

## ЛИКВИДАЦИЯ ВОЗГОРАНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ САМОСРАБАТЫВАЮЩЕГО УСТРОЙСТВА, СОДЕРЖАЩЕГО ГИДРАТ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

И.В. Забелин, Н.Е. Шлегель, П.А. Стрижак

Томский политехнический университет,  
ИШЭ, ТЭС, гр. АЗ-13

Научный руководитель: П.А. Стрижак, д.ф.-м.н., профессор НОЦ И.Н. Бутакова

Газовые гидраты представляют собой нестехиометрические каркасные кристаллические соединения, образованные низкомолекулярным газом и водой в условиях пониженной температуры и высокого давления [1, 2]. К этим газам относятся легкие углеводороды ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  и др.), углекислый газ, сероводород, азот и др. [3]. В природе гидраты в основном существуют в глубоководных отложениях и вечной мерзлоте. Мировым научным сообществом накоплен опыт синтеза гидратов с различным компонентным составом (одинарные, двойные, мультикомпонентные) для совокупности приложений [4].

В настоящее время газогидраты пока не нашли широкого применения для локализации и ликвидации возгораний вследствие отсутствия результатов экспериментальных и теоретических исследований условий горения материалов при контакте с ними. Важно обосновать, насколько они эффективны. Целесообразно разработать технологии для транспортировки, хранения и подачи гидрата в зону горения. С учетом результатов анализа [5] можно сделать вывод о том, что подавление возгораний гидратом является весьма перспективным. В гидрате присутствует инертный газ, который позволит вытеснить из зоны горения окислитель, а лед и вода, меняя агрегатное состояние, позволят снизить температуру в очаге возгорания [6]. Гидрат предполагается использовать в самосрабатывающем гидратном огнетушителе, который в момент разрыва оболочки срывает пламя ударной волной, что приводит к подавлению пламенного горения. Вода, водяной пар и инертный газ в дальнейшем снижают температуру и концентрацию окислителя в окрестности реагирующего материала [7].

Для синтеза гидрата двуокиси углерода использовались поверхностно-активные вещества: лаурилсульфат натрия, состав огнетушащий ОС-5, пенообразователь и Tween-80. Свойства исследуемых составов приведены в табл. 1. Выбор ПАВ обусловлен совокупностью причин: способностью к пенообразованию в водных растворах, что на данный момент необходимо в пожаротушении; отсутствием негативного влияния на окружающую среду и здоровье человека; низкой стоимостью; отсутствием канцерогенных веществ. Применение таких поверхностно-активных веществ также обусловлено снижением поверхностного натяжения жидкости, что приводит к увеличению площади роста кристаллов гидрата.

Таблица 1. Свойства исследуемых составов

№	Наименование	Плотность $\rho$ , $\text{kg/m}^3$	Поверхностное натяжение $\sigma$ , $\text{N/m}$	Динамическая вязкость $\mu$ , $\text{Pa}\cdot\text{s}$
1	99.5 vol % вода, 0.5 vol % лаурилсульфат натрия	998	0.0401	0.001
2	99.5 vol % вода, 0.5 vol % ОС-5	998	0.0321	0.001
3	99.5 vol % вода, 0.5 vol % пенообразователь	998	0.0361	0.001
4	99.5 vol % вода, 0.5 vol % tween-80	998	0.0474	0.001
5	Вода	998	0.07269	0.001

Состав № 1 представляет собой органическое соединение соли натрия и лаурилсерной кислоты в виде порошка белого цвета, растворяемого в воде. В водных растворах образуется

стойкая пена. Применяется в качестве детергента в промышленности. Широкое применение обусловлено низкой стоимостью. Не является канцерогенным веществом. Состав № 2 используется в качестве добавки к воде для подавления возгораний различной интенсивности. Состав № 2 обладает одновременно огнетушащей и огнезащитной способностью. Состав № 3 является концентрированным водным раствором стабилизатора пены, образующейся при смешении рабочего раствора пенообразователя с водой. Применяется для подавления горения горючих жидкостей, твердых горючих материалов, волокнистых и тлеющих веществ, а также для защиты строительных конструкций, технологических аппаратов и хранящихся материалов от воздействия тепловых потоков. По химическому составу пенообразователи классифицируются как синтетические углеводородные типа S. Состав № 4 представляет жидкое, маслянистое вещество со светло-желтым оттенком. Применяется в пищевой промышленности в качестве эмульгатора и стабилизатора пены, в косметике, медицине.

