
ПОЖАРНАЯ ТАКТИКА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ТУШЕНИЯ

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЕ ОГNETУШАЩЕЕ ВЕЩЕСТВО НА ОСНОВЕ ВОДНОГЕЛЕВОГО СОСТАВА С УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

А.С. Копосов;

**Г.К. Ивахнюк, доктор химических наук, профессор;
Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России.**

И.В. Володьков.

**Военный институт (инженерно-технический) Военной академии
материально-технического обеспечения им. генерала армии А.В. Хрулёва**

Описано получение нового высокоэффективного огнетушащего вещества на основе водногелевого состава с углеродсодержащими наноструктурами. Рассмотрены огнетушащие и физико-химические свойства водногелевых составов и углеродсодержащих наноструктур. Показано влияние некоторых видов наночастиц на повышение огнетушащей эффективности водногелевого состава. В результате проведенного исследования сделан вывод о целесообразности применения водногелевого состава в качестве высокоэффективного огнетушащего вещества.

Ключевые слова: водногелевый состав, углеродсодержащие наноструктуры, огнетушащая эффективность, физико-химические свойства, многостенные углерод нанотрубки, активный уголь, огнетушащее вещество

THE METHOD TO WORK OUT A HIGHLY EFFECTIVE EXTINGUISHING AGENT ON THE BASIS CONTAINING CARBON NANOSTRUCTURES

A.S. Kopusov; G.K. Ivakhnyuk.

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

I.V. Volodkov. Military institute (technical) material support of Military academy
of a name of the general A.V. Hrulyov

The research examines the development of a new highly effective extinguishing agent based on water-gel composition containing carbon- nanostructures. The article looks at the extinguishing physical, chemical properties of water-gel compositions and carbon-containing nanostructures. The articles shows the influence of some nanoparticles on the increase of the fire-extinguishing efficiency of the water-gel composition.

Keywords: water-gel compositions, containing carbon nanostructures, fire extinguishing efficiency, physicochemical characteristics, multi-walled carbon nanotubes, active coal, extinguishing agent

При ликвидации пожаров важно минимизировать время, затраченное на их тушение, а так же сократить интенсивность подачи огнетушащих веществ (ОТВ). В связи с этим необходимо расширить их спектр, найти новые механизмы тушения пожаров и оценить эффективность предлагаемых ОТВ.

Проблеме ликвидации горения сопутствует загрязнение окружающей среды ОТВ (химические и воздушно-механические пены, порошки), которые наносят вред окружающей среде и усугубляют последствия ликвидации самой чрезвычайной ситуации.

Решением может стать внедрение водногелевых составов с углеродсодержащими наноструктурами (ВГСУНС) в качестве ОТВ. Гидрогели в сочетании с углеродсодержащими наноструктурами обладают рядом физико-химических свойств, позволяющих повысить эффективность тушения пожаров.

По сравнению с существующими средствами, гидрогели экологически безопасны и физиологически безвредны. Также, при тушении очага пожара, ВГС образуют изолирующее аэрозольное облако, препятствующее эмиссии токсичных продуктов горения в окружающую среду. В научно-технической литературе упоминаются уникальные свойства гидрогелей по эпителизации кожных покровов при ожогах.

Гидрогели являются гидрофильными поперечно-сшитыми полимерами (рис.), которые способны набухать в воде и формировать нерастворимую объемную сеть. Нерастворимость и объемная структура являются результатом поперечных сшивок полимерных цепей структуры геля. Химический состав и молекулярная масса определяют плотность поперечных сшивок, которая, в свою очередь, влияет на степень набухания и размер пор геля. Кроме того, именно перекрестные сшивки ответственны за свойства гидрогелей как твердого вещества, а не раствора [1].

