)$. Как было показано ранее [14], индекс взаимодействия отражает взаимное влияние компонентов на общую эффективность смеси. Согласно работе [14] при $F < 1$ наблюдается положительный синергетический эффект, т. е.

Таблица 6
Эффективность гашения пламени
с помощью ТТГС

Номер состава	Эффективность, г/м ³
1	317 ± 40
2	306 ± 40
3	263 ± 40
4	226 ± 40
5	Не определена
6	40 ± 24

более высокая эффективность смеси в сравнении с индивидуальными пламегасителями. При $F > 1$ компоненты смеси взаимно уменьшают эффективность друг друга (отрицательный синергетический эффект). Эксперименты показали, что эффективность смеси C_2F_5H с $(CF_3CH_2O)_3P$ эквивалентна сумме эффективностей индивидуальных компонентов, взятых пропорционально их содержанию в этой смеси, а состав с C_2F_5H и $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ даже менее эффективен, чем индивидуальные его компоненты. Можно предположить, что низкая эффективность таких смесей связана с дезактивацией в пламени активных соединений калия из-за взаимодействия с другими активными соединениями (например, HF, образующегося из C_2F_5H). В результате появляются малоактивные соединения (например, KF) с низкой эффективностью при гашении пламени. Попытка погасить пламя чашечной горелки составом из $(CF_3CH_2O)_3P$ и $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ не привела к успеху, что также подтверждает наши предположения о возможности дезактивации активных ингибиторов в пламени при совместном использовании соединений калия и фосфора (при этом вполне вероятно образование фосфатов калия, например, K_3PO_4).

Таким образом, смеси на основе фреонов с ФОС или с $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ малоперспективны ввиду их низкой эффективности по сравнению с индивидуальными пламегасителями.

Нами были предприняты попытки увеличить эффективность твердоотопливных газогенерирующих составов путем введения фосфорсодержащих соединений. Эффективность гашения пламени продуктами горения ТТГС была рассчитана исходя из скорости горения, плотности и сечения образцов ТТГС, а также объемного расхода потока воздуха, в который

вводились продукты сгорания. Результаты измерений представлены в табл. 6. Для тестирования методики определения эффективности ТТГС с помощью чашечной горелки использовался состав с точно измеренной эффективностью (состав № 6). Полученное значение удовлетворительно совпадает с опубликованными данными (40 г/м³) [13]. Таким образом, данный метод может эффективно применяться для оценки новых ТТГС. Преимуществом этого метода является то, что для таких испытаний требуется небольшое количество испытываемого состава (около 0.5 г на один эксперимент).

Полученные данные показывают, что добавление фосфорсодержащих соединений в ТТГС (составы № 1, 3) приводит к незначительному изменению эффективности по сравнению с составом без фосфора (состав № 2). Причиной низкой эффективности составов с добавкой фосфорсодержащих соединений может быть потеря активных фосфорсодержащих соединений на стенках корпуса горелки. Эффективность ТТГС на основе NaN_3 и $NH_4H_2PO_4$ (состав № 4) немного выше эффективности других составов, несмотря на то, что наблюдается значительное количество твердого остатка после сгорания образца. Состав на основе KNO_3 и $KClO_4$ (состав № 6) оказался в 5–7 раз эффективнее, чем составы с добавкой соединений фосфора. Для ТТГС на основе нитроцеллюлозы (состав № 5) определить эффективность не удалось, так как при их горении образуются горючие газы (по данным термодинамического расчета — H_2 и CO), которые образуют вторичное пламя вблизи чашечки с *n*-гептаном. Таким образом, введение соединений фосфора в ТТГС не приводит к существенному увеличению их эффективности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом чашечной горелки и с помощью экспериментального стенда с турбулентным очагом пламени при кратковременном впрыске пламегасителя в поток воздуха в виде паров и мелкодисперсного (< 1 мкм) аэрозоля (для $(CF_3CH_2O)_3P$) была определена их эффективность гашения пламени. Полученные результаты показали, что фторированные ФОС — $[(CF_3)_2CHO]_2P(O)C_2H_5$, $[(CF_3)_2CHO]_3P$, $(CF_3CH_2O)_2P(O)CF_3$, $(CF_3CH_2O)_3P$, $[(CF_3)_2CHO]_2P(O)CH_3$, $[(CF_3)_2CHO]_2P(O)CF_3$ — являются более эффективными пламегасителями, чем CF_3Br , и

имеют достаточную устойчивость по отношению к воздуху и парам воды. С точки зрения практического использования ФОС трудно ожидать синтеза высоколетучих фосфорсодержащих соединений с приемлемыми для пламегасителя физико-химическими свойствами. Поэтому для применения таких низколетучих ФОС в качестве пламегасителей необходимо использование аэрозольной технологии их доставки к очагу пожара. Альтернативным методом может являться применение смесей, в которых ФОС растворены во фторированных углеводородах, йодсодержащих соединениях, жидком CO_2 и т. д. Добавки фосфорсодержащих соединений в ТТГС не приводят к увеличению их эффективности. Наиболее перспективным направлением является разработка и испытание гибридных огнетушителей (с разделным заряданием пламегасителя и ТТГС) на основе ТТГС и активных фосфорсодержащих пламегасителей.

