

УДК 614.841.12

С.Н. Копылов, зам. нач. отд., д-р техн. наук, ст. науч. сотр., Д.Б. Жиганов, науч. сотр., А.Н. Баратов гл. науч. сотр., д-р техн. наук, проф. (ФГУВНИИПО МЧС России), О.П. Коробейничев, зав. лаб., д-р физ.-мат наук, проф., А.Г. Шмаков, ст. науч. сотр., канд. хим. наук, В.М. Шварцберг, ст. науч. сотр., канд. хим. наук, С.А. Якимов, инж. (ИХГИГ СО РАН, г. Новосибирск)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОГНЕТУШАЩЕЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И СМЕСЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ

При помощи метода «чашечной горелки и метода «цилиндра» определена огнетушащая эффективность вновь синтезированных фосфорорганических соединений и их смесей с диоксидом углерода и фторзамещенными углеводородами. Определена зависимость огнетушащей эффективности от соотношения компонентов в смеси. Выявлены смеси, в которых наблюдается синергетический эффект. Рассмотрены перспективы практического применения исследованных огнетушащих веществ.

Ил. 7, табл. 2, библиогр.: 12 назв.

Введение

В обзорной работе [1] было показано, что перспективы использования фосфорорганических соединений (ФОС) как средства пожаротушения станут ясными при проведении дальнейших исследований, которые, в свою очередь, должны дать ответы на следующие вопросы: обладают ли какие-либо из выбранных веществ близким к нулю значением потенциала истощения озонового слоя и коротким временем жизни в атмосфере; имеют ли какие-либо из выбранных веществ приемлемый уровень токсичности (что представляется достаточно проблематичным [2]). Кроме того, должен быть решен вопрос о газеносителе для фосфорорганических соединений, так как из-за высокой точки кипения этих соединений (см. табл. 9 [1]), а также большой реакционной способности ряда ФОС [3] они не могут применяться как самостоятельный агент. Согласно [4], фосфорсодержащие продукты хорошо растворяются в CO_2 и хладоне 134a ($\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$); эти продукты могут быть использованы как носитель.

Выбор ФОС для использования в качестве огнетушащего вещества затруднен также в связи с тем, что, несмотря на большое число опубликованных результатов исследований различных ФОС как ингибиторов горения [2]–[10], объем сведений об их минимальных огнетушащих концентрациях невелик [5], [6], [10]. Данных о свойствах огнетушащих смесей на основе ФОС в литературе обнаружить не удалось.

Оценить огнетушащую эффективность вновь синтезированных ФОС, а также смесей, содержащих фосфорорганическое соединение, CO_2 или фторзамещенный углеводород, - цель настоящей работы.

Экспериментальное оборудование и методика проведения эксперимента

Огнетушащая эффективность фосфорорганических соединений и их смесей с CO_2 и пентафторэтаном ($\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$) исследовалась при помощи установки для определения огнетушащей концентрации труднолетучих огнетушащих веществ методом «чашечной горелки» (рис. 1). Эксперимент проводился в соответствии с методикой, подробно изложенной в [7]. Огнетушащее вещество к горелке подавалось через распылитель и нагреватель. Температура смеси воздуха и ФОС, поступающей к горелке, составляла 75 °С. В качестве горючего вещества использовали п-гептан.

Свойства огнетушащих смесей ФОС с фторзамещенным углеводородом (CF_3H , $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$) или диоксидом углерода при тушении пламени п-гептана исследовались также на установке методом «цилиндра» (рис. 2). Основным элементом установки является горизонтально расположенный цилиндрический реакционный сосуд вместимостью 53 дм³ (диаметр 0,38 м), изготовленный из стали. Смеси воздуха с огнетушащим веществом требуемого состава приготавливались по парциальным давлениям в предварительно вакуумированном до давления 1-2 мм рт. ст. реакционном сосуде. Жидкое ФОС вводилось в реакционный сосуд через гермоввод посредством шприца. Дозирование ФОС осуществлялось по массе жидкого вещества, введенного в реакционный сосуд.

