

Материаловедение

УДК 662.16: 614.845.1

РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУР ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ ГАЗООБРАЗУЮЩИХ СОСТАВОВ ДЛЯ НАДДУВА ПОРОШКОВЫХ ОГNETУШИТЕЛЕЙ

О.И. Алтухов¹, А.Р. Самборук¹, В.В. Фрыгин²

¹ Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
E-mail: oleg.altuhov@bk.ru

² СЭУ ФПС «Испытательная пожарная лаборатория» по Самарской области
443096, г. Самара, ул. Пролетарская, 74

Разработаны рецептуры газообразующих составов для снаряжения газогенерирующих элементов к порошковым огнетушителям. Приведены результаты исследований по подбору исходных компонентов и их оптимальному соотношению, обеспечивающему максимальную газопроизводительность при минимальном уровне внутрикамерного давления. Разработаны газогенерирующие элементы на основе таких рецептур.

Ключевые слова: *пиротехнический газообразующий состав, горение, газопроизводительность, газогенерирующее устройство, порошковый огнетушитель.*

Порошковые огнетушители в настоящее время получили широкое распространение за рубежом и в отечественной практике ввиду универсальности их использования и высокой огнетушащей способности.

К газогенерирующим устройствам (ГГУ) для огнетушителей предъявляются следующие основные требования [1, 2]:

- нормативная продолжительность приведения в действие огнетушителей с ГГУ должна составлять 5 сек.;
- температура корпуса ГГУ и струи газа из него не должна приводить к спеканию огнетушащего вещества и нагреву корпуса огнетушителя до температуры выше 60 °С;
- конструкция ГГУ и узла его крепления к огнетушителю должна исключать возможность попадания в огнетушащее вещество твердых продуктов реакции взаимодействия компонентов ГГУ.

Газогенерирующий элемент представляет собой составную часть газогенерирующего устройства, предназначенную для образования вытесняющего газа в ходе химической реакции между компонентами газообразующего состава. Согласно требованиям норм пожарной безопасности газогенерирующие устройства с низкой температурой генерируемого газа называются источниками холодного газа (ИХГ) [2].

Наиболее известными и достаточно эффективными газообразующими материа-

Олег Игоревич Алтухов – м.н.с.

Анатолий Романович Самборук – д.т.н., профессор.

Валерий Валентинович Фрыгин – начальник СЭУ ФПС.

лами являются пироксилиновый артиллерийский порох и баллиститное твердое ракетное топливо [3]. Основным недостатком газогенерирующих устройств на основе порохов является высокая температура генерируемого газа (более 1300 °С). Охлаждение продуктов сгорания возможно за счет применения твердых химических охладителей, однако при этом генерируемый газ загрязняется продуктами их разложения.

Также низкая температура генерируемого газа достигается путем применения газогенераторов фильтрационного типа, когда фильтрация продуктов горения пористых систем происходит через несгоревшую часть элемента [4]. Такой тип горения позволяет значительно снизить температуру газообразных продуктов горения, а также получить «чистый» газ. Однако следует отметить, что недостатком фильтрационного горения является низкая удельная газопроизводительность из-за малой плотности пористых элементов.

Для средств пожаротушения существенный интерес представляют пиротехнические газообразующие составы, способные сгорать с относительно малой скоростью и температурой, без взрыва и с образованием достаточного количества газов [5].

В настоящее время производством газогенерирующих устройств в России занимается несколько предприятий. Наиболее крупными из них являются ООО «Интертехнолог» (г. Санкт-Петербург) и группа компаний «Источник» (г. Бийск, Алтайский край).

ООО «Интертехнолог» представляет ГГУ-2 для двухлитрового огнетушителя с объемом генерируемого газа 11 л, полное время работы 5 сек., материал корпуса – картон [6].

Группа компаний «Источник» предлагает источник холодного газа ИХГ-2: объем генерируемого газа 8,2 л, температура рабочих газов не более 130 °С, время работы не более 5 сек., материал корпуса – алюминий [7].

