



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 976 423 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
02.02.2000 Patentblatt 2000/05

(51) Int. Cl.⁷: **A62C 39/00**, A62C 5/00,
A62D 1/06

(21) Anmeldenummer: **99113153.3**

(22) Anmeldetag: **07.07.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **30.07.1998 RU 98113952**
15.12.1998 RU 98122276

(71) Anmelder:
R-Amtech International, Inc.
Bellevue, Washington 98004 (US)

(72) Erfinder:
Drakin, Nikolaj Vasil'evic,
d.7, kv.13
Moskovskaya oblast 142 432 (RU)

(74) Vertreter:
Hano, Christian, Dipl.-Ing. et al
v. Föner Ebbinghaus Finck Hano
Mariahilfplatz 2 & 3
81541 München (DE)

(54) **Verfahren und Vorrichtung zum Löschen von Bränden**

(57) Das Verfahren zum Löschen von Bränden, bei dem ein Gas-Aerosol-Gemisch in einen zu schützenden Raum eingeführt wird, umfaßt folgende Schritte:

- a) Zünden einer pyrotechnischen Zusammensetzung, die ein vorher bestimmtes Verbrennungstemperaturprofil und eine vorher bestimmte Zusammensetzung einer Gas- und Aerosolphase gewährleistet, wobei unvollständig verbrannte Verbrennungsprodukte entstehen;
- b) Durchführen der Verbrennungsprodukte der pyrotechnischen Zusammensetzung durch eine Schicht eines katalytisch aktiven Stoffes, der im Maximaltemperaturbereich des Verbrennungstemperaturprofils angeordnet ist, wobei die Temperaturen durch Verlagerung des Verbrennungstemperaturprofils der Zusammensetzung konstant gehalten werden, wodurch die unvollständig verbrannten Verbrennungsprodukte vollständig oxidiert werden;
- c) Kühlen der vollständig oxidierten Verbrennungsprodukte durch Zusammenwirken mit Stoffen hoher wärmeabsorbierender Eigenschaften, wobei sie gleichzeitig nach Zusammensetzung und Größe filtriert werden,

tung (5) untergebracht sind, einen Kühlblock (9) und einen Block (6) zur katalytischen vollständigen Oxidation, der zwei im Abstand angeordnete metallische Gitter (8a, 8b) aufweist, zwischen denen katalytisch aktiver Stoff angeordnet ist, und der in einem festen Abstand zur pyrotechnischen Zusammensetzung (4) angeordnet ist. Es ist eine Kompensationseinrichtung (10) vorgesehen ist, die den festen Abstand während des Brennprozesses der pyrotechnischen Zusammensetzung (4) aufrechterhält.

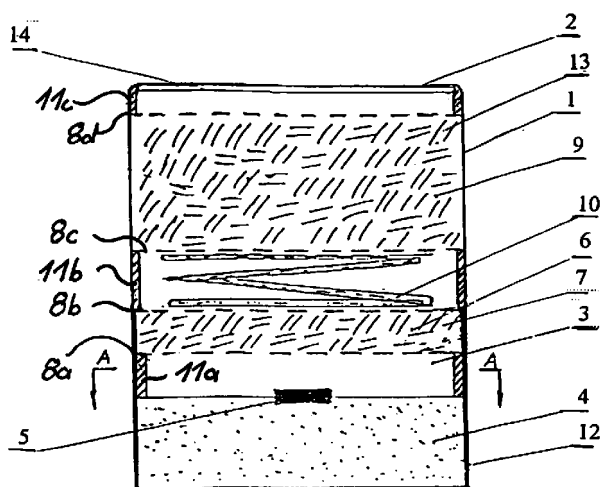


Fig. 3

Eine Vorrichtung mit dem das Verfahren durchgeführt werden kann, umfaßt ein Gehäuse (1), das eine Austrittsöffnung (2) aufweist, eine im Gehäuse (1) angeordnete und von der Wand des Gehäuses (1) wärmeisolierte Brennkammer (3), in der eine pyrotechnische Zusammensetzung (4) und eine Zündvorrich-

Beschreibung**Technisches Gebiet**

5 [0001] Die Erfindung betrifft das Gebiet der Feuerlöschtechnik, insbesondere Verfahren zum Löschen von Bränden durch Gas-Aerosol-Gemische, die beim Verbrennen von pyrotechnischen Zusammensetzungen entstehen.

[0002] Das erfindungsgemäße Verfahren und die Vorrichtung zum Löschen von Bränden gewährleisten ein effektives Löschen von Bränden in extremen Brandsituationen, sowie das Überleben von Menschen und anderen Lebewesen, die sich in der Brandzone befinden.

10

Stand der Technik

[0003] Aus dem russischen Patent 2 072 135 ist ein Verfahren zum Löschen von Bränden bekannt, bei dem beim Verbrennen einer pyrotechnischen Ladung ein Gas-Aerosol-Gemisch entsteht, das mit Verbrennungsprodukten in der Brandzone zusammenwirkt und zur Löschung des Brandes führt. Vor der Einführung in den zu schützenden Raum wird das Gas-Aerosol-Gemisch gekühlt, wobei das Gemisch mit Stoffen zusammenwirkt, die hohe wärmeabsorbierende und gasfreisetzende Eigenschaften aufweisen, wie z.B. Karbonate, Hydrate, Hydroxide, Oxalate, und die die Form von Granulaten oder Tabletten haben.

[0004] Die Vorrichtung zur Verwirklichung dieses Verfahrens besteht aus einem Gehäuse mit einer pyrotechnischen Zusammensetzung, einer Wärmeschutzschicht und einer Austrittsöffnung. Die pyrotechnische Zusammensetzung wird mit einem Standardzünder gezündet. Die Kühlung des Gas-Aerosol-Gemisches, das beim Verbrennen der pyrotechnischen Zusammensetzung entsteht, erfolgt in einem Kühlblock, der als ein mit Kühlmitteln gefüllter Behälter geformt und der im Gehäuse zwischen der pyrotechnischen Zusammensetzung und der Austrittsöffnung angeordnet ist.

[0005] Die Anwendung dieses Verfahrens und der Vorrichtung hat einen entscheidenden Nachteil, nämlich die hohe Toxizität der Verbrennungsprodukte der pyrotechnischen Zusammensetzung, die aus 12% KClO_4 , 60% KNO_3 , 18% $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ und 10% Mg besteht. Bei einer thermischen Zersetzung einer solchen pyrotechnischen Zusammensetzung entstehen unweigerlich die toxischen Gase Cl_2 , NO , NO_2 , NH_3 , HCN , CO , CH_4 .

[0006] Die Verwendung von Karbonaten, Hydraten und Oxalaten als Kühlmittel führt zu einer zusätzlichen höheren Konzentration von toxischen Gasen, die entstehen, wenn diese sich während des Zusammenwirkens mit dem heißen Gas-Aerosol-Gemisch zersetzen. Bei der Zersetzung von Kalium-Oxalat $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ entstehen so CO_2 , CO , H_2O , K_2CO_3 , und bei der Zersetzung von Magnesium-Hydrogencarbonat $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ entstehen MgO , H_2O , CO_2 . Die entstehenden Wasserdämpfe können mit Chlor, Stickstoffdioxid, Kohlendioxidgas reagieren, wodurch die Säuren HCl , HNO_3 , H_2CO_3 entstehen, die wiederum schädlich auf lebende Organismen und anderen Gegenstände in der Umgebung des Brandes wirken.

[0007] Um den Gas-Aerosol-Fluß deutlich abzukühlen, ist es erforderlich, eine Menge der oben genannten Stoffe zu verwenden, deren Masse gleich oder erheblich größer ist als die Masse des aerosolbildenden Gemisches. Dies wiederum führt zu einem größeren Anteil des toxischen Gases, das sich bei der Zersetzung des Kühlmittels bildet.

[0008] Aus dem russischen Patent RU 2 101 504 ist eine pyrotechnische Gas-Aerosol bildende Zusammensetzung bekannt, die als Oxidationsmittel 67 bis 72 Massenprozent Kalium-Nitrat mit einer Teilchenoberfläche von mindestens 1500 cm^2/g , als Brennstoffbindemittel 8 bis 12% Massenprozent Phenolformaldehydharz mit einer Teilchengröße von nicht mehr als 100 μm , und als Rest Gas-Aerosol bildendes Mittel, nämlich Dicyandiamid mit einer Teilchengröße von nicht mehr als 15 μm umfaßt. Die Zusammensetzung kann zusätzlich Kalium-Karbonat, Kalium-Benzoesäure oder Kalium-Hexacyanoferrat in einer Menge von 4 bis 12% der Masse enthalten.

