

# ПРИМЕНЕНИЕ БУФЕРНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ТУШЕНИЯ ТОРФЯНИКОВ

**А.С. Лыткин, кандидат технических наук.**

**Северный (Арктический) федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова.**

**Е.Б. Алексеик, кандидат технических наук, профессор;**

**А.Е. Савенкова.**

**Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Рассмотрена возможность использования модифицированных растворов воды для целей эффективного тушения торфяников. Целью работы являлось исследование и установление влияния различных консистенций растворов карбоната кальция и тетрабората натрия на коррекцию и стабилизацию рН поверхностного водного раствора огнетушащего вещества, а также перевод молекул карбоната кальция на гидрокарбонатный маршрут (в сторону образования гидрокарбоната кальция). На основании результатов исследований установлены основные параметры процесса получения эффективных и доступных составов огнетушащих веществ.

*Ключевые слова:* торф, пожар, огнетушащее вещество, диссоциация угольной кислоты, буферный раствор, тушение

## USE OF BUFFER SYSTEMS FOR EXTINGUISHING OF PEATLAND

A.S. Lytkin. Northern (Arctic) federal university named after M.V. Lomonosov.

E.B. Alekseik; A.E. Savenkova.

Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

The article is devoted to the pressing question of research the possibility of using the modified solution water for extinguishing peatland. Modification of water as the main extinguishing agent was conducted by a chemical method. A result of research obtained new formulations available fire extinguishing substances allowing effectively to conduct the fighting on extinguishing peat fires.

*Keywords:* peat, fire, extinguishing agent, dissociation of carbonic acid, buffer solution, extinguish

В общем комплексе мероприятий, стоящих перед Российской Федерацией в ближайшем будущем, значительное место отводится вопросам пожарной безопасности лесоторфяных фондов. И это не случайно, так как торфяные пожары представляют серьёзную угрозу как для государственного и частного хозяйства, так и для здоровья и благополучия населения страны. Особенно опасны крупные торфяные пожары, распространяющиеся на тысячи гектар, уничтожающие в себе всю флору и фауну, а иногда подходящие непосредственно к жилью человека. В этом случае населённый пункт (город) неминуемо окажется в опасном для здоровья человека задымлении [1].

В июне и июле 2012 г. в России на значительной территории Сибирского и Дальневосточного федеральных округов возникла сложная пожарная обстановка, вызванная аномальной жарой, отсутствием осадков и сухими грозами. В результате значительно пострадали леса в Красноярском крае, Томской области, Ханты-Мансийском

и Ямало-Ненецком автономных округах. По состоянию на конец июля, в Сибири пожарами было охвачено свыше 23 тыс. га.

Весна 2013 и 2014 гг. удивила непривычно устойчивой и жаркой погодой на территории Центрального и Северо-западного регионов Российской Федерации. В летний сезон 2013 г. лесоторфяные пожары были зарегистрированы преимущественно на южной территории Архангельской и Вологодской областей, богатыми торфяными залежами. Всё это даёт основание для проведения работ по профилактике возникновения загораний и пожаров в лесах нашей Родины, а также для разработки мер, направленных на ликвидацию возникающих очагов горения эффективными и доступными огнетушащими веществами.

Рассматривая динамику роста пораженных площадей лесов и торфяных залежей, можно увидеть, что применяемые повсеместно огнетушащие средства недостаточно эффективны. Обеспечение необходимого количества воды для целей пожаротушения в условиях избыточно осушенной территории превратилось в проблему. Поэтому в настоящей работе рассмотрены способы использования водной буферной системы на основе общедоступного в промышленных масштабах карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) и тетрабората натрия ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ). Цель исследования – повышение огнетушащей способности воды и изменение её необходимого количества при ликвидации торфяных пожаров, а также придания воде ( $\text{H}_2\text{O}$ ) свойств, уменьшающих энергозатраты при доставке раствора к очагу торфяного пожара.

Следует отметить, что при определенных условиях торф склонен к саморазогреванию, тлению и самовозгоранию. Так, склонность к самовозгоранию торфа зависит от соотношения органического вещества (углеводородов) и органно-минеральных или минеральных компонентов. На торфяных полях встречаются вкрапления железосодержащих минералов – гидраты окисей (болотные железные руды), фосфаты, карбонаты. Исследованиями установлено, что минералы железа, попадая в штабели торфа, склонного к саморазогреванию, разрушаются при хранении на начальных стадиях за счет активной жизнедеятельности микрофлоры, а на стадии интенсивного разогревания – в результате химического воздействия органических кислот [2]. Отмечается, что чаще всего происходит самовозгорание торфа [3, 4].