Общим недостатком газогенерирующих устройств, выпускаемых ООО «Интертехнолог» и ГК «Источник», является недостаточная удельная газопроизводительность газообразующих составов, что снижает общий объем генерируемого газа на выходе из устройства [8]. Следовательно, необходимо разработать газогенерирующий состав с увеличенной газопроизводительностью.

Нормативная продолжительность приведения в действие огнетушителей с ГГУ составляет 5 сек. [1, 2]. Опыт практического использования таких огнетушителей показал, что в экстремальных условиях пожара люди открывают выпускной клапан до истечения необходимого времени и, не получив огнетушащей струи, отбрасывают огнетушитель в сторону, считая его неисправным [9]. Поэтому необходимо сократить время приведения огнетушителя с газогенерирующим устройством в готовность до 1,5-2 сек.

Кроме того, наличие тепловыделения при задействовании элемента ГГУ может приводить к значительному отличию температуры газов, поступающих в корпус, от температуры окружающего воздуха и элементов конструкции огнетушителя. Это явление нежелательное, так как повышение температуры порошка из-за теплообмена с горячими газами приводит к снижению его текучести. При значительном увеличении температуры порошка (до 190-200 °С) возможно его плавление, спекание, образование пробок, перекрывающих транспортную магистраль подачи порошка и снижающих его выброс [10]. Поэтому другая задача, которую также необходимо решить, – снижение температуры генерируемого газа.

Вследствие того, что недостатком газогенераторов фильтрационного типа является низкая удельная газопроизводительность, нами было решено разработать газо-

генерирующий элемент традиционного нефiltrационного типа горения при условии обеспечения требований по скорости горения и уровню внутрикамерного давления, а также температуре генерируемого газа на выходе из устройства.

Выбор исходных компонентов состава осуществлялся исходя из общих требований, предъявляемых к газообразующим составам, а также специальных требований к газогенераторам, предназначенным для наддува порошковых огнетушителей [2, 11].

В результате аналитического обзора литературы было установлено, что оптимальным является использование окислителей второго и третьего типа разложения [12]. Окислители первого топочимического типа разложения использовать нецелесообразно, так как реакция горения в этом случае протекает неустойчиво, а сами окислители (например, MnO_2 , $KMnO_4$) имеют низкий процент содержания свободного кислорода. Для исследований был выбран нитрат калия (НК), который сначала плавится, затем разлагается; между температурой плавления и разложения имеется достаточный интервал [12].

В качестве горючего для наших исследований были выбраны: бакелит (БК), поливиниловый спирт (ПВС), циануровая кислота (ЦК), аммелид (АМ), меламин (МА), дициандиамид (ДЦДА) [11].

В работе [13] упомянуто использование нитрата калия и фенольной смолы новолачного типа в качестве основы газогенерирующего элемента. Кроме нитрата калия и фенольной смолы в состав газогенерирующего элемента входят карбонат магния основной, аммофос и хлорид калия. Удельная газопроизводительность газогенерирующего элемента на основе указанных компонентов составляет не менее 360 л/кг. Этот газогенерирующий элемент использован для разработки источников холодного газа для порошковых огнетушителей с максимальной температурой генерируемых газов на выходе не более 187 °С. Время срабатывания огнетушителей с разработанными ИХГ составило не более 6 сек.

В настоящей работе для изготовления газогенерирующего элемента была сконструирована и изготовлена цилиндрическая пресс-форма. Для улучшения прессования в качестве технологической добавки во все составы вводился графит (Г) в количестве 1% сверх массы газогенерирующего состава.

График зависимости плотности газогенерирующего заряда (ρ , г/см³) от удельного давления прессования ($P_{уд}$, МПа) представлен на рис. 1.