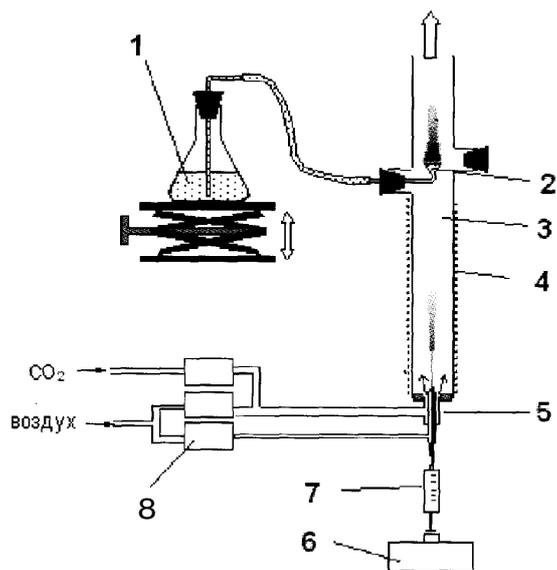


Рис. 7. Экспериментальная установка для определения огнетушащей концентрации смесей методом «чашечной горелки»:

- 1 - сосуд с п-гептаном; 2 - чашечная горелка; 3 - труба;
4 - нагреватель; 5 - распылитель; 6 - привод шприца;
7 - шприц; 8 - расходомер

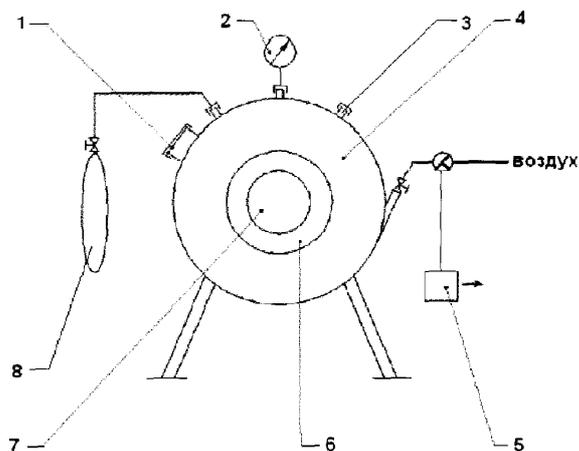


Рис. 2. Экспериментальная установка для определения огнетушащей концентрации смесей методом «цилиндра»:

- 1 - ввод горелки; 2 - вакуумметр; 3 - гермоввод;
4 - реакционный сосуд; 5 - вакуумный насос;
6 - вентиляционное отверстие; 7 - смотровое окно;
8 - баллон с CO_2 или фторзамещенным углеводородом

В экспериментах использовалась стальная чашечная горелка, имеющая высоту 23 и диаметр 40 мм. После зажигания гептана горелку вводили в реакционный сосуд, наполненный смесью воздуха и огнетушащего вещества. Момент тушения регистрировали визуально через смотровое окно; минимальная огнетушащая концентрация огнетушащего вещества принималась соответствующей времени тушения 10 с.

Обсуждение результатов экспериментов

Результаты экспериментов, полученные методом «чашечной горелки». В данной работе была определена огнетушащая концентрация ряда фосфорорганических соединений, химические формулы и температура кипения которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Огнетушащая концентрация новых ФОС при 75 °С

Химическая формула	Огнетушащая концентрация		$T_{кип}$, °С
	% об.	г/м ³	
$(CH_3O)_3P$	Отсутствует*	Отсутствует	111
$(CF_3CH_2O)_3P$	2,6±0,2	381	131
$[(CF_3)_2CHO]_2P(O)CH_3$	3,0±0,2	530	180
$[(CF_3)_2CHO]_2P(O)CF_3$	2,0±0,2	366	135

* Горючее вещество.