[0009] Als Nachteile dieser pyrotechnischen Zusammensetzung können angeführt werden:

45

- Niedrige Brenngeschwindigkeit der Zusammensetzung (ca. 2,4 mm/s), die eine niedrige Löschgeschwindigkeit verursacht. Die Zusammensetzung verfügt über ein breites Brenntemperaturprofil (von der Kondensationsphase der Zusammensetzung bis zum heißesten Punkt der Flamme), wodurch die Kühlung des feuerlöschenden Gas-Aerosol-Gemisches erschwert wird;

50

- niedriger Massenanteil (nicht mehr als 64%) der festen Phase, die die Hauptkomponente des Gas-Aerosol-Gemisches für die Feuerlöschung ist;

55

- Toxizität der Verbrennungsprodukte der pyrotechnischen Zusammensetzung. Die Zusammensetzung verfügt zwar über einen niedrigeren Gehalt an Gasen wie CO_2 , NH_3 in den Verbrennungsprodukten, das Problem der Toxizität wird jedoch nicht völlig gelöst, da als Produkte der unvollständigen Oxidation CO , NO , HCN in ausreichender Konzentration vorhanden sind.

[0010] Aus dem russischen Patent RU 2 087 170 ist ein Verfahren zum Löschen von Raumbränden bekannt, bei dem in den zu schützenden Raum zuvor vollständig oxidierte und gekühlte Verbrennungsprodukte eines festen Brennstoffes eingeführt werden. Die vollständige Oxidation erfolgt in einem Ejektionsstrom, wobei als Oxidationsmittel Sauerstoff aus der Umgebungsluft oder ein anderes gasförmiges Oxidationsmittel verwendet werden, die in einen Generator unter Druck eingeführt werden. Die Kühlung der Verbrennungsprodukte erfolgt durch Wärmeaustausch zwischen den Wänden eines Wärmetauschers und einem flüssigen Kühlmittel, wie aus Kühlsystemen von Verbrennungsmotoren in Fahrzeugen bekannt.

[0011] Das Verfahren hat folgende wesentliche Nachteile:

- Niedrige Effektivität des Prozesses der vollständigen Oxidation der Produkte der unvollständigen Verbrennung. Das Verfahren sieht vor, daß zur Oxidation Gase aus der Umgebungsluft durch Ejektion eingegeben werden. Die Konzentration des aus der Luft durch Ejektion eingegebenen Sauerstoffs ist jedoch für eine vollständige Oxidation der bei der Verbrennung der Zusammensetzung entstandenen Gase nicht ausreichend. Eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration ist nur durch Erhöhung des Ejektionskoeffizientes möglich, wodurch der Einsatz einer größeren Ejektionsdüse und eine erhebliche Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit des Gas-Aerosol-Gemisches erforderlich werden. Dies führt jedoch zur Druckerhöhung in der Verbrennungskammer. Folglich sind an die Festigkeit des Gehäuses der Vorrichtung höhere Ansprüche zu stellen.

[0012] Falls die Eingabe des Oxidationsmittels aus einer speziellen unter Druck stehenden Gasflasche erfolgt, so ist es ebenfalls erforderlich, die Konstruktion der Vorrichtung aufwendiger zu gestalten.

[0013] Weitere Nachteile sind:

- niedrige Effektivität der Kühlung der Verbrennungsprodukte durch flüssige Kühlmittel aus bekannten Kühlsystemen. So werden zum Beispiel für die Kühlung von Verbrennungsmotoren in der Regel Wasser und Kühlmittel (Mischung aus 40/60 Polyethylenglykol und Wasser) verwendet, deren Siedetemperatur nicht über 100 bis 130°C liegt. Folglich ist zur effektiven Kühlung des bei der Verbrennung entstehenden Gas-Aerosol-Gemisches mit einer Temperatur von 800 bis 100°C entweder eine große Oberfläche für den Wärmeaustausch erforderlich, oder eine hohe Strömungsgeschwindigkeit der Kühlflüssigkeit. Um diese Anforderungen zu erfüllen, ist ein erheblich größerer Metallbehälter der Vorrichtung erforderlich, wodurch die praktische Anwendung erschwert wird.

[0014] Der am nächstliegende Stand der Technik ist ein aus der russischen Patentanmeldung Nr. 94 002 970 bekanntes Verfahren zum Löschen von Raumbränden, daß folgende Verfahrensschritte umfaßt:

- Verbrennen einer Ladung mit Aerosol erzeugender Zusammensetzung;
- Kühlen des erhaltenen Gas-Aerosol-Gemisches, wobei es durch eine wärmeabsorbierende Füllung geführt wird;
- vollständige Oxidation der Verbrennungsprodukte, wobei die das gekühlte Gas-Aerosol-Gemisch durch eine Oxidationsfüllung geführt wird;
- Einführen des Gas-Aerosol-Gemisches in die Brandzone und Löschen des Brandes.

[0015] Bei allen Schritten werden Oxidationskatalysatoren der Verbrennungsprodukte verwendet, ausgewählt aus: Metalle: Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Chrom, Aluminium, Magnium, Kupfer, Platin, Silber, ihre Oxide und/oder Peroxide, Salze, sowie ihre Legierungen und Mischungen. Die Aerosol generierende Zusammensetzung, die wärmeabsorbierende Füllung und die Oxidationsfüllung können mit den genannten Katalysatoren beschichtet sein oder diese in ihren Zusammensetzungen enthalten. Oxidationsmittel werden aus folgenden Stoffen ausgewählt: Ammonium-Nitrat, Kalium-Nitrat, Natrium-Nitrat, Kalium-Nitrat, Barium-Nitrat, Strontium-Nitrat, Ammonium-Perchlorat, Kalium-Perchlorat, Natrium-Perchlorat und ihre Gemische.

[0016] Der wesentliche Nachteil dieses Verfahrens ist die uneffektive Anwendung der Oxidationskatalysatoren. Daher ist der Prozeß der vollständigen Oxidation der Verbrennungsprodukte wenig effektiv. Dies führt zu einem erhöhten Gehalt toxischer Gase in dem Gas-Aerosol-Gemisch.

[0017] Die niedrige Effektivität der vollständigen Oxidation basiert auf folgenden Faktoren:

- Die genannten Katalysatoren in der Gas-Aerosol erzeugenden Zusammensetzung oder auf seiner Oberfläche beeinflussen katalytisch die Reaktionen der Komponentenzersetzung, die in der kondensierten Phase der Zusammensetzung stattfinden und praktisch keine Wirkung auf die Reaktionen in der Gasphase haben. Das Hauptergebnis der Einwirkung dieser Katalysatoren kann nur eine Verlangsamung oder eine Beschleunigung der Komponentenzersetzung sein. Deshalb wird die Zusammensetzung zu langsam oder zu schnell verbrannt. Somit findet eine vollständige Oxidation der Verbrennungsprodukte nicht statt.

- Die genannten Katalysatoren innerhalb des chemischen Kühlmittels beeinflussen hauptsächlich die Geschwindigkeit der Zerlegung. Erst danach, beim Zerlegen von Granulat oder Tabletten der wärmeabsorbierenden Ladung, kann eine katalytische Wirkung auf die Oxidationsreaktionen von CO, NO, HCN, NH₃ ausgeübt werden. Da jedoch die Temperatur der Gase beim Durchlauf der wärmeabsorbierenden Ladung sinkt, ist auch die Effektivität der vollständigen Oxidation niedrig.
 - Die Effektivität einer speziellen Oxidationsfüllung, die unmittelbar vor der Austrittsöffnung angebracht wird, ist ebenfalls nicht sehr hoch. Der Grund hierfür ist vor allem der, daß das Gas-Aerosol-Gemisch an dieser Stelle bereits abgekühlt ankommt. Da die Durchflußgeschwindigkeit durch die Oxidationsfüllung hoch ist, können die Reaktionen der vollständigen Oxidation nicht im vollen Umfang ablaufen. Um die Effektivität der vollständigen Oxidation zu erhöhen, ist eine größere Oxidationsfüllung erforderlich. Dies kann jedoch zu einer niedrigeren Auslaßgeschwindigkeit führen und somit zu einer Druckerhöhung im Gehäuse der Vorrichtung, wodurch das Gehäuse durch eine Explosion zerstört werden kann.
- [0018]** Somit können mit den bekannten technischen Lösungen die erforderlichen Eigenschaften nicht gleichzeitig erreicht werden, nämlich:
- Niedrige Toxizität des Gas-Aerosol-Gemisches;
 - niedrige Temperatur des Gas-Aerosol-Gemisches bei Erhalt einer hohen feuerlöschenden Effektivität.