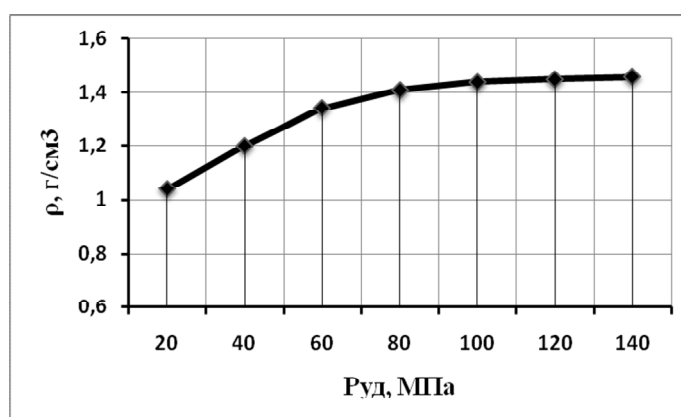


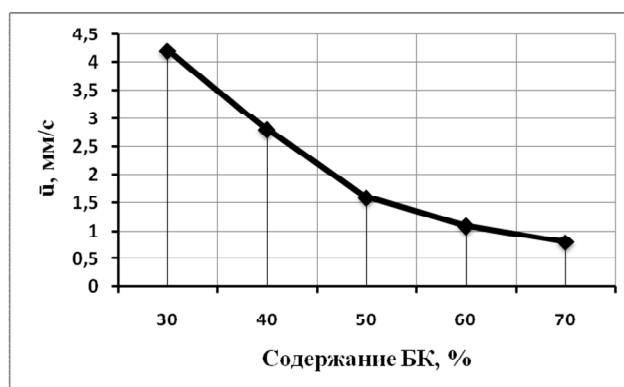
Рис. 1. График зависимости плотности газогенерирующего элемента от удельного давления прессования

Из графика видно, что при значениях удельного давления прессования 80-120

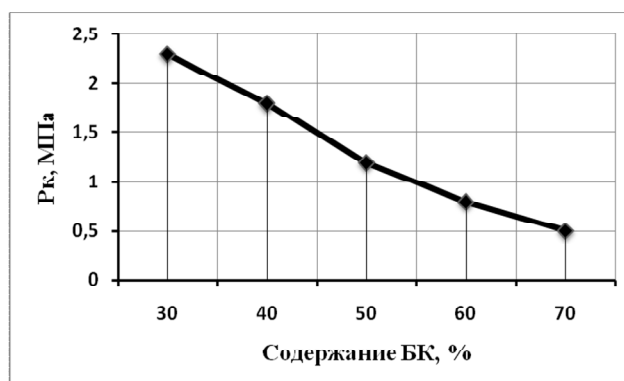
МПа плотность шашки практически не увеличивается, а остается постоянной. В качестве рабочего значения давления прессования было выбрано значение $P_{уд}=100\text{МПа}$.

Последовательность разработки рецептур газообразующих составов заключалась в следующем: определялось такое соотношение между окислителем и горючим, при котором достигалась максимальная скорость горения и наибольшая газопроизводительность исследуемых бинарных смесей. Затем в выбранную таким образом смесь вводилось необходимое количество газифицирующей добавки для повышения газопроизводительности при сохранении требуемых уровней внутрикамерного давления и скорости горения.

Для выбора горючего проводились сжигания двойных смесей «НК – горючее» с вариацией содержания горючего 30-70%. С каждым из них изготавливались газообразующие элементы, и проводилось их сжигание. Зависимости скорости горения (\bar{u} , мм/сек), максимального давления в камере (P_k^m , МПа) и удельной газопроизводительности ($W_{уд}$, л/кг) от процентного содержания бакелита в двойной смеси НК-БК представлены на рис. 2, рис. 3 и рис. 4 соответственно.

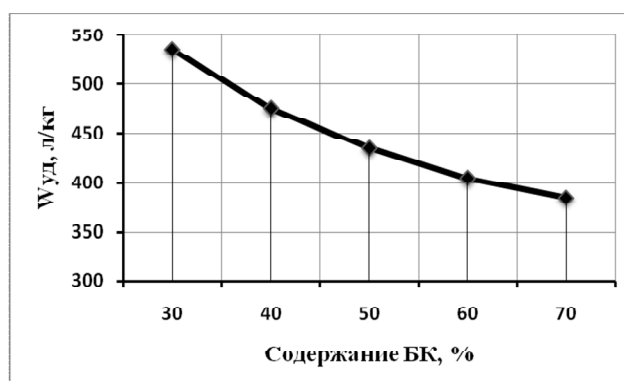


Р и с . 2. График зависимости скорости горения от содержания БК в двойной смеси НК-БК



Р и с . 3. График зависимости максимального давления в камере от содержания БК в двойной смеси НК-БК

Из рисунков видно, что двойная смесь нитрата калия в качестве окислителя и бакелита в качестве горючего удовлетворяет требованиям для пиротехнического газообразующего состава по скорости горения и внутрикамерному давлению.