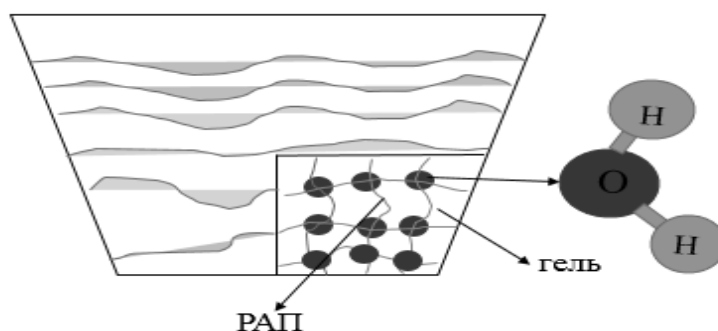


Рис. Схематическое изображение ВГС, набухающих в растворителе

Как дисперсные системы гидрогели подразделяют на гидрофильные и гидрофобные. Их золи застудневают в результате суспендирования в растворителе порошка полимера, являющегося кислотой в химическом отношении, с добавлением ограниченного количества катализатора полимеризации.

Под влиянием механических воздействий, например перемешиваний или встряхиваний, гели способны переходить в золи (разжижаться), а в течении некоторого времени, при их хранении в покое, обратно загустевать. Этот процесс протекает в изотермических условиях и называется тиксотропией (от греческих слов «тиксис» – «встряхивание» и «тропос» – «изменяться»). Стоит отметить, что частицы дисперсной фазы в данном случае не сливаются друг с другом и не укрупняются, то есть степень дисперсности остается постоянной.

В связи с высокими вязкостными характеристиками в гелях практически отсутствует броуновское движение. Кроме того, в структуре ВГС содержится около 98 % воды, что и позволяет низкомолекулярным соединениям диффундировать в гелях с такой же скоростью, как в воде.

Скорость диффузии в геле напрямую зависит от размеров диффундирующих частиц. Таким образом, чем выше степень дисперсности диффундирующих частиц, тем легче они двигаются по структурным каналам, и тем более возрастает скорость их диффузии. Однако при увеличении плотности гидрогеля уменьшаются размеры его ячеек и пор, что приводит к затруднению проникновения диффузии.

В исследованиях [2] авторами были оценены огнезащитные свойства ВГС. В ходе испытаний для огнезащиты обрабатывались различные образцы материалов: дерево, древесно-стружечная плита, древесноволокнистая плита (ДВП), поливинилхлорид, шерсть, лавсан и др. Например, при испытании ДВП для образца со слоем ВГС толщиной 1 мм время до воспламенения составило ≈ 880 с. Второй образец, будучи обработан водой, воспламенился уже через 90 секунд.

Исходя из вышесказанного, можно смело утверждать, что ВГС обладают рядом свойств, позволяющих значительно увеличить температуру воспламенения материалов.

В работе [3] был определен показатель огнетушащей способности ВГС CaCl_2 11,4 % – $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,95 \text{SiO}_2$ 3,8 % – H_2O 84,8 %, который составил $1,39 \text{ кг/м}^2$. Этот состав по огнетушащей способности превосходит воду на 40 % (табл.) [4].

Таблица. Сравнительные результаты показателя огнетушащей способности

Огнетушащее вещество	Лабораторный очаг		Стандартный модельный очаг пожара	
	масса ОТВ, потраченная для тушения модельного очага, кг	показатель огнетушащей способности, кг/м^2	масса ОТВ, потраченная для тушения модельного очага, кг	показатель огнетушащей способности, кг/м^2
Вода	0,62	1,94	10,81	2,29
ВГС CaCl_2 11,4 %- Na_2O 2,95 SiO_2 3,8 % - H_2O 84,8 %	0,43	1,34	6,53	1,39

Таким образом, доступные публикации свидетельствуют о целесообразности применения гидрогелей для пожаротушения, но гипотеза о повышении их огнетушащей способности, при реагентной обработке с углеродсодержащими наноструктурами, заслуживает экспериментальной проверки.