Offenbarung der Erfindung

- [0019]** Der vorliegenden Erfindung liegen folgende technische Aufgaben zugrunde:
- Verringerung der Toxizität des feuerlöschenden Gas-Aerosol-Gemisches, das in einen zu schützenden Raum gegeben wird, vor allem durch Verringerung des Gehaltes von NO, CO, NH₃, HCN und Verringerung des Anteils von Aerosol-Teilchen mit einer Größe von kleiner als 1 µm;
 - Senkung der Temperatur des feuerlöschenden Gas-Aerosol-Gemisches, das in den zu schützenden Raum gegeben wird, wodurch die Möglichkeit, daß ein Bereich mit Flammen und Funken entsteht, ausgeschlossen wird, wobei die hohe feuerlöschende Effektivität des Gemisches erhalten bleibt.
- [0020]** Die gestellten technischen Aufgaben werden mit dem vorgeschlagenen Verfahren zum Löschen von Bränden gelöst, das darin besteht, daß in den zu schützenden Raum ein Gas-Aerosol-Gemisch gegeben wird, das man mit folgenden Verfahrensschritten erhält:
- a) Zündung einer pyrotechnischen Zusammensetzung, die ein vorher bestimmtes Temperaturprofil beim Brennen und eine vorher bestimmte Zusammensetzung der Gas- und der Aerosolphase gewährleistet;
 - b) vollständige Oxidation der Verbrennungsprodukte der unvollständigen Verbrennung der pyrotechnischen Zusammensetzung, in dem diese durch eine Schicht eines katalytisch aktiven Stoffes geführt werden, der im Maximaltemperaturbereich des Temperaturprofils beim Brennen der Zusammensetzung angeordnet ist, wobei die Temperaturen durch Verlagerung des genannten Profils konstant gehalten werden;
 - c) Kühlung der Verbrennungsprodukte und ihre vollständige Oxidation durch Zusammenwirken mit Stoffen mit hohen wärmeabsorbierenden Eigenschaften und gleichzeitige Filterung der Verbrennungsprodukte nach der Zusammensetzung der Gasphase und der Teilchengröße der Aerosolphase.
- [0021]** Als pyrotechnische Zusammensetzung, die die vorgegebene Zusammensetzung der Gasphase und das Temperaturprofil gewährleistet, wird Gas-Aerosol-Bilder Dicyandiamid, als brennbares Bindemittel ein Polykondensat aus Formaldehyd mit Phenol, und als Oxidationsmittel Kalium-Nitrat verwendet. Dabei bestehen der Gas-Aerosol-Bilder, das Brennstoffbindemittel und das Oxidationsmittel aus jeweils zwei Fraktionen: 40 bis 80 µm und 7 bis 15 µm bei einem Massenverhältnis von 80:20, 70 bis 120 µm und 10 bis 25 µm bei einem Massenverhältnis von 70:30 bzw. 15 bis 25 µm und 1 bis 7 µm bei einem Massenverhältnis von 25:75, bei folgender Zusammensetzung der Komponenten in % der Masse:

5

Gas-Aerosol-Bilder	9 bis 20
brennbares Bindemittel	6 bis 14
Oxidationsmittel	Rest.

10 **[0022]** Beim Brennen gewährleistet die angegebene Zusammensetzung:

- Ein beständiges Temperaturprofil beim Brennen (von 460°C in der kondensierten Phase bis 750°C im heißesten Punkt der Flamme);
- 15 - ein konstantes Verhältnis der Gasphase zur Aerosolphase von 30:70, bei einem Massenanteil der Aerosol-Teilchen der Größe von 1 bis 2 µm in der Aerosolphase von nicht weniger als 70%;
- Beständigkeit der chemischen Zusammensetzung und der Konzentration der Gasphase, die beim Brennen der Zusammensetzung entsteht.

20

[0023] Falls es erforderlich ist, die Brenngeschwindigkeit der pyrotechnischen Zusammensetzung zu erhöhen, so ist der Anteil der Teilchen kleiner Größe zu erhöhen. Dies wird dadurch erreicht, daß als Gas-Aerosol-Bilder Dicyandiamid mit einer Teilchengröße von 40 bis 80 µm und 7 bis 15 µm bei einem Massenverhältnis von 10:90, als Oxidationsmittel Kalium-Nitrat mit einer Teilchengröße von 15 bis 25 µm und 1 bis 7 µm bei einem Massenverhältnis von 5:95, und als

25

Bindemittel ein Polykondensat aus Formaldehyd mit Phenol verwendet wird, wobei die Zusammensetzung der Komponenten in Massenprozent wie folgt ist:

30

Gas-Aerosol-Bilder	9 bis 20
Brennbares Bindemittel	6 bis 14
Oxidationsmittel	Rest.

35

[0024] Dabei werden Teilchen des Phenol-Formaldehyd-Harzes vorher in Ethylspiritus gelöst. Die erhaltene 60%-ige Lösung wird für den Erhalt der pyrotechnischen Zusammensetzung verwendet. Während des Erhaltes der Zusammensetzung wird der Ethylspiritus entfernt. Diese Lösung gewährleistet ein Brenntemperaturprofil von 460°C in der kondensierten Phase bis 1050°C im heißesten Punkt der Flamme.

40

[0025] Nach heutigen Erkenntnissen (V.S. Ilićkin, V.G. Vasil'ev, V.L. Smirnov. "Eksperimental'noe obosnovanie metoda opredelenija toksičnosti produktov gorenija židkich i poruškoobraznych veščestv." *Požarovzryvbezopasnost'*, 1997 Nr. 4, S. 11-15) über die Toxizität von Verbrennungsprodukten aus flüssigen und pulverförmigen Stoffen geht man davon aus, daß praktisch alle organischen Stoffe, deren Moleküle Kohlenstoff und Stickstoff enthalten, und die potentiell Komponente eines Gas-Aerosol-Gemisches sein können, während ihrer Thermooxidationszerlegung und Verbrennung toxische gasartige Stoffe auscheiden wie NO, CO, CO₂, HCN, NH₃ usw. Um die schädliche toxische Wirkung des feuerlöschenden Gas-Aerosol-Gemisches auf den Menschen, auf lebende Organismen und auf die Umwelt zu minimieren, muß beim Verfahren zur Einführung eines Gas-Aerosol-Gemisches in einen zu schützenden Raum und bei der Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens eine effektive Neutralisierung dieser Gase vorgesehen werden. In diesem Zusammenhang wendet man bei der Durchführung des vorgeschlagenen Verfahrens Operationen der vollständigen Oxidation auf der Oberfläche katalytisch aktiver Stoffe an, gewählt aus der Gruppe künstlicher Alumosilikate (z.B. Zeolith).

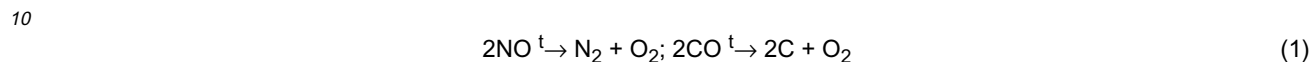
50

[0026] Gegenwärtig sind folgende Typen künstlicher Zeolithe bekannt: KA, NaA, NaX, die in der US-Klassifikation den Typen 3A, 4A, 13X entsprechen. Die Struktur der Zeolithe des Types A besteht aus kleineren und größeren Adsorptionshöhlräumen. Die chemische Formel des NaA-Zeolithes ist: Na₂O • Al₂O₃ • 2SiO₂ • 4SH₂O. Eine Elementarzelle besteht aus einem größeren und einem kleineren Hohlraum. Der größere Hohlraum hat eine praktisch sphärische Form mit einem Durchmesser von 1,14 nm. Er ist über achthgliedrige Sauerstoffringe mit einem Durchmesser von 0,42 nm mit sechs benachbarten größeren Hohlräumen und über sechsgliedrige Sauerstoffringe mit einem Durchmesser von 0,22 nm mit acht kleineren Hohlräumen verbunden. Figur 1 zeigt die Struktur synthetischer Zeolithe der Typen A (a) und X

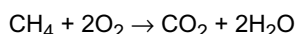
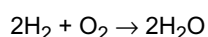
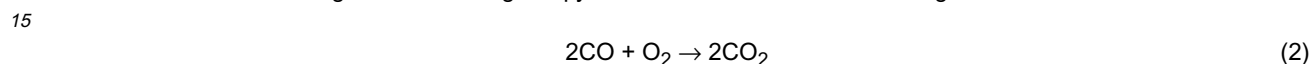
55

(b). Das Zeolith des Typen X hat einen ähnlichen Strukturaufbau. Der Unterschied besteht darin, daß jeder größere Hohlraum vier Eintrittsöffnungen aufweist, die von zwölfgliedrigen Sauerstoffringen mit einem Durchmesser von 0,8 bis 0,9 nm gebildet werden. Daher ist die Struktur der Zeolithe dieses Typs offener und zugänglicher für Gasmoleküle (N.V. Kel'cev. "Osnovy adsorbcionnoj tehniki." M.:Chimija. 1984).