Р и с . 4. График зависимости удельной газопродуктивности от содержания БК в двойной смеси НК-БК

Составы с поливиниловым спиртом не горят. Амелид, меламин, дициандиамида и циануровая кислота ведут себя аналогично поливинилому спирту, что не позволяет их использовать в качестве горючего.

В результате исследований в качестве горючего и одновременно связующего было выбрано вещество – бакелит, являющееся реактопластом, реагирующее с окислителем с образованием прочных шлаков, препятствующих уносу жидких продуктов реакции из зоны горения. К тому же смесь НК и БК имеет высокую скорость горения, что наглядно видно из рис. 2.

Для выбора газифицирующей добавки (ГД) проводились сжигания тройных смесей. В качестве основы тройной смеси была выбрана двойная смесь НК/БК=70/30, так как именно эта смесь обладает самой высокой скоростью горения из исследованных бинарных смесей. Для повышения газопродуктивности состава поочередно были исследованы смеси с содержанием поливинилового спирта, циануровой кислоты, амелида, меламина и дициандиамида. Их доля в тройной смеси составляла 10%, 15%, 20%, 25% и 30% для каждого компонента.

Анализ результатов сжигания тройных смесей позволяет сделать вывод о том, что наибольшая удельная газопродуктивность наблюдается в составах с содержанием в качестве газифицирующей добавки поливинилового спирта и циануровой кислоты. К тому же смеси с содержанием этих компонентов обеспечивают необходимые значения по скорости горения, температуре генерируемого газа и внутрикамерному давлению. Что же касается амелида, меламина и дициандиамида, то смеси с содержанием этих веществ показали неудовлетворительные значения по газопродуктивности.

Зависимости скорости горения, максимального давления в камере, удельной газопродуктивности от процентного содержания поливинилового спирта и циануровой кислоты в тройной смеси НК-БК-ГД представлены на рис. 5, рис. 6 и рис. 7 соответственно.

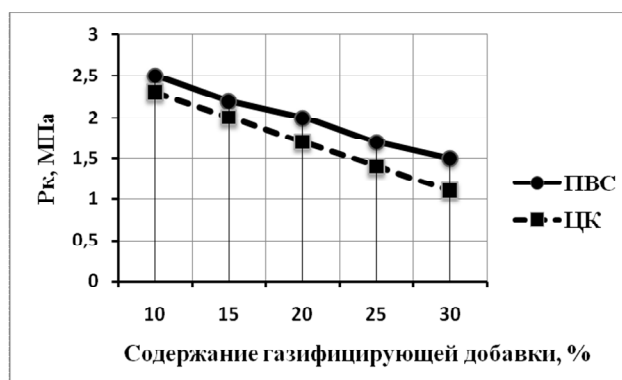
Анализ графиков зависимости скорости горения, давления в камере, удельной газопродуктивности от процентного содержания поливинилового спирта и циануровой кислоты в тройной смеси НК-БК-ГД позволяет сделать вывод о том, что необходимые для выполнения нормативных требований значения этих характеристик наблюдаются при содержании газифицирующих добавок в пределах 15(±5)%.