Для проведения исследований по ликвидации возгораний твердых и жидких веществ и материалов самосрабатывающим гидратным огнетушителем использовался экспериментальный стенд, схема которого приведена на рис. 1. Стенд представлял собой параллелепипед, выполненный из стали марки СТЗ с габаритными размерами 430×430×460 мм и толщиной стенки 2 мм. В одной из сторон параллелепипеда предусматривалось смотровое окно размерами 200×200 мм для видеофиксации процессов подавления возгораний веществ и материалов. В верхней части стенда предусмотрено отверстие размером 80×80 мм для подачи самосрабатывающего огнетушителя. Регистрация процесса ликвидации возгораний проводилась при помощи высокоскоростной видеокамеры Phantom Miro C110 (3) (разрешение 1280×1024, скорость регистрации 240 fps). Видеофиксация проводилась при разрешении 1280×1024 pixels at 240 fps с межкадровой задержкой 1/10000. Высокоскоростная камера использовалась с объективом Sigma 50mm f/1.4 EX DG OS HSM Macro Nikon F.

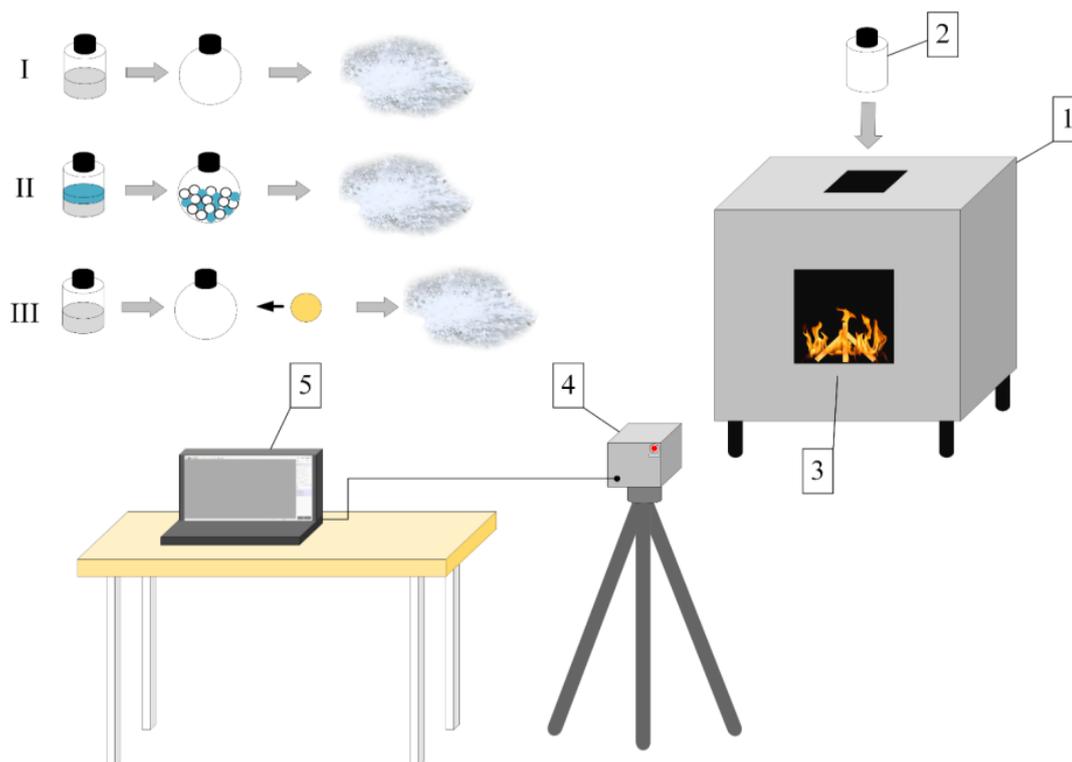


Рис. 1. Схема экспериментального стенда:  
1 – корпус; 2 – самосрабатывающий гидратный огнетушитель; 3 – модельный очаг;  
4 – высокоскоростная видеокамера; 5 – персональный компьютер

Экспериментальные исследования проводились для двух типов очагов возгорания, смоделированных согласно GOST 51057 (Fire fighting equipment. Portable fire extinguishers. General technical requirements. Test methods). Первый тип очага возгорания изготавливался из твердых горючих материалов. Для изготовления такого очага применялись кедровые бруски размером 200×25×25 мм и влажностью около 16 %. Для инициирования процесса горения такого очага добавлялся бензин объемом около 10 мл, который воспламенялся от пьезоэлектрического элемента. Второй очаг представлял собой емкость высотой 100 мм и внутренним диаметром 300 мм. Площадь модельного очага составляла около 0,07 м<sup>2</sup>. В такую емкость наливалась вода в объеме 15 и 50 мл. На слой воды наваливался бензин в объеме 10 и 20 мл. Далее инициировалось его горение с помощью пьезоэлектрического элемента.

