

Изобретение относится к средствам тушения пожаров.

В настоящее время в мире широко применяются как средства тушения пожаров классов А, В, С, порошки типа ПСБ-3, хладоны 13В₁ и 114В₂, углекислый газ. Норма расхода хладонов - 0,2 - 0,25 кг · м⁻³. Несколько больший расход углекислоты. Расход порошка ПСБ-3 составляет до 0,5 кг · м⁻³. Токсичность продуктов тушения (хладоны, углекислота), низкая огнетушащая эффективность, воздействие на атмосферу (особенно хладонов) - разрушение озонового слоя - озоновые "дыры".

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является состав, содержащий в качестве окислителя т нитрат калия, а в качестве горючего - фенол формальдегидную смолу. Состав использован для вытеснения порошков.

Однако по назначению и характеру действия в качестве прототипа предлагаемого изобретения нами взят состав, содержащий термически рассеиваемый компонент, окислитель 15 - 45% и горючее связующее 3 - 50%.

Недостатком прототипа является его низкая огнетушащая эффективность; токсичность исходного сырья и продуктов термоллиза (горения), которая обусловлена летучестью термически рассеиваемых компонентов типа гексахлорбензола, гексабромбензола, дибромтолуола, гексахлорэтана и подобных соединений; плохая работоспособность при повышенных давлениях.

Задачей предлагаемого изобретения является повышение огнетушащей эффективности состава, исключение из продуктов его горения токсичных галогенсодержащих органических продуктов и обеспечение работоспособности состава при повышенных давлениях (2 - 29 атм.).

Данная задача достигается дополнительным введением в состав пластификатора, технологических добавок и модификатора горения; использованием в качестве термически рассеиваемого компонента неорганического соединения, выбранного из группы, содержащей хлорид, сульфат, сульфид, фосфат щелочных и/или щелочноземельных металлов и их смесь; увеличением доли окислителя до 95 мас.%; использованием в качестве окислителя перхлората калия или перхлората натрия, или нитрата калия, или нитрата натрия, или их смеси; использованием в качестве горючего связующего эфиров целлюлозы (этилцеллюлоза, нитроцеллюлоза с содержанием азота 12 - 13%) или каучуков (бутадиеннитрильный, натуральный, дивинилстирольный, уретановый), или полимеров (хлорированный поливинилхлорид, поливинилхлорид, поливинилбутираль, поливинилацетат), или смол (эпоксидная, полиэфирная), или их смесь; использованием технологических добавок в количестве до 2 мас.%; использованием каучуков или полимеров в виде латексов или растворов 20 - 70%-ной концентрации; использованием в качестве пластификатора диэфирное или фосфорсодержащее соединение (дибутилфталат, дибутилсебацат, триацетат глицерина, трикрезил фосфат), органический нитрат (нитроглицерин, динитратдиэтиленгликоль, динитраттриэтиленгликоль), органический азид S-триазинового ряда (2,4-диазидо-6-амино-S-триазин, 2,4-диазидо-6-азидоэтокси-S-триазин, 2-азидо-4,6-диазидоэтокси-S-триазин или их смесь) или их смесь.

Использование в качестве термически рассеиваемого компонента или хлоридов металлов (особенно NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂), или их сульфатов и сульфидов (экспериментально показана эффективность Na₂SO₄, CaSO₄, FeS, FeSO₄ · 7H₂O, K₂S · 5H₂O, NaHS), или их фосфатов (экспериментально проверены Na₂HPO₄ · 12H₂O, K₂HPO₄) позволило придать аэрозольгенерирующему составу дополнительное, новое свойство - состав стал аэрозольпорошковым. Такой состав при сгорании генерирует (выделяет) аэрозоль, которая одновременно с образованием рассеивает (разбрасывает) вновь введенный компонент. Компонент, как и порошковые составы, опускается на поверхности горения, покрывая ее пленкой, резко усиливает эффект тушения (тушение происходит не только в объеме, но и на поверхность горения - за счет экранирования и ее охлаждения). При содержании менее 1% такого термически рассеиваемого компонента состав теряет свойства покрывать горящую поверхность пленкой, при содержании более 35% - составы горят неустойчиво и качество рассеивания резко падает, так что предел введения таких компонентов составляет 1 - 35 мас. %.

Введение в состав, например, нитратов натрия, калия с одновременным увеличением доли окислителя позволило получить новые соединения типа Na₂O, K₂O, KOH, K₂CO₃, Na₂CO₃, которые в сочетании с KCl из KClO₄ существенно увеличили эффективность аэрозольной составляющей продуктов сгорания составов по тушащей эффективности и исключить в них продукты, содержащие органические галогенпроизводные и продукты их распада.

Экспериментально показано, что соотношение окислителей может быть различным, соотношение отражается только на направлении применения составов. Так, с ростом в аэрозоле доли хлоридов состав лучше тушит пожар класса А и при большем их содержании может быть использован для пожаров класса D.