- 5 **[0027]** Das beim Brennen der pyrotechnischen Zusammensetzung ausgeschiedene heiße ($\tau \approx 750^\circ\text{C}$) Gas-Aerosol führt zur Erwärmung der Zeolithoberfläche. Die Temperaturerhöhung führt zur Verstärkung der thermischen Pulsation des Zeolithgitters, wodurch ein leichteres Eindringen der Gasmoleküle in den Adsorptionshohlraum möglich ist, der von den Sauerstoffringen gebildet wird. Innerhalb des Hohlraums entstehen Bedingungen (Temperatur, Druck), bei denen auf der aktiven Oberfläche der Zeolithhohlräume Reaktionen katalytischer Neutralisation ablaufen:



[0028] Der bei diesen Reaktionen entstehende Sauerstoff wird in den Reaktionen der vollständigen Oxidation der Produkte der unvollständigen Verbrennung der pyrotechnischen Zusammensetzung verbraucht:



- [0029]** Die Neutralisationsreaktionen (1) und die folgenden Reaktionen der vollständigen Oxidation (2) verlaufen effektiv bei Temperaturen über 700°C . Der Bereich der vollständigen Oxidation, ausgebildet in Form einer Zeolithschicht, die zwischen zwei metallischen Gittern eingeschlossen ist, wird in diesem Zusammenhang im Bereich der höchsten Brenntemperatur (750°C) der vorgegebenen pyrotechnischen Zusammensetzung angeordnet. Bei Temperaturen unter 700°C ist die Geschwindigkeit der Reaktionen (1) und (2) niedrig. Bei Temperaturen über 800°C finden größere thermische Pulsationen der Zeolithgitter statt, die zum Zusammenbruch der Hohlräume führen und die Reaktionen finden gar nicht statt. In diesem Fall ist es zweckmäßig, als katalytisch aktiven Stoff künstlich erhaltenes Granulat eines aktivierten Aluminiumoxids (Al_2O_3) mit poröser Struktur zu verwenden. Dieses Granulat kann thermischen Pulsationen der Struktur bis zu 1100°C widerstehen, ohne daß sie zerstört wird.

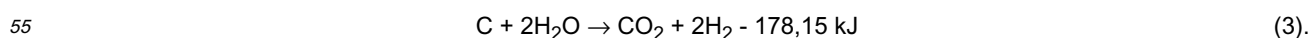
- [0030]** Die Effektivität der katalytischen Reaktionen kann dadurch erhöht werden, daß das Zeolith auf einem Gitter aus Kupfer oder einer Kupferlegierung angebracht wird. Bei der thermischen Pulsation der Zeolithstruktur können in diese Cu^{2+} -Kationen anstelle von Na^+ -Kationen eingebracht werden. Der durch die Einwirkung des heißen Gas-Aerosol-Gemisches entstehende modifizierte Zeolith erhöht seine katalytische Aktivität, und infolgedessen sinkt die Konzentration der toxischen Gase innerhalb des Gas-Aerosol-Gemisches.

- [0031]** Als katalytisch aktiver Stoff mit hochentwickelter Oberfläche (300 bis $345 \text{ m}^2/\text{g}$) kann auch hochporöses aktiviertes Aluminiumoxid verwendet werden.

- 40 **[0032]** Nach der katalytischen Oxidation gelangt die Gasphase in einen Raum, der den Block der vollständigen Oxidation und den Kühlblock trennt, wo sie sich mit der festen Phase der Verbrennungsprodukte der pyrotechnischen Zusammensetzung vermischt.

- [0033]** Das von den toxischen Produkten der unvollständigen Verbrennung gereinigte Gas-Aerosol-Gemisch kühlt durch einen direkten Kontakt mit dem festen Kühlmittel ab. Als feste Kühlmittel werden Stoffe mit hoher wärmeabsorbierender Eigenschaft verwendet, wie: Silikagel, Zeolith und ihre Gemische sowie Aluminiumoxid. Diese Stoffe verfügen über hochentwickelte Oberflächen und poröse Strukturen, die verschiedene chemische Verbindungen adsorbieren können, u.a. auch Wasser. So beträgt das Volumen des größeren Hohlraums beim Zeolith des Typen "A" $V_b = 0,776 \text{ nm}^3$. In ihn passen bis zu 24 Wassermoleküle.

- 50 **[0034]** Die Kühlung des Gas-Aerosol-Gemisches mit dem genannten festen Kühlmittel erfolgt durch Wärmeaustausch. Dabei wird die Wärme des heißen Gemisches zur Erwärmung des festen Kühlmittels, zur Desorption des Wassers und zur Überführung des Wassers in den dampffartigen Zustand verbraucht. Kohlenstoff, der beim Verbrennen der pyrotechnischen Zusammensetzung ausgeschieden wird, geht als Ergebnis der Reaktion (1) endothermische Reaktionen mit den desorbierten Wasserdämpfen ein entsprechend:



[0035] Dieser Umstand führt ebenfalls zu einer zusätzlichen Kühlung des Gas-Aerosol-Gemisches. Als Ergebnis tritt in den zu schützenden Raum ein Gemisch mit niedriger Temperatur und ohne Funken und Flammen ein. Seine feuer-

löschende Wirkung hängt im wesentlichen mit zwei Faktoren zusammen:

- Wärmeabfuhr von den Brandflammen;

- 5 - Deaktivierung der aktiven Atome und der Radikale der Brandflammen auf der Oberfläche der festen hochaktiven Aerosol-Teilchen. Die Löschung des Brandes erfolgt innerhalb weniger Sekunden und dabei wird keine schädliche Wirkung auf lebende Organismen und die Umwelt ausgeübt.

10 **[0036]** Eine Vergleichsanalyse des vorgeschlagenen Verfahrens mit dem nächstliegenden Stand der Technik führt zu folgenden wesentlichen Unterschieden:

- Das Verfahren der katalytischen vollständigen Oxidation der Produkte der unvollständigen Verbrennung wird durchgeführt

15 a) vor der Kühlung des Gas-Aerosol-Gemisches;

b) auf der hochentwickelten Oberfläche von Stoffen, ausgewählt aus der Gruppe der Alumosilikate, z.B. Zeolith;

20 c) im Maximaltemperaturbereich (750°C) des Temperaturprofils der Verbrennung der pyrotechnischen Zusammensetzung, wobei der Wert der Maximaltemperatur bis zum Ende der Verbrennung konstant gehalten wird;

25 d) mit nachfolgender Vermischung im Raum zwischen dem Block der vollständigen Oxidation und dem Kühlblock;

- Die Verwendung einer vorgegebenen pyrotechnischen Zusammensetzung, die ein beständiges Temperaturprofil und die Zusammensetzung der Gasphase gewährleistet und als Gas-Aerosol-Bilder Dicyandiamid, als brennbares Bindemittel ein Polykondensat aus Formaldehyd mit Phenol, und als Oxidationsmittel Kalium-Nitrat enthält. Dabei bestehen der Gas-Aerosol-Bilder, das Brennstoffbindemittel und das Oxidationsmittel aus jeweils zwei Fraktionen: 30 40 bis 80 µm und 7 bis 15 µm bei einem Massenverhältnis von 80:20, 70 bis 120 µm und 10 bis 25 µm bei einem Massenverhältnis von 70:30 bzw. 15 bis 25 µm und 1 bis 7 µm bei einem Massenverhältnis von 25:75, bei folgender Zusammensetzung der Komponenten in Massenprozent:

35

Gas-Aerosol-Bilder	9 bis 20
brennbares Bindemittel	6 bis 14
Oxidationsmittel	Rest;

40

- Die Verwendung eines festen Kühlmittels, ausgewählt aus der Gruppe der Silikagele, Alumosilikate (Zeolith).

45 **[0037]** Das vorgeschlagene Verfahren zum Löschen von Bränden kann mit den bekannten Vorrichtungen zum Löschen von Bränden nicht im vollen Umfang verwirklicht werden.