Наиболее эффективным из исследованных веществ оказалось $[(CF_3)_2CHO]_2P(O)CF_3$. Огнетушащая концентрация этого вещества, а также $(CF_3CH_2O)_3P$ и $[(CF_3)_2CHO]_2P(O)CH_3$, оказалась существенно (в 1,8–2,3 раза) ниже, чем эта концентрация CF_3Br . При проведении эксперимента с $(CH_3O)_3P$ в верхней части трубы наблюдалось вторичное пламя, обусловленное горением паров фосфорорганического вещества в потоке нагретого воздуха.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости огнетушащей концентрации диоксида углерода и пентафторэтана от концентрации добавки фосфорорганического вещества. Из представленных данных видно, что характер полученных зависимостей различен: если зависимость огнетушащей концентрации CO_2 от добавки ФОС нелинейна, что свидетельствует о наличии синергетического эффекта компонентов огнетушащей смеси, то для смеси C_2F_5H и ФОС такой эффект отсутствует (зависимость огнетушащей концентрации пентафторэтана от концентрации добавки ФОС имеет линейный характер).

На основании полученных данных был рассчитан индекс взаимодействия компонентов огнетушащей смеси P по формуле

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

где C_0^{fs} и C^{fs} - минимальные огнетушащие концентрации ФОС соответственно в отсутствие CO_2 (или C_2F_5H) и в смесях; C_0^D и C^D - минимальные огнетушащие концентрации CO_2 (или C_2F_5H) соответственно в отсутствие ФОС и в смесях с ФОС.

Результаты расчета представлены на рис. 5.

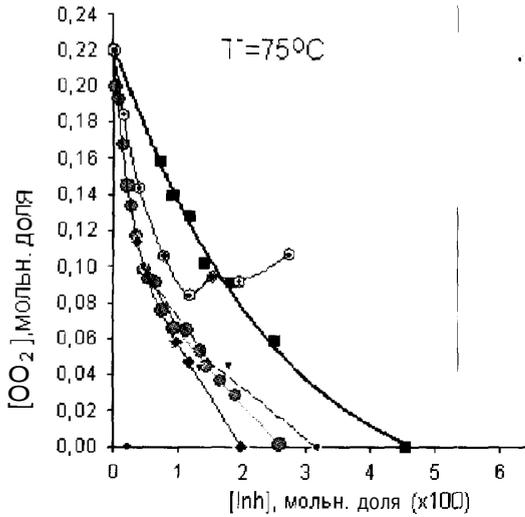


Рис. 3. Зависимость огнетушащей концентрации CO_2 от концентрации добавки ФОС:

- CF_3Br
- $(CF_3CH_2O)_3P$
- ▼ $[(CF_3)_2CHO]_2P(O)CH_3$
- ◆— $[(CF_3)_2CHO]_2P(O)CF_3$
- $(CH_3O)P(O)CH_2(CF_3)$

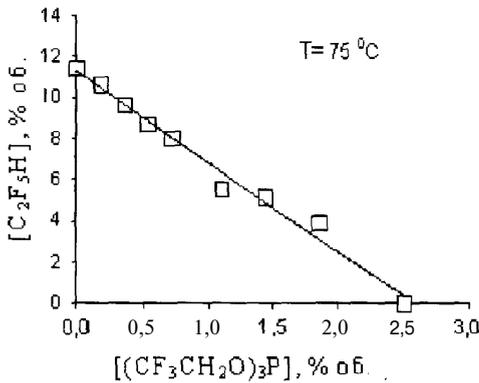


Рис. 4. Зависимость огнетушащей концентрации C_2F_5H от концентрации добавки ФОС

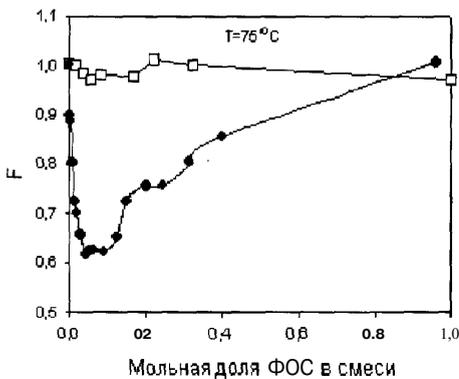


Рис. 5. Индекс взаимодействия для смесей $(CF_3CH_2O)_3P$ с CO_2 или C_2F_5H :

- $(CF_3CH_2O)_3P + C_2F_5H$
- $(CF_3CH_2O)_3P + CO_2$

Минимум на кривой зависимости индекса F от концентрации ФОС в смеси соответствует оптимальному составу смеси с точки зрения синергетического воздействия компонентов смеси друг на друга. В частности, минимуму представленной на рис. 5 зависимости индекса взаимодействия компонентов огнетушащей смеси CO_2 и $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ соответствует смесь, имеющая состав: 0,6 % об. ФОС - 8 % об. CO_2 .