При этой концентрации газифицирующей добавки скорость горения составляет приблизительно 3 мм/сек, что позволяет газогенерирующему элементу с толщиной свода 4,5 мм сгорать в течение 1,5 сек. К тому же максимальное внутрикамерное

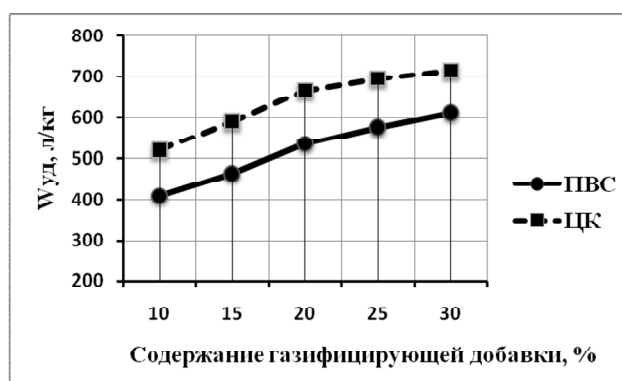
давление находится на безопасном уровне (менее 2 МПа).



Р и с . 5. График зависимости скорости горения от содержания ПВС и ЦК в тройной смеси НК-БК-ГД



Р и с . 6. График зависимости максимального давления в камере от содержания ПВС и ЦК в тройной смеси НК-БК-ГД



Р и с . 7. График зависимости удельной газопродуктивности от содержания ПВС и ЦК в тройной смеси НК-БК-ГД

Исходя из результатов испытаний были определены следующие рецептуры:

1. Нитрат калия – 58(±4)%, бакелит – 25(±3)%, поливиниловый спирт – 17(±3)%, графит – 1% сверх массы.

2. Нитрат калия – 65(±4)%, бакелит – 20(±3)%, циануровая кислота – 15(±3)%, графит – 1% сверх массы.

Из представленных выше графиков видно, что поливиниловый спирт и циануровая кислота в тройной смеси ведут себя аналогично. Однако эти два компонента имеют разные физические свойства. Поливиниловый спирт является термопластом и может быть использован для формования элементов методом горячего прессования, обеспечивая высокую прочность элемента. Более прочные газогенерирующие элементы могут быть использованы в составе источников холодного газа для наддува автомобильных порошковых огнетушителей, так как огнетушитель и, следовательно, элемент в автомобиле находятся под постоянным воздействием вибрации. Горячее прессование применяется для формования газогенерирующего элемента на учебно-опытной базе «Петра-Дубрава» Самарского государственного технического университета.

Газогенерирующий элемент с содержанием циануровой кислоты изготавливается по технологии холодного прессования. Холодное прессование является более распространенным и не требует операции нагрева. Такое прессование планируется проводить на роторных таблеточных прессах (например, ФКП «Коммунар»).

Газогенерирующий элемент целесообразно изготавливать в виде одноканальной цилиндрической шашки.

Разработанная конструкция газогенерирующего заряда представлена на рис. 8.

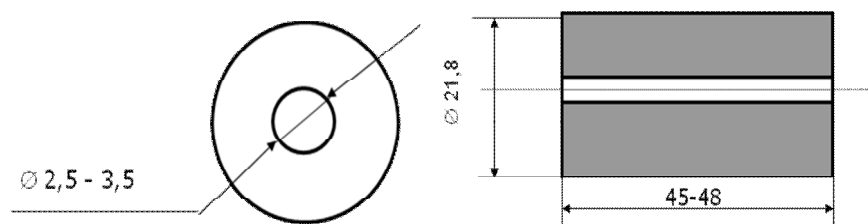


Рис. 8. Конструкция газогенерирующего заряда

Сначала производится приготовление смеси исходных компонентов в шаровой мельнице в течение 0,5-1 ч. Готовая смесь подвергается виброуплотнению в специальной пресс-форме. Перед прессованием собранная пресс-форма выдерживается в термошкафу при температуре 80-100 °С в течение 0,5-1 ч, а затем в горячем виде помещается на пресс, где происходит горячее прессование до смыкания пресс-инструмента.