Авторы выражают благодарность И. Ю. Кудрявцеву, Е. И. Горюнову, Э. Е. Нифантьеву и Г. Г. Фурину за предоставленные для исследований фосфорорганические и фторорганические соединения, а также К. П. Куценогому, В. И. Макарову и Ю. Н. Самсонову за помощь в проведении исследований с применением аэрозольных методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Gann R. G.** Next generation fire suppression technology program: FY2003 progress // Proc. of the Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, 2003. NIST SP 984-1. CD version: <http://www.bfrl.nist.gov/866/HOTWC/HOTWC2003/pubs/R0301557.pdf>.
2. **Mather J. D., Tapscott R. E., Shreve J. M., Singh R. P.** Fluoroalkyl phosphorus compounds NGP element: 4D/14/1 // Ibid. CD version: <http://www.bfrl.nist.gov/866/HOTWC/HOTWC2003/pubs/R0301564.pdf>.
3. **Korobeinichev O. P., Shmakov A. G., Shvartsberg V. M., et al.** Study of effect of aerosol and vapor of organophosphorus fire suppressants on diffusion heptane and premixed C_3H_8 /air flames // Ibid. CD version: <http://www.bfrl.nist.gov/866/HOTWC/HOTWC2003/pubs/R0301562.pdf>.
4. **Shmakov A. G., Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., et al.** Inhibition of premixed and nonpremixed flames with phosphorus-containing compounds // Proc. Combust. Inst. 2004. V. 30, N 2. P. 2345–2352.
5. **Korobeinichev O. P., Shmakov A. G., Chernov A. A., et al.** Study of effectiveness of flame suppression by organophosphorus compounds in laboratory and scaled-up tests // Proc. of the Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, 2004. NIST SP 984-2. CD version: <http://www.bfrl.nist.gov/866/HOTWC/HOTWC2004/pubs/R0401176.pdf>.
6. **Riches J., Grant K., Knutsen L.** Laboratory testing of some phosphorus-containing compounds as flame suppressants // Proc. of the Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, 1999. NIST SP 984-2. CD version: <http://www.bfrl.nist.gov/866/HOTWC/HOTWC2003/pubs/R9902743.pdf>.
7. **Knutsen L., Morrey E., Riches J.** Comparison of agent extinguishment of hydrogen and hydrocarbon flames using FID // Proc. of the Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, 2001. NIST SP 984-2. CD version: <http://www.bfrl.nist.gov/866/HOTWC/HOTWC2003/pubs/R0200493.pdf>.
8. **Morrey E., Knutsen L.** Initial investigation of combined fire extinguishing efficiency of novel phosphorus containing compounds in potential delivery media // Proc. of the Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, 2003. NIST SP 984-2. CD version: <http://www.bfrl.nist.gov/866/HOTWC/HOTWC2003/pubs/R0301565.pdf>.
9. **Linteris G. T.** Suppression of cup-burner diffusion flames by super-effective chemical inhibitors and inert compounds // Proc. of the Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, 2001. NIST SP 984-2. CD version: <http://www.bfrl.nist.gov/866/HOTWC/HOTWC2003/pubs/R0200488.pdf>.
10. **Linteris G. T., Katta V. R., Takahashi F.** Experimental and numerical evaluation of metallic compounds for suppressing cup-burner flames // Combust. Flame. 2004. V. 138. P. 78–96.
11. **Жуков Б. П.** Порох, пиротехника и специальные твердые топлива в борьбе с пожарами // Эффективные системы пожаротушения на основе порохов и специальных твердых топлив. М.: ИнформТЭИ, 1991. С. 4–10.
12. **Grosshandler W., Hamins A., Mc Grattan K., Presser C.** Transient Application, Recirculating Pool Fire, Agent Effectiveness Screen. Final Report, NGP Project 3A/2/890, April 2001.
13. **Баратов А. Н.** Горение — пожар — взрыв — безопасность. М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2003.
14. **Lott J. L. et al.** Synergism between chemical and physical fire-suppressant agents // Fire Technol. 1996. V. 32, N 3. P. 260–271.

Поступила в редакцию 7/II 2006 г.