[0038] Es ist eine Vorrichtung zum Löschen von Bränden bekannt (RU 2 072 135), bestehend aus einem Gehäuse mit einer pyrotechnischen Ladung, einer Wärmeschutzschicht, einer Austrittsöffnung, einer Zündvorrichtung und einem Kühlblock. Der Kühlblock ist dabei in Form eines Raumes ausgebildet, der mit Granulat oder Tabletten eines Kühlmittels gefüllt ist, und der zwischen der pyrotechnischen Ladung und der Austrittsöffnung angeordnet ist. Die Kühlmittel sind ausgewählt aus: Karbonaten, Hydraten, Hydroxiden und Oxalaten, die über hohe wärmeabsorbierende Eigenschaften und hohe gasausscheidende Eigenschaften verfügen.

50 **[0039]** Der wesentliche Nachteil dieser Vorrichtung besteht darin, daß sie den Erhalt eines nicht toxischen Gas-Aerosol-Gemisches nicht gewährleisten kann. Der Grund dafür ist, daß der Kühlblock vor der Austrittsöffnung angeordnet ist, und der Kühlprozeß selbst von der Ausscheidung toxischer Kohlenstoffoxide begleitet wird, die ohne vollständige Oxidation und Filtration zusammen mit dem Gas-Aerosol-Gemisch in den zu schützenden Raum gelangen.

55 **[0040]** Als nächster Stand der Technik zur vorgeschlagenen Vorrichtung wird eine aus der russischen Patentanmeldung Nr. 94 002 970 bekannte Vorrichtung angesehen, die einen wärmebeständigen Container umfaßt, in dem hinter-

einander eine aerosolgenerierende Ladung, eine wärmeabsorbierende Ladung, und eine Oxidationsladung vorgesehen sind, die vor der Austrittsöffnung angeordnet ist. Dabei können alle genannten Ladungen Oxidationskatalysatoren beinhalten, ausgewählt aus folgenden Metallen: Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Chrom, Aluminium, Magnium, Kupfer, Platin, Silber, sowie ihre Oxide und/oder Peroxide, Salze der genannten Metalle, ihre Legierungen und Gemische. Die wärmeabsorbierende Ladung kann zusätzlich 10 bis 60 % der Masse eines Oxidationsmittels enthalten, der aus Ammonium-, Kalium-, Natrium-, Calcium-, Barium-, Strontium-Nitraten ausgewählt wird oder aus Ammonium-, Kalium-, Natrium-Perchloraten oder aus ihren Gemischen.

[0041] Die genannte Vorrichtung hat einen wesentlichen Nachteil, nämlich die hohe Toxizität des feuerlöschenden Gas-Aerosol-Gemisches. Dieser Nachteil läßt sich durch die Auswahl der Stoffe erklären, die als Oxidationsmittel eingesetzt werden. Diese Stoffe scheiden während ihrer Zerlegung nicht nur Sauerstoff aus, der zur vollständigen Oxidation von CO, NO, NH₃, HCN dient, sondern auch toxische Produkte. So wird bei der Zerlegung der Nitrats NO, NO₂ ausgeschieden, und bei der Zerlegung der Perchlorate - HCl, NH₃, Cl₂. Unabhängig davon, wo das Oxidationsmittel dieses Typen angeordnet ist, nämlich als Bestandteil der wärmeabsorbierenden Ladung oder als gesonderte Oxidationsladung, enthält das aus dieser Vorrichtung austretende Gas-Aerosol-Gemisch somit toxische Produkte.

[0042] Die vorgeschlagene Vorrichtung beseitigt diese Nachteile.

[0043] Der vorgeschlagenen Vorrichtung liegen folgende technische Aufgaben zugrunde:

- Senkung der Toxizität des feuerlöschenden Gas-Aerosol-Gemisches durch höhere Effektivität der vollständigen Oxidation der Verbrennungsprodukte;
- einfachere Konstruktion der Vorrichtung bei Gewährleistung hoher feuerlöschender Effektivität und höherer Sicherheit bei der Anwendung.

[0044] Die gestellten technischen Aufgaben werden durch die vorgeschlagene Vorrichtung zum Löschen von Bränden gelöst, bestehend aus einem Gehäuse mit einer Austrittsöffnung, einer von den Gehäusewänden wärmeisolierten Brennkammer mit in ihr angeordneten pyrotechnischen Zusammensetzung, einer Zündvorrichtung, einem Block der katalytischen vollständigen Oxidation, der in Form zweier metallischer Gitter ausgebildet ist, wobei der Raum zwischen den Gittern mit katalytisch aktivem Alumosilikat (z.B. Zeolith-Granulat) gefüllt ist. Über dem Block der vollständigen Oxidation ist ein Kühlblock angeordnet. Ein Raum zwischen den Blöcken dient zur Vermischung der vollständig oxidierten Gasphase mit der festen Phase der Verbrennungsprodukte. Der Kühlblock ist in Form wenigstens zweier Gitter ausgebildet, deren Zwischenraum mit Granulat aus Stoffen gefüllt ist, ausgewählt aus der Gruppe der Alumosilikate, Silikagele oder ihren Gemischen mit natürlicher oder künstlicher Feuchtigkeit.

[0045] Die Anzahl und die Größe der Öffnungen in den Gittern, die für den Block der vollständigen Oxidation und den Kühlblock verwendet werden, hängt von der erforderlichen Ausströmungsgeschwindigkeit des Gas-Aerosol-Gemisches ab und wird durch Versuche unter Berücksichtigung des gasodynamischen Widerstandes dieser Blöcke festgestellt.

[0046] Zur Regulierung des gasodynamischen Widerstandes verwendet man Granulat in verschiedenen geometrischen Formen (Zylinder, Kegel) sowie in verschiedenen Funktionen der Granulatverteilung im Bezug auf die Größe. Eine wesentliche Rolle spielt dabei der Abstand zwischen den Gittern, der den mit Granulat zu füllenden Raum festlegt. Mit einem Feststellring mit vorgegebener Höhe kann jedes Gitterpaar relativ zu einander angeordnet werden.

[0047] Die Vorrichtung zum Löschen von Bränden ist zusätzlich mit einer Kompensationseinheit versehen, die in Form einer elastischen Feder ausgebildet und in verschiedenen Bereichen des Gehäuses angeordnet sein kann. Diese Einheit kompensiert die lineare Verlagerung des Temperaturprofils beim Brennen der pyrotechnischen Zusammensetzung und gewährleistet einen konstanten Abstand zwischen dem Maximaltemperaturbereich des Temperaturprofils beim Brennen und dem Block der katalytischen vollständigen Oxidation.

Kurze Beschreibung der Figuren und der Zeichnungen

[0048] Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachstehend anhand von Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen

- Fig. 1 eine Zeolith-Struktur vom Typ A;
- Fig. 2 eine Zeolith-Struktur vom Typ X;
- Fig. 3 eine erste Ausführungsform einer Vorrichtung um Löschen von Bränden;
- Fig. 4 den Schnitt A-A von Fig. 3;
- Fig. 5 eine zweite Ausführungsform der Vorrichtung um Löschen von Bränden;
- Fig. 6 den Schnitt A-A von Fig. 5;
- Fig. 7 den Schnitt B-B von Fig. 5;
- Fig. 8 eine dritte Ausführungsform der Vorrichtung um Löschen von Bränden;
- Fig. 9 den Schnitt A-A von Fig. 8.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung

[0049] Die in Fig. 3 gezeigte Vorrichtung weist ein zylindrisches Gehäuse 1 mit einem Innendurchmesser von ca. 50 mm auf, in dessen einem, in Fig. 3 unteren Ende eine gepreßte pyrotechnische Zusammensetzung 4 angeordnet ist, auf der zentral einer Zündvorrichtung 5 angebracht ist. Auf die obere Stirnseite der Zusammensetzung 4 ist ein Distanzring 11a mit einer Höhe von 10 mm gelegt, dessen Außendurchmesser im wesentlichen dem Innendurchmesser des Gehäuses 1 entspricht. Auf dem Distanzring 11a ist ein Block 6 für eine vollständige Oxidation angeordnet, der zwei in Längsrichtung des Gehäuses 1 im Abstand angeordnete Messinggitter 8a, 8b mit einem Öffnungsdurchmesser von 2,0 mm umfaßt, zwischen denen 10 g eines künstlichen Zeoliths 7 des Typen A (NaY) mit natürlicher Feuchtigkeit platziert sind, dessen Granulat kugelförmig ausgebildet ist (Durchmesser der Kugeln 2,6 bis 4,5 mm).

[0050] Innerhalb des Distanzringes 11a ist zwischen der pyrotechnischen Zusammensetzung und dem Kühlblock 6 eine Brennkammer 3 gebildet.

[0051] Im Bereich der pyrotechnischen Zusammensetzung 4, der Brennkammer 3 und dem Block 7 ist die Gehäusewand mit einem Wärmeschutz 12 versehen.