Для создания самосрабатывающего гидратного огнетушителя использовались емкости, выполненные из PET пластика, объемом 50 и 100 мл. В верхней части емкости располагалась крышка с резьбовым соединением. Критическое давление разрыва самосрабатывающего гидратного огнетушителя составляло около 14 бар. Масса гидрата контролировалась весами Demcom DL 123 и составляла 35, 50 и 75 г. Для определения условий срабатывания гидратного огнетушителя проведена серия экспериментов, в ходе которых в корпус огнетушителя добавлялась вода объемами 25, 50 и 75 мл. Также проводились эксперименты по инициированию срабатывания за счет механического воздействия. На огнетушитель оказывалось внешнее воздействие. Реализовывались соударение металлического шарика диаметром 4,5 мм, выпущенного из пневматического метательного устройства, и соударение условного снаряда массой 28 г, выпущенного со скоростью 20 м/с. Также оценивалось механическое воздействие от соударения огнетушителя с очагом возгорания и отсутствие механического воздействия.

При анализе экспериментальных исследований рассчитывались следующие параметры: объем углекислого газа ( $V_{CO_2}$ ); объем свободного пространства в огнетушителе ( $V_{em}$ ); объем навески твердого материала в очаге возгорания ( $V_f$ ); объем гидрата ( $V_h$ ); объем горючей жидкости в очаге возгорания ( $V_{lq}$ ); объем добавленной воды в гидрат ( $V_w$ ). При расчете объема углекислого газа ( $V_{CO_2}$ ) и нормальных условиях использовались значения массовой концентрации газа в гидрате (23 %). Расчет объема гидрата в самосрабатывающем огнетушителе ( $V_h$ ) осуществлялся на основе кадров видеофиксации по диаметру и уровню заполнения гидратом огнетушителя. Для расчета объема свободного пространства в огнетушителе ( $V_{em}$ ) использовалось известное значение общего объема самосрабатывающего гидратного огнетушителя (50 и 100 мл) и вычисленное значение объема гидрата в огнетушителе ( $V_h$ ). Объем навески твердого материала в очаге возгорания ( $V_f$ ) вычислялся из размеров и массы навески, а объем жидкости ( $V_{lq}$ ) на основе рисок при наполнении емкости. Схема расчетных и регистрируемых параметров приведена на рис. 2. С использованием высокоскоростной видеосъемки регистрировались параметры: время задержки срабатывания огнетушителя ( $\tau_{ac}$ ) (т. е. временной интервал от подачи огнетушителя в очаг возгорания до его срабатывания); время подавления возгорания ( $\tau_{ex}$ ) (временной интервал от момента срабатывания огнетушителя до полной ликвидации очага возгорания).

Анализ полученных результатов исследований позволил установить, что добавление поверхностно-активных веществ способствует снижению поверхностного натяжения жидкости, что приводит к лучшему разбрызгиванию воды по поверхности реактора. Такой эффект позволяет увеличивать площадь поверхности теплообмена в реакторе, что приводит к снижению времени синтеза газового гидрата на 35 %. Установлено, что повышение температуры в самосрабатывающем огнетушителе ускоряет процесс диссоциации, а следовательно, снижаются времена задержки срабатывания огнетушителя. Проведенные экспериментальные исследования позволили определить эффективные условия использования гидратного огнетушителя для ликвидации возгорания различных материалов. Установлено, что увеличение массы гидра-

та в самосрабатывающем огнетушителе, уменьшение объема свободного пространства в огнетушителе, добавление воды в него, а также механическое воздействие способствуют повышению скорости его срабатывания (т. е. минимизирует задержку). Варьирование таких параметров позволяет контролировать времена срабатывания гидратного огнетушителя.