Рассматривая возможность массового непрерывного производства изделий из таких составов, экспериментально подтверждено использование связующих по прототипу и одновременно расширена номенклатура каучуков, полимеров и смол, используемых в качестве горючего связующего. Показано, что они могут быть использованы в широких пределах, но для технологии непрерывного пресования в состав с последними необходимо вводить дополнительно и пластификаторы. В качестве пластификаторов оценены нитраты различных спиртов и гликолей, как в чистом виде, так и в виде смесей, органические азиды S-триазинового ряда, также как в чистом виде, так и в виде смесей с нитратами или традиционными пластификаторами типа дибутилфталат, триацетин, трикрезилфосфат. Оценена возможность использования и индивидуальных традиционных пластификаторов.

Экспериментально установлены пределы по содержанию горючего связующего и пластификатора. Широкие пределы регулирования обусловлены как природой самих соединений, так и планируемой технологией формования изделий из них. Для обеспечения требуемого уровня реологических характеристик в состав введены традиционные технологические добавки в количестве до 2%.

Состав горит при атмосферном давлении, что эффективно с точки зрения уменьшения массогабаритных характеристик аэрозольгенерирующих устройств. При давлениях 2 - 20 атмосфер он горит неустойчиво и требует введения модификаторов горения.

Уровень вязкостных характеристик исходных масс (см. таблицу) показывает, что составы практически

можно формировать по любой из существующих технологий - глухое прессование, непрерывное формование методом экструзии, свободное литье или литье под давлением. Изделия по технологиям глухого прессования и сформированные экструзией отверждаются или не требуют отверждения и после формования практически готовы к применению, Изделия формируемые методом свободного литья или литья под давлением, требуют еще и отверждения при температуре, необходимой для выбранной системы структурирования.

Полученные экспериментальные результаты факультативно приведены в таблице.

Пример 1 (метод изготовления одного из образцов). Состав, мас. %:

KClO ₄	39,5
KNO ₃	38,5
ПВА (поливинилацетат)	8,8
Дибутилфталат	3,5
Идитол	5,0
Вазелиновое масло	1,0
KCl	1,0
Углерод	0,2
Фторопласт-4	1,5
Стеарат Na	1,0

В аппарат для смешения вводят поливинилацетат в чистом виде (и тогда в аппарат вводят до 10% воды) или в виде 30 - 55% - ной водной дисперсии. Затем в два-три приема вводят KCl₄, KNO₃ и KCl. Перемешивают 20 - 30мин, после чего вводят все добавки. После этого проводят перемешивание под вакуумом в течение 1ч. Готовый полуфабрикат выгружают и передают на стадию вальцевания. 12 - 20 вальцовок полуфабриката при температуре 70 - 90°C позволяют получить готовый полуфабрикат в виде полотна. Свернутое в рулон полотно передается на стадию формования на гидропресс при температуре 60 - 90°C и давлении не менее 1000кгс/см². Получаются круглые заготовки диаметром до 70мм как с каналом, так и без него. Горячие заготовки режутся на изделия требуемой длины, которые передаются на стадии изучения или применения по назначению.

Пример 2. Состав, мас. %:

KClO ₄	34,5
KNO ₃	20,0
Нитроцеллюлоза с N = 12,8%	25,0
Нитроглицерин	18,4
ПАВ, технологические добавки (углерод, вазелиновое масло, стеарат Ca)	1,1

В реакторе в воде при модуле 1 : 5 смешивают 25,0г нитроцеллюлозы, после получения устойчивой взвеси при работающей мешалке прикалывают 18,4г нитроглицерина, через 20мин после окончания прикалывания добавляют 1,1г добавок. Перемешивание проводят 1ч, после чего массу отжимают на фильтре и провяливают на воздухе. Массу с 10 - 15% влажности смешивают в аппарате смешения с 34г K₂ClO₄, 1,0г KCl и 20г KNO₃, которые вводят в два-три приема. После введения в аппарат последней порции окислителей, смесь перемешивают в течение 1ч. Готовый полуфабрикат поставляют на вальцевание. На вальцах при температуре 70 - 90°C продукт сушат и после 15 - 20 вальцовок получают полотно, которое формуют в рулон. Из рулона на гидропрессе при температуре 60 - 80°C и давлении не менее 1000кгс/см² формуют цилиндрические изделия.

Пример 3. Состав, мас. %:

KNO ₃	78
СКН-26	4,4
KCl	1,0
Поливинилбутираль	4,4
Триацетин	3,5
Добавки	8,7

Смешение как в примере 1, но перед введением HNO₃ в аппарат смешения вводят СКН-26 в виде латекса, после этого поливинилбутираль, добавки и по порциям KNO₃.

Пример 4. Состав мас. %:

KNO ₃	59,0
KClO ₄	10,0
KCl	5,0
Полиэфирная смола с отвердителем	23,8
Добавки	1,2
ДБФ	1,0

Все смешение проводят в одном аппарате при температуре 25 - 30°C, после загрузки всего окислителя перемешивание ведут 1ч. Массу выливают под вакуумом в форму, в которой и отверждают до 10сут при температуре 80 - 90°C. Готовые изделия отправляют на физико-химические испытания или по прямому назначению.