При сильном, ураганном ветре, который иногда на пожарах достигает 18–20 м/с, мельчайшие раскаленные частицы фрезерного торфа разносятся на значительные расстояния и способствуют возникновению новых очагов загораний. При развившемся пожаре и сильном ветре валовые, магистральные, нагорные и другие каналы и канавы, а также узкоколейные железнодорожные пути, зоны их отвода и дороги не являются существенным препятствием для распространения огня [5]. Также отмечается, что в торфе содержатся битумы, которые в процессе горения обугливаются, и происходит их возгонка и сосредоточение у горячей поверхности. При охлаждении поверхности торфа водой битумы «цементируют» частицы угля, и вследствие этого создается водонепроницаемая корка, под которой происходит тление. Это затрудняет подачу воды и огнетушащих средств к очагу горения при тушении пожара. В связи с указанным, ликвидировать загорание торфа необходимо на ранних стадиях его развития.

### **Методики перевода $\text{CaCO}_3$ на гидрокарбонатный маршрут в буферной системе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (рН=9,18)**

Основной механизм огнетушащего действия химических веществ на торфяном горючем материале наиболее полно объясняется явлением каталитической дегидратации гумуса, то есть разложением материала до углерода и воды при более «мягких» температурных условиях по сравнению с пламенным или гетерогенным горением. При этом неорганические соли выступают как катализаторы, увеличивающие скорость реакции. Пламенная фаза горения незащищенного материала служит лишь источником теплового поля, ускоряющего этот процесс [2, 4]. Когда к торфяным горючим материалам,

обработанным химическими веществами-катализаторами, подходит кромка огня, последний наталкивается на полосу сгоревшего (обугливающегося) горючего материала, который не может воспламениться и пламенное горение прекращается. Пожар, как бы, тушит сам себя, вызывая своим тепловым полем обугливание горючего материала. Благодаря катализатору, температура обугливания значительно ниже температуры воспламенения газообразных веществ, выделяющихся при нагревании мохово-лишайникового яруса и подстилки.

Однако не следует забывать о самом простом и доступном огнетушащем веществе, которым является вода. Вода обладает двумя существенными недостатками: низкой температурой замерзания, что чрезвычайно затрудняет её применение, и высоким значением поверхностного натяжения ( $G_b=72,75$  эрг/см<sup>2</sup>) при относительно малой вязкости. Эти качества воды приводят к тому, что она обладает сравнительно низкой смачивающей способностью и большой текучестью и таким образом быстро стекает с поверхности местных возвышений. При высокой плотности воды горящий торф, обладающий меньшей плотностью, всплывает и, не смачиваясь водой, может продолжать гореть. В этом случае значительный эффект дают растворы поверхностно-активных веществ, добавляемых к воде. Они снижают внутримолекулярные силы сцепления воды и увеличивают её смачивающую способность [5].

Основной идеей разработки буферных систем послужили теоретические и экспериментальные разработки методов повышения огнетушащей способности растворов, базирующиеся на введении в их рецептуру модифицирующих добавок, способных к коррекции и стабилизации рН поверхностного водного раствора огнетушащего вещества. Перспективным путем увеличения защитной мощности химических огнегасящих веществ является их химическое изменение, одним из направлений которого может считаться разработка рецептур растворов основных солей с переводом их в кислые соли, в буферных растворах. Создание буферных растворов на основе буры (тетрабората натрия) с рН=9,18 (содержание  $\text{HCO}_3^-$  – анионов при таком рН будет максимально) и растворение в нём карбоната кальция (обычный мел). Выбор именно этого компонента не случаен. Тетраборат натрия содержит бор, который является ингибитором горения [6]. Принцип действия такого буферного раствора на очаг горения будет рассмотрен ниже.

Таким образом, переведём молекулы карбоната кальция на гидрокарбонатный маршрут, то есть в сторону образования гидрокарбоната кальция, который гораздо более растворим в воде, чем карбонат кальция. При этом при действии такого раствора на очаг горения будут происходить сразу несколько необходимых для эффективного тушения реакций.

Так,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  будет разлагаться под действием температуры на воду и углекислый газ и на карбонат кальция, по уравнению:



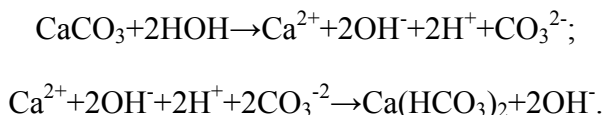
В свою очередь  $\text{CaCO}_3$  при достижении определённой температуры в очаге торфяного пожара тоже будет разлагаться по уравнению:



Образовавшийся оксид кальция ( $\text{CaO}$ ) будет покрывать поверхность торфяного слоя, преграждая доступ кислорода к нему.