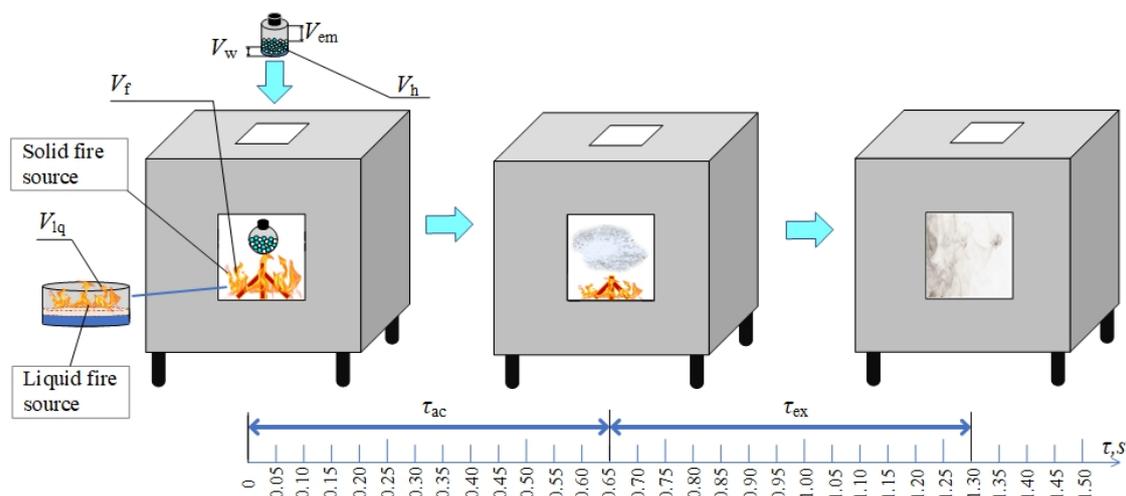


Рис. 2. Основные расчетные и регистрируемые параметры:  
 $V_f$  – объем навески твердого материала в очаге возгорания,  $m^3$ ;  
 $V_{lq}$  – объем жидкости в очаге возгорания,  $m^3$ ;  $V_h$  – объем гидрата,  $m^3$ ;  
 $V_w$  – объем добавленной воды в гидратный огнетушитель,  $m^3$ ;  
 $V_{em}$  – объем пустого пространства в гидратном огнетушителе,  $m^3$ ;  
 $\tau_{ac}$  – время задержки срабатывания огнетушителя,  $s$ ;  
 $\tau_{ex}$  – время подавления возгорания,  $s$

Разработана схема применения самосрабатывающих гидратных огнетушителей для подавления возгораний. Определены границы применимости созданного огнетушителя и технологии на его основе для подавления горения твердых веществ и материалов. Обосновано, что ликвидация возгорания жидкого топлива самосрабатывающим гидратным огнетушителем малоэффективна. Получено математическое выражение для оценки коэффициента эффективности огнетушителя при ликвидации возгораний.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li X.Y., Yan J., Zhong D.L., Lu S.J., Ge B.B. Investigation of tetra-n-butyl ammonium bromide semiclathrate hydrate-based  $CO_2$  capture by kinetic and in situ Raman spectroscopy measurement // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. – V. 62(6). – P. 2504. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c03609>
2. Ni X.-Y. et al. Effect of 1,3-Dioxolane on Gas Separation Kinetics via Gas Hydrates // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* – 2023. – V. 62(35). – P. 14012–14022. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c02034>
3. Bhawangirkar D.R., Sangwai J.S. Insights into Cage Occupancies during Gas Exchange in  $CH_4+CO_2$  and  $CH_4+N_2+CO_2$  Mixed Hydrate Systems Relevant for Methane Gas Recovery and Carbon Dioxide Sequestration in Hydrate Reservoirs: A Thermodynamic Approach // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* – 2019. – V. 58(31). – P. 14462–14475. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02364>
4. Khandelwal H. et al. Effect of l-Tryptophan in Promoting the Kinetics of Carbon Dioxide Hydrate Formation // *Energy & Fuels.* – 2021. – V. 35(1). – P. 649–658. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03709>
5. L, H., Hao J., Du Z. Study on the Minimum Fire-Extinguishing Concentration of Several Commonly Used Extinguishing Agents to Suppress Pyrolysis Gas of Red Pine Wood // *ACS Omega.* – 2023. – V. 8(8). – P. 7757–7766. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07424>
6. Shishova N., Jr Fesenko. The prospects of the application of gases and gas hydrates in cryopreservation // *Biophysics.* – 2015. – V. 60. – P. 782–804. <https://doi.org/10.1134/S0006350915050218>
7. Hu X., Kraaijeveld A., Log T. Numerical Investigation of the Required Quantity of Inert Gas Agents in Fire Suppression Systems // *Energies.* – 2020. – V. 13(10). <https://doi.org/10.3390/en13102536>