Наличие синергетического эффекта в случае смесей ФОС с CO_2 и его отсутствие для смесей ФОС с фторированным углеводородом может быть объяснено следующим образом. Как отмечалось в работе [7], влияние ФОС на процессы горения является следствием конкуренции двух процессов: (1) ингибирования пламени и снижения температуры пламени вследствие взаимодействия ФОС и продуктов его превращения с активными центрами пламени и увеличения теплоемкости продуктов горения и (2) увеличения температуры пламени вследствие дополнительного тепловыделения при превращении ФОС в пламени. Введение в смесь с ФОС диоксида углерода смещает баланс между процессами (1) и (2) в сторону процесса (1), так как CO_2 за счет собственной теплоемкости снижает температуру пламени, одновременно подавляя окисление ФОС в пламени, действуя как разбавитель. При наличии в смеси с ФОС фторзамещенного углеводорода такой эффект не наблюдается, так как, согласно [11], [12], для фторзамещенных углеводородов, как и для ФОС, их воздействие на пламя определяется конкуренцией процессов (1) и (2) (в работе [11] процесс (2) для фторзамещенных углеводородов назван индуцированным окислением). Для $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ эффект индуцированного окисления ухудшает свойства пентафторэтана как средства подавления процесса горения при концентрации вещества в смеси с воздухом более 4 % об. [11]. Соответственно для смеси $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ с $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$, пока концентрация пентафторэтана превышает 4 % об. в смеси с воздухом и ФОС (концентрация ФОС в таких смесях менее 1,5 % об.), тепловыделение за счет окисления фторсодержащего алкана не способствует смещению у ФОС баланса между процессами (1) и (2) в сторону процесса (1). И наоборот, когда тепловыделение при индуцированном окислении $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ становится незначительным при его содержании в смеси с воздухом и ФОС менее 4 % об., заметную роль начинает играть тепловыделение при превращении самого ФОС (концентрация ФОС в смесях с воздухом и $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ превышает 1,5 % об.).

Необходимо отметить также, что действие компонентов огнетушащей смеси пентафторэтана и ФОС по отношению к горению *n*-гептана аддитивно. Исходя из возможности деактивации образующихся при превращении ФОС активных промежуточных веществ (оксидов фосфора) при их взаимодействии с продуктами превращения фторзамещенного углеводорода (НР), можно было ожидать проявления «антисинергетического» эффекта смеси этих веществ. Однако это предположение не подтверждается экспериментально.

Результаты экспериментов, полученные методом «цилиндра». Выбранные на основе расчета индекса взаимодействия оптимальные смеси были исследованы методом «цилиндра». Результаты экспериментов представлены на рис. 6 и в табл. 2. Получено, что огнетушащая эффективность смеси $\text{CO}_2 + (\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ изменяется в диапазоне от 210 до 280 г/м³, т. е. требуется в 1,3–1,7 раза меньше смеси, чем CO_2 без добавок. Замена фторированного ФОС $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ не содержащим фтор $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ приводит к снижению эффективности смеси. Последнее обстоятельство связано с горючестью $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ [7].

В экспериментах было продемонстрировано хорошее согласие результатов, полученных методами «чашечной горелки» и «цилиндра», если принимать во внимание различие температур в экспериментах (рис. 7). При добавлении $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ в CF_3H эффективность смеси по объему увеличилась на 14 %; при этом требуемая для тушения масса огнетушащего вещества на 8 % больше, чем в случае использования трифторметана без добавки ФОС. Таким образом, применение ФОС как добавки к фторзамещенному углеводороду при создании огнетушащих смесей на его основе оказывается неэффективным.