Особенностями углеродных наноструктур является их значительная удельная поверхность и существенная электропроводность [4]. При диспергировании в жидкостях углеродные нанотрубки (УНТ) обеспечивают им новые качества:

1. Повышенную теплопроводность. Большая удельная поверхность УНТ усиливает теплопередачу. Частицы, размеры которых меньше чем 20 нм, имеют 20 % атомов углерода на поверхности, что делает высокими их теплофизические свойства. Другим преимуществом является подвижность частиц, свойственная объектам с малыми размерами, что стимулирует микроконвекции жидкости и, следовательно, увеличивает теплопередачу. Микроконвекция и усиление теплопередачи могут способствовать диссипации тепла в жидкости УНТ. Экспериментально подтверждено, что теплопроводность модифицированных жидкостей значительно возрастает с повышением температуры [5].

2. Седиментационная устойчивость. Поскольку частицы УНТ малы, их стоковские скорости также незначительны. Эта пониженная способность к седиментации может преодолеть один из главных недостатков суспензий – временную нестабильность.

Исследования свойств наножидкостей выявили [6] три уникальные особенности:

1. Необычное повышение теплопроводности.

2. Седиментация. Наножидкости оставались устойчивыми в течение нескольких месяцев при использовании стабилизирующего наноагента [7].

3. Синергетическое влияние низких концентраций УНТ на Ньютоновское поведение наножидкостей.

Теплопроводность наножидкостей значительно выше по сравнению с обычными суспензиями. До сих пор используемые базовые жидкости включают воду, этиленгликоль, трансформаторное масло и толуол. Наночастицы, которые используются в общих чертах, можно разделить на три группы: керамические частицы, металлические частицы и УНТ. Различные комбинации вышеуказанных частиц и жидкостей дают разные по свойствам наножидкости [8].

Xie H. и соавторы [9] измерили теплопроводность многослойных УНТ (МУНТ) со средним диаметром 15 нм и длиной 30 мкм, взвешенные в воде, этиленгликоле и децене. Суспензии в воде и этиленгликоле были без каких-либо поверхностно-активных веществ, но с покрытием из функциональных групп, содержащих кислород. Было отмечено улучшение для той же объемной доли в жидкости, которая имеет более низкую теплопроводность. Максимальное повышение теплопроводности было обнаружено в децене ($C_{10}H_{20}$), которое составляло 20 % при 1 % объема УНТ. Ассаэль и соавторы [10] измеряли теплопроводность многослойных нанотрубок, а также трубок с двойными стенками. Теплопроводность МУНТ со средним диаметром 130 мкм и 40 средней длины достигла 34 % при объеме 0,6 %, в то время, как у двойных УНТ было обнаружено 8 % на 1 % объема суспензии в воде. Хван и соавторы [11] также получили аналогичные результаты для МУНТ суспензий в воде, а также этиленгликоле.

Еще одним перспективным материалом, который может повысить огнетушащую способность жидкостей, может стать активный уголь, так как он имеет весьма высокие величины удельной поверхности (до 500–1000 м²/г и более). Эти сорбенты обычно характеризуются развитой полидисперсной структурой, хотя специальными синтетами могут быть получены образцы с узким распределением пор по радиусам необходимых размеров.

Активированные угли могут служить катализаторами реакций как окислительно-восстановительных (электронного типа), так и кислотно-основных, то есть таких, в механизме которых главную роль играют процессы перехода протонов (ионов) от катализатора к субстрату или наоборот [12].

Исследования показали, что на физическую адсорбцию неполярных веществ окисление поверхности при близких параметрах пористой структуры практически не оказывает влияния, тогда как соединения основного характера лучше сорбируются именно окисленными углями [12]. На окисленных углях (ОУ) и образцах технического углерода намного больше, чем на соответствующих неокисленных образцах, поглощаются пары воды. Большая гидрофильность ОУ приводит к тому, что адсорбция даже поверхностно-активных веществ из водных растворов обычно незначительна [12].

Зачастую угли используют в качестве носителей катализаторов разнообразных процессов.

Необходимо отметить, что более распространенными и изученными являются окислительно-восстановительные процессы, многие из которых уже используются на практике. Наибольшее внимание уделяется исследованию процессов разложения нестойких неорганических кислородных соединений и различных случаев окисления неорганических и органических веществ молекулярным кислородом.