Наряду с этим в растворе гидрокарбонат кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  будет частично диссоциировать в воде на гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и угольную кислоту  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , которая тут же будет разлагаться на воду  $\text{H}_2\text{O}$  и углекислый газ  $\text{CO}_2$  (является ингибитором горения), а  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  под действием температуры так же разлагался бы на  $\text{CaO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  затрачивая на это энергию и охлаждая тем самым зону горения и препятствуя дальнейшему распространению пожара.

Частичная диссоциация карбоната кальция будет проходить по уравнениям:



Следует отметить, что все происходящие реакции – эндогенные и при тушении пожара происходит значительная отдача энергии (охлаждение зоны горения).

Для того чтобы создать буферный раствор с необходимым уровнем pH, необходимо определиться, при каком значении максимальное количество  $\text{CaCO}_3$  переходит в  $\text{CaHCO}_3$ .

При изменении pH в растворе слабой двухосновной кислоты равновесия диссоциации кислоты смещаются в ту или иную сторону, при этом изменяются концентрации недиссоциированных молекул  $\text{H}_2\text{An}$  и анионов  $\text{HAn}^-$  и  $\text{An}^{2-}$ .

Если известен pH раствора и концентрация ионов водорода  $[\text{H}^+]$ , то оказывается удобным рассчитать доли форм диссоциации двухосновной кислоты:

$$a_0 = [\text{H}_2\text{An}] / C_{\text{H}_2\text{An}}; \quad a_1 = [\text{HAn}^-] / C_{\text{HAn}^-}; \quad a_2 = [\text{An}^{2-}] / C_{\text{An}^{2-}}. \quad (2)$$

Подставив значения  $K_1$  и  $K_{\text{общ}}$  в уравнение материального баланса, получим:

$$C_{\text{H}_2\text{An}} = ([\text{H}^+]^2 / K_1 * K_2 + [\text{H}^+] / K_2 + 1) * [\text{An}^{2-}] \quad (3)$$

и отсюда найдем:

$$a_2 = K_1 * K_2 / ([\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] * K_1 + K_1 * K_2). \quad (4)$$

Аналогично найдем:

$$a_1 = [\text{H}^+] * K_1 / ([\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] * K_1 + K_1 * K_2); \quad (5)$$

$$a_0 = [\text{H}^+]^2 / ([\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] * K_1 + K_1 * K_2); \quad (6)$$

$$a = a_0 + a_1 + a_2. \quad (7)$$

Уравнения (2–7) позволяют рассчитать долю той или иной формы диссоциации двухосновной кислоты при любой концентрации ионов водорода в растворе. Зная эти доли и  $C_{\text{H}_2\text{An}}$ , легко рассчитать и соответствующие концентрации.

Отметим, что в сильноокислых растворах, когда  $[\text{H}^+] > K_1$ ,  $a_0 = 1$ . Это видно из уравнения для расчета  $a_0$ . При повышении pH доля уменьшается и увеличивается доля  $a_1$ .

Это условие следует из уравнений для расчета  $a_0$  и  $a_1$ . При дальнейшем повышении pH  $a_0$  продолжает уменьшаться, а  $a_1$  – увеличиваться и достигает максимума при  $\text{pH} = 1/2(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$ .

При дальнейшем росте pH доля  $a_1$  начинает уменьшаться, а доля  $a_2$  – увеличиваться. При  $\text{pH} = \text{p}K_2$  наступает равенство:  $a_1 = a_2$ . Это следует из уравнений для расчета  $a_1$  и  $a_2$ . При дальнейшем увеличении pH доля  $a_1$  продолжает уменьшаться, а доля  $a_2$  – повышаться. Таким образом, зная pH в растворе, содержащем двухосновную кислоту, можно определить, какая из форм кислоты преобладает в растворе: недиссоциированная кислота, диссоциированная по I ступени или диссоциированная полностью. Также можно узнать, при каких значениях pH в растворе находятся две формы кислоты в сравнимых концентрациях. Так, при pH от 1 до 5 в растворе преимущественно находится недиссоциированная  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , при pH от 7 до 9 –  $\text{HCO}_3^-$ , при pH от 11 до 13 –  $\text{CO}_3^{2-}$  [6].