Холодное прессование газогенерирующего элемента осуществляется на роторных прессах после смешивания компонентов в шаровой мельнице и в случае необходимости предварительного гранулирования состава.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны рецептуры газогенерирующих составов для технологий горячего и холодного прессования на основе недорогих и недефицитных компонентов. Экспериментально подтверждена техническая возможность изготовления газогенерирующих элементов с увеличенной удельной газопроизводительностью (до 715 л/кг), обеспечивающих низкую температуру генерируемого газа (не более 150 °С), которые позволяют сократить время приведения огнетушителя в готовность до 1,5-2 с при низком уровне внутрикамерного давления (не более 2 МПа).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ГОСТ Р 51057-2001. Техника пожарная. Огнетушители переносные. Общие технические требования. Методы испытаний. – М., 2001. – 42 с. (Система стандартов по пожарной технике).
2. НПБ 199-2001. Техника пожарная. Огнетушители. Источники давления. Общие технические тре-

- бования. Методы испытаний. – М., 2001. – 8 с. (Нормы пожарной безопасности).
3. Сакович Г.В., Ильясов С.Г., Казанцев И.В., Ильясов Д.С., Аверин А.А., Шатный М.В. Исследование и разработка компонентов газогенерирующих составов на основе нитропроизводных мочевины // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4-1. – С. 47-51.
 4. Самборук А.Р. Горение пористых газогенерирующих и аэрозолеобразующих составов для средств пожаротушения: Дис. ... д-ра техн. наук. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2006. – 339 с.
 5. Самборук А.Р., Новоторов И.А., Амосов А.П., Алтухов О.И. Газогенерирующее устройство с сокращенным временем работы для порошкового огнетушителя ОП-2(г) // Современные проблемы специальной технической химии. Материалы Международной научно-технической и методической конференции. – Казань: КГТУ, 2007. – С. 165-169.
 6. <http://www.intertechnolog.spb.ru/>
 7. <http://www.antifire.org/>
 8. Алтухов О.И. Порошковые огнетушители с газогенерирующими устройствами с сокращенным временем работы и низкой температурой газа // Будущее технической науки. Тезисы докладов VII Международной молодежной научно-технической конференции. – Нижний Новгород: НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 2008. – С. 345-346.
 9. Алтухов О.И. Источники холодного газа для порошковых огнетушителей // XVI Туполевские чтения. Труды Международной молодежной научной конференции. – Казань: КГТУ им. А.Н. Туполева, 2008. Т. 1. – С. 299-300.
 10. Алтухов О.И., Амосов А.П., Каплун Е.С., Самборук А.Р., Фрыгин В.В. О порошковом огнетушителе с источником холодного газа и сокращенным временем работы // Системы безопасности – 2009. Материалы XVIII научно-технической конференции. – Москва: Академия ГПС МЧС России, 2009. – С. 232-233.
 11. Шидловский А.А. Основы пиротехники. – М.: Машиностроение, 1973. – 320 с.
 12. Силин Н.А., Ващенко В.А., Зарипов Н.И., Кашипов Л.Я., Шахиджанов Е.С., Шейнман Л.Е. Окислители гетерогенных конденсированных систем. – М.: Машиностроение, 1978. – 456 с.
 13. Осипков В.Н. Создание новых пиротехнических источников холодного газа, совершенствование процессов, аппаратов и технологии производства: Дис. ... канд. техн. наук. – Бийск: ФГУП ФНИЦ «Алтай», 2004. – 163 с.

Статья поступила в редакцию 16 февраля 2011 г.

UDC 662.16: 614.845.1

DEVELOPMENT OF RECEIPT OF PYROTECHNIC GAS-GENERATOR COMPOSITIONS FOR POWDER FIRE EXTINGUISHERS

O.I. Altuhov¹, A.R. Samboruk¹, V.V. Frygin²

¹ Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

² Testing Fire-extinguishing Laboratory of Samara region
74, Proletarskaaya st., Samara, 443096

Gas-generator compositions for gas-producer elements of powder fire extinguishers are developed. Investigation results of selection and optimum relationship of initial components providing maximum gas capacity and minimum pressure in gas chamber are shown. Gas-producer elements on basis of such compounds are developed.

Keywords: *pyrotechnic gas-generator composition, burning, gasproductivity, gas-generator device, the powder fire extinguisher.*

*O.I. Altuhov – Younger Scientific Researcher.
A.R. Samboruk – Doctor of Technical Sciences, Professor.
V.V. Frygin – Lider CEY FPS.*