Как известно, при ликвидации пожаров важно минимизировать время их тушения, а так же сократить расход ОТВ. В связи с этим необходимо продолжить поиск новых ОТВ, а также механизмов и принципов тушения пожаров.

Таким образом, решение частной проблемы заключается в усовершенствовании существующих ОТВ путем внедрения ВГСУНС, обладающего в своей совокупности уникальными свойствами, которые позволяют минимизировать время тушения и количество затраченного ОТВ.

Авторами впервые проведено исследование физико-химических свойств и огнетушащей эффективности ВГС на основе карбопола ETD-2020, а также рассмотрено

влияние углеродсодержащих структур на его огнетушащие свойства. За счет высокой теплопроводности и большой удельной поверхности углеродсодержащие наноструктуры интенсифицируют перенос тепловой энергии от очага пожара к ОТВ, что, соответственно, способствует снижению температуры очага возгорания.

В свою очередь, повышенная вязкость ВГС препятствует оседанию введенных в него УНТ, но не мешает их объемной диффузии. Таким образом, при достижении оптимальной концентрации геля удастся добиться равномерного распределения частиц по всему объему предлагаемого ОТВ, что и позволит максимально повысить эффективность его применения в пожаротушении.

Литература

1. Ивахнюк Г.К., Бондарь А.А., Копосов А.С. Применение модификаций гидрогелей при тушении пожаров на объектах хранения минеральных удобрений // Природные и техногенные риски (физико-математические и прикладные аспекты). 2016. № 3 (19). С. 42–47.

2. Результаты комплексного исследования огнетушащей эффективности гелеобразующих систем для тушения пожаров в жилых зданиях / А.В. Савченко [и др.] // Проблемы пожарной безопасности: сб. науч. трудов. 2014. № 35. С. 188.

3. Савченко О.В. Результати натурного випробування оптимізованого кількісного складу гелеутворюючої системи у типових умовах пожежі житлового сектору // Проблемы пожарной безопасности: сб. науч. трудов УГЗ Украины. Харьков: УГЗУ, 2009. Вып. 26. С. 121–125.

4. Kim P., Shi L., Majumdar A., McEuen P.L. Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes // Physical Review Letters. 2001. Vol. 87. № 21. pp. 21 5502–1–4.

5. Das S.K., Putra N., Thiesen P., Roetzel W. Temperature Dependence of Thermal Conductivity Enhancement for Nanofluids, Transactions of ASME // Journal of Heat Transfer. 2003. Vol. 125. pp. 567–574.

6. Choi S.U.S. Enhancing Thermal Conductivity of Fluids with Nanoparticles, in Developments and Applications of Non-Newtonian Flows, eds. D.A. Singer and H.P. Wang. Vol. FED 231. pp. 99–105. American Society of Mechanical Engineers. New York, 1995.

7. Lee S., Choi S.U.S., Li S., Eastman J.A. Measuring Thermal Conductivity of Fluids Containing Oxide Nanoparticles, Transactions of ASME // Journal of Heat Transfer. 1999. Vol. 121. pp. 280–289.

8. Eastman J.A., Choi S.U.S., Li S., Yu W., Thompson L.J. Anomalous Increase in Effective Thermal Conductivities of Ethylene Glycol Based Nanofluids Containing Copper Nanoparticles // Applied Physics Letters. 2001. Vol. 78. № 6. pp. 718–720.

9. Xie H., Lee H., Youn W., Choi M. Nanofluids Containing Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Enhanced Thermal Conductivities // Journal of Applied Physics. 2003. Vol. 94. pp. 4 967–4 971.

10. Assael M.J., Metaxa I.N., Arvanitidis J., Christophilos D., Lioutas C. Thermal Conductivity Enhancement in Aqueous Suspensions of Carbon Multi-Walled and Double-Walled Nanotubes in the Presence of Two Different Dispersants // International Journal of Thermophysics. 2005. Vol. 26. pp. 647–664.