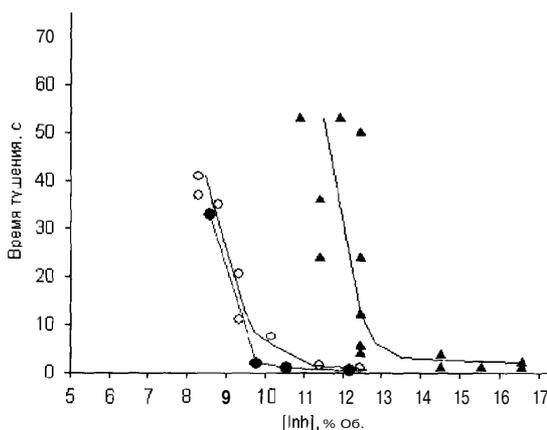
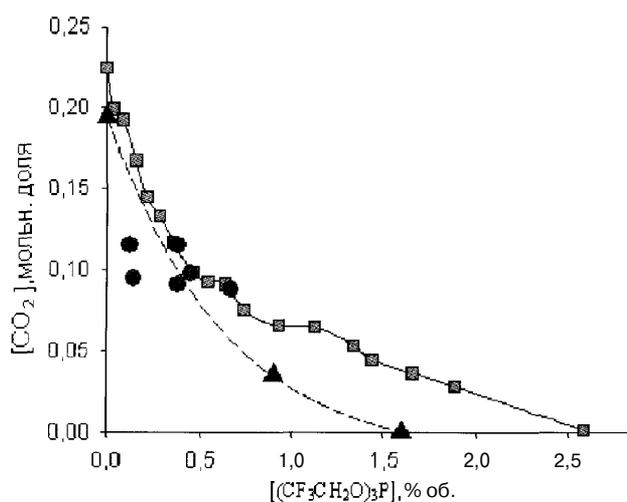


Рис. 6. Типичные зависимости времени тушения от концентрации смеси CO_2 и ФОС:

- ▲— $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P} + \text{CO}_2$, 4%+96%
- $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P} + \text{CO}_2$, 4%+96%
- $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P} + \text{CO}_2$, 7%+93%

Значения огнетушащей концентрации смесей ФОС с CO_2 и фторзамещенными углеводородами, определенные методом «цилиндра»

Состав смеси, % об.	Огнетушащая концентрация	
	% об.	г/м ³
CO_2 - 96; $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ - 4	9,6	236
CO_2 - 96; $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ - 4	12,5	263
CO_2 - 96,8; $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ - 3,2	11,9	281
CO_2 - 96; $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ - 4	10,3	258
CO_2 - 93; $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ - 7	9,5	270
CO_2 - 99; $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ - 1	11,6	244
CO_2 - 98; $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ - 2	9,6	210
CF_3H - 100	12,8	400
CF_3H - 94; $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ - 6	11,2	433
CO_2 - 100	18	360

Рис. 7. Сравнение данных по огнетушащим концентрациям смесей CO_2 с $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$, полученных методом «чашечной горелки» и методом «цилиндра»:

- - метод «чашечной горелки», $T = 75^\circ\text{C}$
- А - метод «чашечной горелки», $T = 25^\circ\text{C}$
- - метод «цилиндра», $T = 25^\circ\text{C}$

Выводы

Определены значения огнетушащей концентрации ряда ФОС и их смесей с CO_2 и фторзамещенными углеводородами по отношению к горению п-гептана. Показано, что смеси ФОС и CO_2 обнаруживают синергетический эффект при применении в качестве огнетушащих; указанный эффект отсутствует для смесей ФОС с фторзамещенными углеводородами. Рассмотрены возможные причины таких различий. На основании расчета индекса взаимодействия между компонентами смеси определены огнетушащие смеси с наиболее сильным синергетическим эффектом. Из полученных данных следует, что смеси CO_2 и ФОС являются перспективным огнетушащим веществом.