[0052] Auf dem oberen Gitter 8b ist eine Kompensationseinheit in Form einer Stahlfeder 10 angeordnet, die von einem Distanzring 11b mit einer Höhe von 12mm umgeben wird, auf dem sich ein Kühlblock 9 abstützt, der zwei in Längsrichtung des Gehäuses 1 im Abstand angeordnete Messinggitter 8c, 8d in Form von Netzen mit einer Zellengröße von 2,0 x 2,0 mm umfaßt, zwischen denen 30 g eines kugelförmigen Zeoliths 13 des Typen A (NaY) 7 mit natürlicher Feuchtigkeit angeordnet sind. Auf dem oberen Gitter 8d des Kühlblocks 9 ist ein Distanzring 11c aus Metall platziert, auf den als Schutzschicht eine Aluminiumfolie 14 mit einer Dicke von 0,02 mm gelegt ist, nach der die Austrittsöffnung 2 durch eine auf die Stirnseite der zylindrischen Gehäuseoberfläche gewickelte Folie hermetisch verschlossen ist.

[0053] Die in den Fig. 5 bis 7 gezeigte zweite Ausführungsform der Vorrichtung unterscheidet sich von der ersten Ausführung dadurch, daß zwei Kühlblöcke 9a, 9b vorgesehen sind, die durch einen Distanzring 11d im Abstand gehalten werden. In dem Block 6 für die vollständige Oxidation sind vier in Längsrichtung des Gehäuses 1 verlaufende Durchgangskanäle 15 vorgesehen. In dem angrenzenden Kühlblock 9a sind ebenfalls vier in Längsrichtung des Gehäuses 1 verlaufende Durchgangskanäle 17 ausgebildet, die zu den Kanälen 15 versetzt sind. Die Feder 10 ist unterhalb der Zusammensetzung 4 im Gehäuse 1 vorgesehen, da die pyrotechnische Zusammensetzung 4 nicht mit den Wänden des Wärmeschutzes 12 adhäsiv verbunden ist. Die Zündvorrichtung 5 ist in einem zentralen Kanal der Zusammensetzung 4 untergebracht.

[0054] Bei der in Fig. 8 und 9 gezeigten dritten Ausführungsform sind ebenfalls zwei Kühlblöcke 9a, 9b vorgesehen, zwischen deren zugewandten Gittern 8d, 8e die Feder 10 angeordnet ist. Kanäle sind in den Blöcken 6 und 9a, 9b nicht ausgebildet. Der Mantel 16 des Gehäuses 1 ist zur Thermoisolierung durch Rippen versteift. In den Hohlraum zwischen den Rippen ist ein wärmeabsorbierender Stoff gefüllt ist, z.B. Zeolith-Teilchen. Die Zündvorrichtung 5 ist dezentral auf der Zusammensetzung angebracht.

[0055] Die Vorrichtung von Fig. 3 funktioniert folgendermaßen:

[0056] Beim Entstehen eines Brandes zündet die Zündvorrichtung 5 die pyrotechnische Zusammensetzung 4, die in der Brennkammer 3 angeordnet ist. Beim Verbrennen der pyrotechnischen Zusammensetzung 4 entsteht ein heißes Gas-Aerosol-Gemisch, bestehend aus einer festen Phase von Aerosol-Teilchen (K_2CO_3 , $KHCO_3$, NH_4HCO_3 , KNO_3 , C u.a.) und einer Gasphase (CO , CO_2 , NO , NO_2 , HCN , NH_3 , CH_4 , H_2O). Das erhaltene Gas-Aerosol-Gemisch tritt durch die Öffnungen des Gitters 8a in den Block 6 zur katalytischen vollständigen Oxidation, wo es mit dem Granulat des Aluminosilikats (Zeolith) 7 zusammenwirkt.

[0057] Teilchen der festen Phase des Gas-Aerosol-Gemisches, die erheblich größer sind als die Fenster im Innenhohlraum des Zeoliths (Fig. 1), fließen nicht in die Hohlräume, sondern an der Zeolithoberfläche entlang durch Kanäle, die im Granulat beim Einschütten entstanden sind.

[0058] Gase, deren Moleküle die Größe von 0,4 nm nicht übersteigen (CO , CO_2 , NH_3 , NO , NO_2), gelangen durch die Fenster in der Zeolithstruktur in seine Innenhohlräume, die durch Sauerstoffatome gebildet werden, wo ihre katalytische vollständige Oxidation bei einer Temperatur von ca. 750°C auch stattfindet.

[0059] Um die Beständigkeit des chemischen und des Massengemisches der Gasphase und der festen Phase sowie die Stabilität der Temperaturbedingungen zu gewährleisten, wird eine pyrotechnische Zusammensetzung mit einer vorgegebenen Funktion im Bezug auf die Teilchengröße ihrer Bestandteile und deren vorgegebenem Massenanteil verwendet.

[0060] Um Temperaturschwankungen während der vollständigen Oxidation aufgrund von Verlagerungen des Maximaltemperaturbereiches des Temperaturprofils beim Brennen der Zusammensetzung zu vermeiden, ist die Vorrichtung mit der Stahlfeder 10 versehen, die durch die Federkraft den Block 6 der katalytischen vollständigen Oxidation an den Distanzring 11a drückt. Die Höhe des Distanzringes 11a gewährleistet einen konstanten Abstand zwischen dem Maximaltemperaturbereich des Temperaturprofils beim Brennen der Zusammensetzung und dem Block 6 der katalytischen vollständigen Oxidation.

[0061] Während des Verbrennens der Zusammensetzung folgt der Block 6 der katalytischen vollständigen Oxidation langsam dem sich verlagernden Temperaturprofil. Damit bleibt der Block 6 der katalytischen vollständigen Oxidation ständig im Maximaltemperaturbereich bis zum Ende des Brennvorgangs der Zusammensetzung.

[0062] Unter dem Druck der Verbrennungsprodukte der vollständigen Oxidation gelangen die Gasphase und die feste Phase in den Raum zwischen dem Block 6 der vollständigen Oxidation und dem Kühlblock 9, wo sie sich vermischen. Das entstandene Gas-Aerosol-Gemisch gelangt in den Kühlblock 9. Die Kühlung erfolgt infolge des Zusammenwirkens mit dem Granulat des Kühlmittels 13, wobei als Kühlmittel Zeolith, Silikagel oder ihre Gemische mit natürlicher oder künstlicher Feuchtigkeit verwendet werden können. Die Wärme des Gas-Aerosol-Gemisches wird verbraucht zur Erwärmung des Granulats, zur Desorption des Wassers, seine Umwandlung in Dampf, sowie für ablaufende endothermische Reaktionen (3).

[0063] Beim Durchlaufen durch den Kühlblock 9 wird das Gas-Aerosol-Gemisch gleichzeitig gefiltert, wobei dies durch die Adsorption der Gase auf der Oberfläche der Innenhohlräume des Zeoliths stattfindet, während größere Aerosolteilchen durch Zusammenstöße in Kanälen dispergieren, die durch das Granulat des Kühlmittels 13 gebildet werden.

[0064] Die Fixierung des Kühlblocks 9 im Gehäuse 1 erfolgt über die Distanzringe 11a,b,c.

[0065] Das vollständig oxidierte, gekühlte und gefilterte Gas-Aerosol-Gemisch durchreißt den Sicherheitsfilm 14, der z.B. aus Aluminiumfolie bestehen kann, tritt in den zu schützenden Raum und löscht den Brand.

[0066] Beim Verwenden einer pyrotechnischen Zusammensetzung mit progressiver Brennform (z.B. Zylinder mit einem oder mehreren Kanälen verschiedener Geometrie; zwei oder mehr Zylinder eines Durchmessers; zwei oder mehr Zylinder verschiedener Durchmesser; in der Art "Rohr im Rohr" u.ä.), wenn der Gas-Aerosol-Fluß pro Zeiteinheit sehr groß ist, können der Block 6 der vollständigen Oxidation und der Kühlblock 9 mit zusätzlichen Kanälen 15 versehen werden (Fig. 6, 7), die der Druckminderung und einer sicheren Arbeitsweise der Vorrichtung dienen.

Beispiel:

[0067] Die Vorrichtung von Fig. 3 zum Löschen von Bränden wird zum Löschen eines Versuchsbrandes vorbereitet. Dazu werden 100 g einer pyrotechnischen Zusammensetzung genommen, zu deren Zubereitung 18,33 g eines 60% - tigen Gemisches aus Phenol-Formaldehyd-Harz in Ethylenspiritus in einen Schaufelmischer gegeben werden. Der Anteil an Phenol-Formaldehyd-Harz beträgt also 11,0 g.