11. Hwang Y.J., Ahn Y.C., Shin H.S., Lee C.G., Kim G.T., Park H.S., Lee J.K. Investigation on Characteristics of Thermal Conductivity Enhancement of Nanofluids, DOI, Current Applied Physics. 2006. Vol. 6. № 6. pp. 1 068–1 071.

12. Дубинин М.М. Поверхностные окислы и адсорбционные свойства активных углей. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1957. С. 9–33.

References

1. Ivahnyuk G.K., Bondar' A.A., Kuposov A.S. Primenenie modifikacij gidrogelej pri tushenii pozharov na ob"ektah hraneniya mineral'nyh udobrenij // Prirodnye i tekhnogennye riski (fiziko-matematicheskie i prikladnye aspekty). 2016. № 3 (19). S. 42–47.

2. Rezul'taty kompleksnogo issledovaniya oghnetushashchej ehffektivnosti geleobrazuyushchih sistem dlya tusheniya pozharov v zhilyh zdaniyah / A.V. Savchenko [i dr.] // Problemy pozharnoj bezopasnosti: sb. nauch. trudov. 2014. № 35. S. 188.
3. Savchenko O.V. Rezul'tati naturnogo viprobuvannya optimizo- vanogo kil'kisnogo skladu geleutvoryuyuchoï sistemi u tipovih umovah pozhezhi zhitlovogo sektoru // Problemy pozharnoj bezopasnosti: sb. nauch. trudov UGZ Ukrainy. Har'kov: UGZU, 2009. Vyp. 26. S. 121–125.
4. Kim P., Shi L., Majumdar A., McEuen P.L. Ther- mal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nan- otubes // Physical Review Letters. 2001. Vol. 87. № 21. pp. 21 5502–1–4.
5. Das S.K., Putra N., Thiesen P., Roetzel W. Temperature Dependence of Thermal Conductivity Enhancement for Nanoflu- ids, Transactions of ASME // Journal of Heat Transfer. 2003. Vol. 125. pp. 567–574.
6. Choi S.U.S. Enhancing Thermal Conductivity of Fluids with Nanoparticles, in Developments and Applications of Non-Newtonian Flows, eds. D.A. Singer and H.P. Wang. Vol. FED 231. pp. 99–105. American Society of Mechanical Engineers. New York, 1995.
7. Lee S., Choi S.U.S., Li S., Eastman J.A. Measuring Thermal Conductivity of Fluids Containing Oxide Nanoparti- cles, Transactions of ASME // Journal of Heat Transfer. 1999. Vol. 121. pp. 280–289.
8. Eastman J.A., Choi S.U.S., Li S., Yu W., Thomp- son L.J. Anomalous Increased Effective Thermal Conduc- tivities of Ethylene Glycol Based Nanofluids Containing Copper Nanoparticles // Applied Physics Letters. 2001. Vol. 78. №. 6. pp. 718–720.
9. Xie H., Lee H., Youn W., Choi M. Nanofluids Containing Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Enhanced Thermal Conductivities // Journal of Applied Physics. 2003. Vol. 94. pp. 4 967–4 971.
10. Assael M.J., Metaxa I.N., Arvanitidis J., Christophilos D., Lioutas C. Thermal Conductivity Enhancement in Aque- ous Suspensions of Carbon Multi-Walled and Double-Walled Nanotubes in the Presence of Two Different Dispersants // Inter- national Journal of Thermo physics. 2005. Vol. 26. pp. 647–664.
11. Hwang Y.J., Ahn Y.C., Shin H.S., Lee C.G., Kim G.T., Park H.S., Lee J.K. Investigation on Characteristics of Thermal Conductivity Enhancement of Nanofluids, DOI, Current Applied Physics. 2006. Vol. 6. № 6. pp. 1 068–1 071.
12. Dubinin M.M. Poverhnostnye okisly i adsorbcionnye svoystva aktivnyh uglej. M.: Izd-vo Mosk. un- ta, 1957. S. 9–33.