Для приготовления буферной системы с требуемым  $\text{pH} = 9,18$ , в качестве

огнетушащего вещества, потребуется приготовить 0,005 М раствор  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Согласно этим данным чтобы создать  $\text{pH}=9,18$  необходимо в 1 л воды растворить 10,1 г «бурь», так как  $M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)=202$  г/моль, следовательно,  $1\text{M}=202$  г/моль;  $0,05\text{M}=10,1$  г.

Согласно таблице растворимости [6], при  $20^\circ\text{C}$  растворимость  $\text{CaCO}_3=6,3\cdot 10^{-3}$  г. Но, так как при смещении  $\text{pH}$   $\text{CaCO}_3$  переходит на гидрокарбонатный маршрут  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , а его растворимость на несколько порядков больше и равна 0,1606 г в 100 г воды, то это позволяет создать раствор, в котором в 1 л воды будет растворено 10,1 г бурь и 1,6 г гидрокарбоната кальция.

Рассматривая в качестве модельного объекта водные растворы  $\text{CaCO}_3$  и представляя результаты расчета мольных долей анионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  при заданных значениях  $\text{pH}$  в виде таблицы, можно констатировать, что мольная доля  $\text{HCO}_3^-$  максимальна в интервале  $\text{pH}=7-10$ , а  $\text{CO}_3^{2-}$  при  $\text{pH}$  более 12. По результатам вычислений мольных долей анионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  при заданных значениях  $\text{pH}$  на представленном ниже рисунке построен график.

Таблица. Мольные доли карбонат и гидрокарбонат анионов при различных значениях  $\text{pH}$

Анион	Мольная доля при $\text{pH}$													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$\text{CO}_3^{2-}$	$10^{-15}$	$10^{-13}$	$10^{-11}$	$10^{-9}$	$10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$1,5\cdot 10^{-2}$	0,13	0,60	0,94	0,99	0,99
$\text{HCO}_3^-$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$1,4\cdot 10^{-3}$	0,12	0,59	0,93	0,99	0,98	0,87	0,40	$6,1\cdot 10^{-2}$	$6\cdot 10^{-3}$	$10^{-4}$

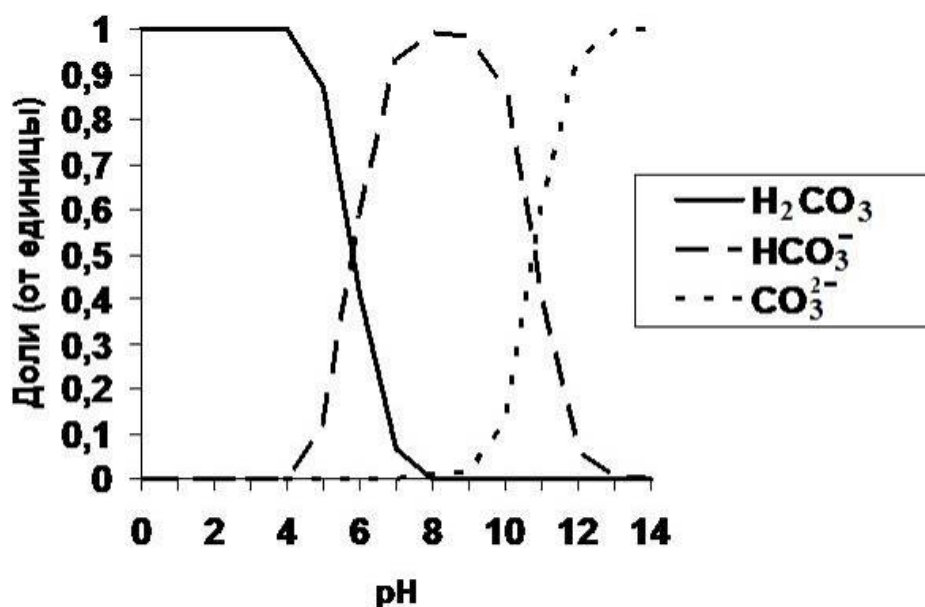


Рис. Зависимость мольных долей анионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  при заданных значениях  $\text{pH}$

Создание требуемого значения  $\text{pH}$  (4–7) направляет процесс в сторону образования, более растворимого в воде гидрокарбоната кальция [7] и значительно улучшает кинетические и динамические характеристики огнетушащего вещества. Растворимость

гидрокарбоната кальция составляет 16,6 г/100 г воды (20 °С) по сравнению с  $6,5 \cdot 10^{-3}$  для карбоната [6]. Вследствие этого для приготовления огнетушащего раствора за основу был взят 0,05 М раствор тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  с  $\text{pH}=9,18$ . В этой системе растворяем карбонат кальция. Так как произведение растворимости карбоната кальция очень низкое, а растворимость гидрокарбоната на несколько порядков выше этого значения, то это даёт основания полагать, что при растворении в растворе с  $\text{pH}$  равным от 7 до 10 (видно из графика) равновесие будет смещаться в сторону гидрокарбонатного маршрута.