[0068] Die Lösung wird in einem Reaktor mit einem Wassermantel bis auf +50°C erwärmt und in einem Mischer aufbereitet, der sich mit einer Geschwindigkeit von 85 Umdrehungen in der Minute dreht. Die Dauer der Auflösung im Ethylenspiritus beträgt eine Stunde. Die fertige Lösung enthält keine Gerinnsel von nicht aufgelöstem Harz.

[0069] Zu der genannten Lösungsmenge werden 17,5 g Kalium-Nitrat mit einer Teilchengröße von 15 bis 25 µm zugegeben und 5 Minuten lang umgerührt. Danach werden unter Rühren 15,2 g Dicyandiamid mit einer Teilchengröße von 40 bis 80 µm zugegeben. Nach 5 Minuten Rühren werden 52,5 g Kalium-Nitrat mit einer Teilchengröße von 1 bis 7 µm zugegeben, es wird 10 Minuten lang gerührt, danach werden 3,8 g Dicyandiamid mit einer Teilchengröße von 7 bis 15 µm zugegeben und es wird weitere 10 Minuten lang gerührt. Nach der endgültigen Vermischung wird die Lösung bei sich drehenden Schaufeln des Mixers getrocknet. Dabei wird die Lösung bei Lufttemperatur und einem Überdruck von 1 kg/cm² 15 Minuten lang mit Luft beblasen.

[0070] Das erhaltene Gemisch wird in einem Granulator plziert, der mit Kalibrierungskammern mit einem Durchmesser von 1,5 mm versehen ist. Nach Durchlauf des Gemisches durch die Kalibrierungskammern erhält man ein Granulat des Gemisches mit einer Länge von 3 mm und folgendem Massenverhältnis der Komponenten: Kalium-Nitrat 70±0,5 % der Masse, Diziandiamid - 19±0,5 % der Masse, Phenol-Formaldehyd-Harz - 11±0,5 % der Masse.

[0071] Das erhaltene Granulat wird in Rinnen plziert, die in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von +45°C angeordnet werden. Während des Trocknens, das 4 Stunden dauert, übersteigt der Gehalt der restlichen flüchtigen Bestandteile nicht 0,8 % der Masse.

[0072] Aus dem erhaltenen Granulat wird die Zusammensetzung durch Dichtpressen bei einem spezifischen Druck von 1000 kp/cm² (100 MPa) geformt. Das Pressen erfolgt durch einmaliges Einpressen bei einer Geschwindigkeit von 0,003 m/s mit nachfolgendem Halten unter Druck während 5 Sekunden in einem zylindrischen Wärmeschutz aus Papier mit einer Wandstärke von 1,5 mm.

[0073] Damit gibt man der pyrotechnischen Zusammensetzung 4 eine zylindrische kanallose Form mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Vertiefung in ihrem Mittelteil, in der eine Standardzündvorrichtung 5 mit einer Masse von 1 g plziert wird.

[0074] Die Vorrichtung wird weiter nach Figur 3 zusammengesetzt.

[0075] Die zusammengesetzte Vorrichtung zum Löschen von Bränden wurde zum Löschen von Benzin verwendet, um einen Brand in Fertigungsräumen zu simulieren. Das Volumen des zu schützenden Raumes war 2,5 m³ groß pro 100 g der pyrotechnischen Zusammensetzung.

[0076] 30 Sekunden nach Betriebsbeginn der Vorrichtung konnte optisch die Löschung des Benzinbrandes beobach-

tet werden, wobei das Benzin auf einem Blech von 1 m² Fläche ausgeschüttet wurde.

[0077] Im Verlaufe der Versuche wurden folgende Daten festgehalten: Brenngeschwindigkeit der pyrotechnischen Zusammensetzung, Massenanteil der festen Phase des Aerosols, Massenanteil der Teilchen der Größe von 1 bis 2 µm im Aerosol, feuerlöschende Konzentration, Brenntemperatur der Zusammensetzung, sowie die Temperatur des Gehäuses, sowohl an der Austrittsöffnung als auch in einer Entfernung von 200 mm von der Austrittsöffnung (die Messung erfolgte mit einem thermoelektrischen Kontaktverfahren mit Chromel-Alumel-Thermoelementen mit einem Lötdurchmesser von 100 µm).

[0078] Die Gehaltsanalyse der toxischen Produkte im Gas-Aerosol-Gemisch erfolgte durch Entnahme von Proben über Luftleitungen, die im mittleren Teil der Versuchskammer angeordnet waren.

[0079] Zur Bestimmung von Kohlenstoffoxid und Methan wurden Gasproben in eine Gasbürette mit Wasserverschluß entnommen, und wurden danach mit einem Gaschromatographie-Verfahren auf einem Chromatograph mit einem Wärmeleitungsdetektor analysiert. Die verlängerbare Chromatographiesäule bestand aus Glas, hatte eine Länge von 2,4 m und einen Innendurchmesser von 2,5 mm. Die Geschwindigkeit des Trägergases (Helium) - 30 cm³/Min., Säulentemperatur - 32°C, Dosis - 1 cm³. Die Chromatogramme wurden mit dem Schreiber TC-1601 registriert. Die Ergebnisse lagen in Volumen-Prozent vor und wurden in Konzentration von Milligramm pro Kubikmeter für folgende Bedingungen umgerechnet: Druck - 760 mm der Quecksilbersäule und Temperatur = 293 K. Unterste Meßgrenze - 0,001 im Volumen, entsprechend einer Konzentration von 11 mg/m³.

[0080] Zur Bestimmung von Ammoniak, Stickstoffoxiden und Cyaniden wurde die Gasphase über einen mit Wasser gefüllten Auffangbehälter mit Glasfilter 10 Minuten lang mit einem Druckmischer gemischt, mit einer Geschwindigkeit von 2 l/Min.

[0081] Das Ammoniak wurde durch ein Kolorimetrieverfahren ermittelt, über das Produkt des Zusammenwirkens mit einem Neßler-Reagens. Die unterste Meßgrenze im Bezug auf die Probemenge (2 ml) waren 2 µg, was einer Konzentration von 0,5 mg/m³ entspricht.

[0082] Das Stickstoffoxid wurde durch ein Kolorimetrieverfahren ermittelt, über das Produkt des Zusammenwirkens mit einem Griess-Ilosvay-Reagens. Die unterste Meßgrenze im Bezug auf die Probemenge (2 ml) waren 0,3 µg, was einer Konzentration von 0,075 mg/m³ entspricht.

[0083] Cyanide wurden durch ein Kolorimetrieverfahren ermittelt, über die Reaktion der Entstehung von Eisen-Rhodauid. Die unterste Meßgrenze im Bezug auf die Probemenge (5 ml) waren 2 µg, was einer Konzentration von 0,1 mg/m³ entspricht.

[0084] Die Meßergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben.

5	Zusammensetzung, Brenngeschwindigkeit und feuerlöschende Charakteristika der Erfindung und des nächstgelegenen Standes der Technik:					
	Bezeichnung der Komponenten in der Zusammensetzung	Komponentenmenge in % der Masse bei der Erfindung mit vorgegebener Verteilungsfunktion der Komponententeilchen nach Größe			Komponentenmenge nach dem Patent RU 2 101 054	
10	Kalium-Nitrat	70			70	
	Dicyandiamid	19			19	
	Phenol-Formaldehyd-Harz	11			11	
15	Brenngeschwindigkeit in mm/s	3,2			2,1	
	Feuerlöschende Charakteristika der Vorrichtungen (Abwandlungen) der Erfindung					
20		Fig.2	Fig.3	Fig.4	Patent RU-2 101 054	
	Austritt fester Phase des Gas-Aerosol-Gemisches, %	70	69	71	57	
	Massenanteil der Teilchen 1-2 µm in fester Phase, %	68	70	69	64	
25	Feuerlöschende Effektivität, g/m³	36	38	34	40	
	Temperatur, °C					
30	Gehäuse,	62	69	60	-	
	Austrittsöffnung,	320	370	325	-	
	in 200 mm Entfernung	115	136	118	160	
	Gehalt toxischer Gase, mg/m³					
35		CO	200	229	202	333
		NH ₃	28	32	26	38
		HCN	6	10	8	12
		CH ₄	190	198	186	kein Ergebnis
40		NO	17	30	14	117

[0085] Somit gewährleistet das vorgeschlagene Verfahren zum Löschen von Bränden zusammen mit den konstruktiven Besonderheiten der Vorrichtung den Erhalt eines Gas-Aerosol-Gemisches mit niedriger Toxizität, niedriger Temperatur und hoher feuerlöschender Effektivität.