Анализ факультативных данных, приведенных в таблице, показывает, что:

- составы превосходят прототип по огнетушащей эффективности, в них полностью отсутствуют токсичные галогенсодержащие органические кислоты и продукты их разложения (горения);
- выбранные пределы по всем ингредиентам хорошо воспроизводятся и эффективны;
- изменение окислителей и их смеси позволяет получить оптимальную тушащую эффективность;
- введение пластификатора в выбранных пределах позволяет получать изделия с оптимальными свойствами, которые можно регулировать за счет их содержания;

- введение технологических добавок, модификаторов в количестве 0,1 - 15мас.% позволяет изготавливать состав и обеспечивает его горение при повышенных давлениях.

Таблица

Экспериментальные результаты по исследованию минимальной тушащей эффективности, содержанию токсичных веществ для прототипа и предлагаемого состава

Состав (мас. %) и характеристика	Прото-тип	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Окислитель KClO ₃ NaClO ₄ NaNO ₃ KNO ₃	20	50	16	16	16	25	10	30	50	10	15	35	
Горючее-связующее Поливинилацетат Поливинилбутираль Этилцеллюлоза Нитроцеллюлоза Уретановый каучук*		44	53	55	31	30	59	42	5	49	40	19	50
Дивинилстирольный к-к* СКН-26, СКН-40*		2,5											
Эпоксидная смола*													
Полиэфирная смола*													
Пластификатор Триацетат глицерина Дибутилфталат Нитроглицерин ЛД-70, ЛД-35** МАДА**	20	0,5	13	6	6	12	15,8	17	21,9	24	23,5	23	25
				7	7	13	8						
		1,0	2	3	3	2	1	3	3	1	1	1	10
													10

Термически рассеиваемый компонент Гексахлорбензол Гексахлорэтан NaCl KCl Na ₂ S CaSO ₄ Технологические добавки, модификаторы горения Минимальное значение огнетушащей концентрации на воздухе, г/м ³ Токсичность – содержание органических хлорпроизводных и продуктов их деструкции Динамическая вязкость, 20°С, П Коэффициент растекаемости	50 10												
		1		1		16	5	5	20	10	9	15	1
			1		1					5	10	5	
		1	15	12	12	2	1,2	3	0,1	1	1,5	2	4
	120	23	21	30	39	36	20-22	28	24-26	41	50	48	42
		Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
	6x10 ⁻¹²	4x10 ¹⁰	3x10 ⁹	4x10 ⁹	2x10 ¹⁰	3x10 ⁴	8x10 ³	8x10 ⁶	2x10 ⁵	4x10 ³	4x10 ⁴	8x10 ⁴	4x10 ¹¹
						0,6	0,5	0,05	0,8	0,3	0,1	0,15	

Окислитель KClO ₃ NaClO ₄ NaNO ₃ KNO ₃	10	62	39,5	39,5	30	54,5	54,5	45	35	39,5		45	40
Горючее-связующее Поливинилацетат Поливинилбутираль Этилцеллюлоза Нитроцеллюлоза Уретановый каучук*	40		38,5	38,5	20			20	30		50		3
Дивинилстирольный к-к* СКН-26, СКН-40*			8,8	4,4								10	9,5
Эпоксидная смола*	15	18			3	25	25			25	24		
Полиэфирная смола*					20			5	5				
Пластификатор Триацетат глицерина Дибутилфталат Нитроглицерин ЛД-70, ЛД-35** МАДА**	6	6	3,5	3,5	9			15	10			3	3
	5				11	18,4	18,4			18,4	5		

Термически рассеиваемый компонент													
Гексахлорбензол													
Гексахлорэтан													
NaCl	10		1	1	3	1	1	5		15	3	35	35
KCl		6,6							5				
Na ₂ S									5				
CaSO ₄													
Технологические добавки, модификаторы горения	14	7,4	8,7	8,7	4	1,1	1,1	7	2	2,1	3	7	9,5
Минимальное значение огнетушащей концентрации на воздухе, г/м ³	51	39	27	35	32	38	35	37	34	38	39	44	54
Токсичность – содержание органических хлорпроизводных и продуктов их деструкции	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет						Нет	Нет	Нет
Динамическая вязкость, 20°С, П	2x10 ¹⁰	3x10 ¹⁰	4x10 ¹¹	1x10 ¹⁰	1x10 ¹¹	0,7x10 ¹⁰	0,9x10 ¹⁰						4x10 ¹¹
Коэффициент растекаемости							0,5						

* С системой отверждения.

** Смешевой пластификатор 70% динитратдиэтиленгликоля + 30% динитраттриэтиленгликоля + наоборот.

*** 2,4-Диазидо-6-азидоэтокси-S-триазин.