### Результаты исследования и их обсуждение

Из приведенных выше обоснований видно, что для получения максимально насыщенного раствора  $\text{CaHCO}_3$  необходимо создать уровень кислотности раствора от 6,5 до 10,3. При соблюдении этих условий будет достигаться максимальный огнетушащий эффект, так как энергия, выделяемая очагом пожара, будет расходоваться на разложение большего количества  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Таким образом, огнетушащий эффект достигается методом охлаждения (выделяемой в результате нагрева очагом пожара буферного раствора водой), разбавления (выделяемым в результате нагрева очагом пожара буферного раствора углекислым газом), а также химическим торможением реакции горения, так как большое количество энергии расходуется на разрушение межмолекулярных связей  $\text{CaHCO}_3$  [6, 7].

Модифицирующие добавки могут быть введены в рецептуру известкового раствора в количествах одно- и двукратно эквивалентных содержанию гидроксидных ионов, обеспечивая тем самым понижение и коррекцию величины  $\text{pH}$  вследствие гидролиза соли или образования буферного раствора.

Рассматривая принцип действия такого буферного раствора на очаг горения торфяного пожара, получаем следующие результаты. Данный раствор, попадая в очаг горения, ингибирует процесс горения сразу по нескольким направлениям:

- вода, имеющая щелочную среду, более активно проникает в глубинные слои торфяного массива, охлаждая зону горения, при этом выделяется большое количество водяного пара (из 1 л воды образуется 1670 л водяного пара) и разбавляет зону горения;
- ингибитором горения выступает бор, который образуется при разложении тетрабората натрия;
- под воздействием температуры происходит разложение гидрокарбоната кальция на оксид кальция и углекислый газ (уравнение 1).

Ориентируя заинтересованного читателя на возможность применения буферного раствора при тушении торфяных пожаров, следует отметить, что огнетушащий химический состав представляет собой раствор от белого до бежевого цвета и содержит буру и растворенный мел (карбонат кальция) и воду. Эффективный процесс тушения торфа в очаге горения будет обеспечиваться следующими факторами:

- хорошей смачивающей способностью;
- снижением выхода горючих газообразных продуктов;
- созданием поверхностного покрытия, предотвращающего доступ кислорода к горящей торфяной массе.

Выбор технических средств подачи огнетушащего вещества и участников ликвидации торфяных пожаров будет определяться их площадью и глубиной прогорания торфа в очаге пожара.

Водный рабочий раствор может быть приготовлен на месте или транспортирован в автоцистернах, баках пожарных агрегатов и на различном грузовом автотранспорте в мягких емкостях и в емкостях, изготовленных из черных металлов, алюминиевых сплавов, синтетических материалов, резины и т.д., а также его можно приготавливать непосредственно в районе очага торфяного пожара.

## Литература

1. Оценка ущербов здоровью населения Москвы, связанных с загрязнением атмосферного воздуха летом 2002 г. / С.М. Новиков [и др.] // Гигиена и санитария. 2003. № 6. С. 99–100.
2. Исаева Л.К., Соловьев С.В., Власов А.Г. Исследование свойств торфа при разработке профилактических мер и способов тушения торфяных пожаров // Вестник Академии Государственной противопожарной службы. 2004. № 2. С. 52–60.
3. Справочник по торфу / И.Ф. Ларгин [и др.]. М.: Недра, 1982. 760 с.
4. Никитин Ю.А., Рубцов В.Ф. Предупреждение и тушение пожаров в лесах и на торфяниках. М.: Россельхозиздат, 1986. 96 с.
5. К вопросу о тушении водой торфяных пожаров / Л.К. Исаева [и др.] // Снижение риска гибели людей при пожарах: материалы XVIII науч.-практ. конф. М.: ВНИИПО, 2003. Ч. 3. С. 193–195.
6. Химический энциклопедический словарь / И.Л. Кнунянц [и др.]. М.: Сов. энциклопедия, 1983. 792 с.
7. Физика и химия торфа: учеб. пособие / И.И. Лиштван [и др.]. М.: Недра, 1989. 304 с.