Данная работа выполнена при поддержке гранта ИНТАС № 03-51-4724.

Библиографические ссылки

1. Копылов С.Н., Кольцов С.А. Огнетушащие вещества с коротким временем жизни в атмосфере как замена фторзамещенных алканов в пожаротушении // Пожарная безопасность. - 2005. - № 3. - С. 22-29.
2. Next Generation Fire Suppression Technology Прогнат. PY2002 Annual Report. - Gaithersburgh: NIST, 2002. - 53 p.
3. Gann R.G. Next Generation Fire Suppression Technology Прогнат: PY2003 Progress // Papers from 1991-2003 Halon Options Technical Working Conferences (HOTWC), CD-ROM, NIST 3P 984-1. - National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, (2003). - 10 p.

4. Monev E.L., Knutsen L. Initial Investigation of Combined Fire Extinguishing Efficiency of Novel Phosphorus Containing Compounds in Potential Delivery Media // Papers from 1991–2003 Halon Options Technical Working Conferences (HOTWC), CD-ROM, NIST 3P 984-1. - National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, (2003). – 10 p.

5. Tapscott R.E., Shreeve J.M., Mather J.D. Fluoroalkyl Phosphorus Pre Extinguishing Agents // Papers from 1991–2002 Halon Options Technical Working Conferences (HOTWC), CD-ROM, NIST SP 984. - National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, (2002). – 3 p.

6. Fluoroalkyl Phosphorus Compounds NGP Element: 4D/14/1 / J.D. Mather, R.E. Tapscott, J.M. Shreeve, R.P. Singh // Papers from 1991–2003 Halon Options Technical Working Conferences (HOTWC), CD-ROM, NIST 3P 984-1. - National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2003). - 13 p.

7. Study of Effect of Aerosol and Vapor of Organophosphorus Fire Suppressants on Diffusion Heptane and Premixed C₃H₈/Air Flames / O.P. Korobeinichev, A.G. Shmakov, V.M. Shvartsberg et al. // Papers from 1991–2003 Halon Options Technical Working Conferences (HOTWC), CD-ROM, NIST 3P 984-1. - National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, (2003). – 11 p.

8. Study of Effectiveness of Flame Suppression by Organophosphorus Compounds in Laboratory and Scaled-Up Tests / O.P. Korobeinichev, A.G. Shmakov, A.A. Chernov et al. // Papers from 1991–2004 Halon Options Technical Working Conferences (HOTWC), CD-ROM, NIST SP 984-2. - National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, (2004). – 13 p.

9. Linteris G.T. Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, NM (2001). - P. 187–197.

10. Study of Fire Suppression Effectiveness of Organophosphorus Compounds and Compositions on Their Base / O.P. Korobeinichev, A.G. Shmakov, V.M. Shvartsberg, S.A. Yakimov // Papers from 1991–2005 Halon Options Technical Working Conferences (HOTWC), CD-ROM, NIST SP 984-3. - National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, (2005). – 7 p.

11. Копылов С.Н. Новые классы эффективных гомогенных ингибиторов газофазного горения и развитие научных основ их использования: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. - М.: ФГУ ВНИИПО, 2001. - 38 с.

12. Копылов С.Н., Кольцов С.А. Механизм деструкции фторированных углеводородов в пламени // Пожарная безопасность. - 2005. - № 2. - С. 56–62.

Материал поступил в редакцию 13.10.2005 г.

S.N. Kopylov, D.B. Zhiganov, A.N. Baratov, O.P. Korobeinichev, A.G. Shmakov, V.M. Shvartsberg, S.A. Yakimov

Experimental Research Into Fire Extinguishing Efficiency of Organophosphorous Compounds And Mixtures on Their Basis

Fire extinguishing efficiency of newly synthesized organophosphorous compounds and their mixtures with carbon dioxide and fluorinated hydrocarbons has been determined with the help of «cylinder» method and «cylinder» method. The dependence of fire extinguishing efficiency on the ratio of the components of the mixture has been defined. Mixtures with synergetic effect have been revealed. The future trends of practical use of fire extinguishing agents under consideration are discussed.