Industrielle Anwendbarkeit

[0086] Das vorgeschlagene Verfahren zum Löschen von Bränden und die Vorrichtung zur dessen Durchführung erlauben ein effektives Löschen von Bränden in verschiedenen Einrichtungen und Gebäuden, in denen Menschen tätig sind, wie z.B.:

- Ventilationssysteme von Wohnhäusern, Hotels, Industriebetrieben;
- Büroräume und Industriehallen;
- Lager, Garagen u.ä.

[0087] Eine breite Rohstoffbasis der verwendeten Komponente, die Einfachheit und Zuverlässigkeit des vorgeschlagenen Verfahrens und der Vorrichtung sind Kriterien, die für eine breite industrielle Anwendbarkeit sprechen.

[0088] Die Vorteile des vorgeschlagenen Verfahrens und der Vorrichtung zur dessen Durchführung sind: Niedrige Temperatur und Toxizität des feuerlöschenden Gas-Aerosol-Gemisches, das in den zu schützenden Raum gegeben wird, das Fehlen von Flammen und Funken bei Erhalt hoher feuerlöschender Effektivität.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Löschen von Bränden, bei dem zur Erhaltung eines in einen zu schützenden Raum einzuführenden Gas-Aerosol-Gemisches folgende Schritte durchgeführt werden:

a) Zünden einer pyrotechnischen Zusammensetzung, die ein vorher bestimmtes Verbrennungstemperaturprofil und eine vorher bestimmte Zusammensetzung einer Gas- und Aerosolphase gewährleistet, wobei unvollständig verbrannte Verbrennungsprodukte entstehen;

b) Durchführen der Verbrennungsprodukte der pyrotechnischen Zusammensetzung durch eine Schicht eines katalytisch aktiven Stoffes, der im Maximaltemperaturbereich des Verbrennungstemperaturprofils angeordnet ist, wobei die Temperaturen durch Verlagerung des Verbrennungstemperaturprofils der Zusammensetzung konstant gehalten werden, wodurch die unvollständig verbrannten Verbrennungsprodukte vollständig oxidiert werden;

c) Kühlen der vollständig oxidierten Verbrennungsprodukte durch Zusammenwirken mit Stoffen hoher wärmeabsorbierender Eigenschaften, wobei sie gleichzeitig nach Zusammensetzung und Größe filtriert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als pyrotechnische Zusammensetzung, die die vorher bestimmte Zusammensetzung der Gasphase und das vorher bestimmte Temperaturprofil gewährleistet, als Gas-Aerosol-Bilder Dicyandiamid, als brennbares Bindemittel ein Polykondensat aus Formaldehyd mit Phenol, und als Oxidationsmittel Kalium-Nitrat verwendet werden, wobei der Gas-Aerosol-Bilder, das brennbare bindemittel und das Oxidationsmittel aus jeweils zwei Fraktionen bestehen, nämlich 40 bis 80 µm und 7 bis 15 µm bei einem Massenverhältnis von 80:20, 70 bis 120 µm und 10 bis 25 µm bei einem Massenverhältnis von 70:30 bzw. 15 bis 25 µm und 1 bis 7 µm bei einem Massenverhältnis von 25:75, wobei die Komponenten in folgender Zusammensetzung in Masseprozent enthalten sind:

Gas-Aerosol-Bilder	9 bis 20
brennbares Bindemittel	6 bis 14
Oxidationsmittel	Rest.

3. Verfahren nach Anspruch 1 bei dem als pyrotechnische Zusammensetzung, die die vorher bestimmte Zusammensetzung der Gasphase und das vorher bestimmte Temperaturprofil gewährleistet, als Gas-Aerosol-Bilder Dicyandiamid und als Oxidationsmittel Kalium-Nitrat verwendet wird, die jeweils aus zwei Fraktionen bestehen, nämlich 40 bis 80 µm und 7 bis 15 µm bei einem Massenverhältnis von 10:90 bzw. 15 bis 25 µm und 1 bis 7 µm bei einem Massenverhältnis von 5:95, und als brennbares Bindemittel ein Polykondensat aus Formaldehyd mit Phenol verwendet wird, wobei die Komponenten folgendermaßen in Massenprozent enthalten sind:

Gas-Aerosol-Bilder	9 bis 20
brennbares Bindemittel	6 bis 14
Oxidationsmittel	Rest.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, bei dem als Stoffe mit hohen wärmeabsorbierenden Eigenschaften Stoffe aus der Gruppe der Alumosilikate (Zeolith), Silikagele und hochporösen aktivierten Aluminiumoxide verwendet werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die katalytische vollständige Oxidation auf der Oberfläche eines Zeoliths stattfindet, der auf einem aus Kupfer oder kupferhaltigen Material bestehenden Gitter angeordnet ist.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die katalytische vollständige Oxidation auf der Oberfläche eines Granulats eines aktivierten Aluminiumoxids mit poröser Struktur stattfindet, das auf einem Metallgitter angeordnet ist.
- 10 7. Vorrichtung zum Löschen von Bränden, mit einem Gehäuse (1), das eine Austrittsöffnung (2) aufweist, einer im Gehäuse (1) angeordneten und von der Wand des Gehäuses (1) wärmeisolierten Brennkammer (3), in der eine pyrotechnische Zusammensetzung (4) und eine Zündvorrichtung (5) untergebracht sind, einem Kühlblock (9) und einem Block (6) zur katalytischen vollständigen Oxidation, dadurch gekennzeichnet,
- daß der Block (6) zur katalytischen vollständigen Oxidation zwei im Abstand angeordnete metallische Gitter (8a, 8b) aufweist, zwischen denen katalytisch aktiver Stoff angeordnet ist,
 - 15 - daß der Block (6) zur katalytischen vollständigen Oxidation in einem festen Abstand zur pyrotechnischen Zusammensetzung (4) angeordnet ist, und
 - daß eine Kompensationseinrichtung (10) vorgesehen ist, die den festen Abstand während des Brennprozesses der pyrotechnischen Zusammensetzung (4) aufrechterhält.
- 20 8. Vorrichtung nach Anspruch 7, bei der die Kompensationseinrichtung (10) zwischen dem Kühlblock (9) und der Austrittsöffnung (2) angeordnet ist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 6, bei der die Kompensationseinrichtung (10) im Bereich des Gehäusebodens angeordnet ist.
- 25 10. Vorrichtung nach Anspruch 6, bei der die Kompensationseinrichtung (10) zwischen dem Block (6) zur vollständigen Oxidation und dem Kühlblock (9) angeordnet ist.
- 30 11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, bei der die Kompensationseinrichtung (10) von einem elastischen Element aus Federstahl gebildet wird.

35

40

45

50

55

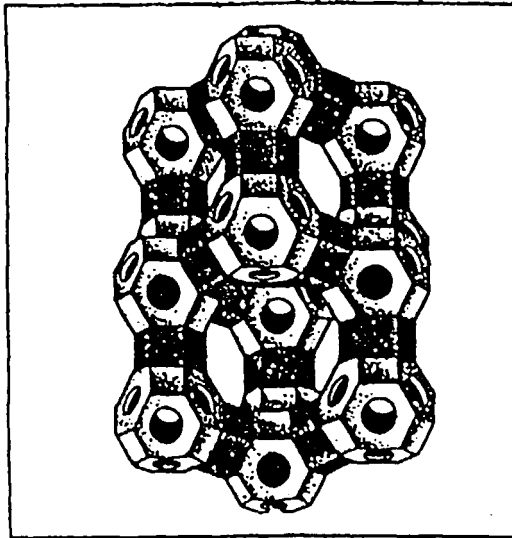


Fig. 2

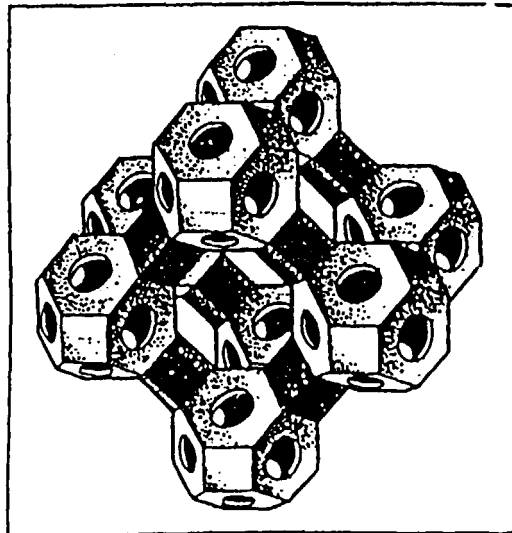


Fig. 1

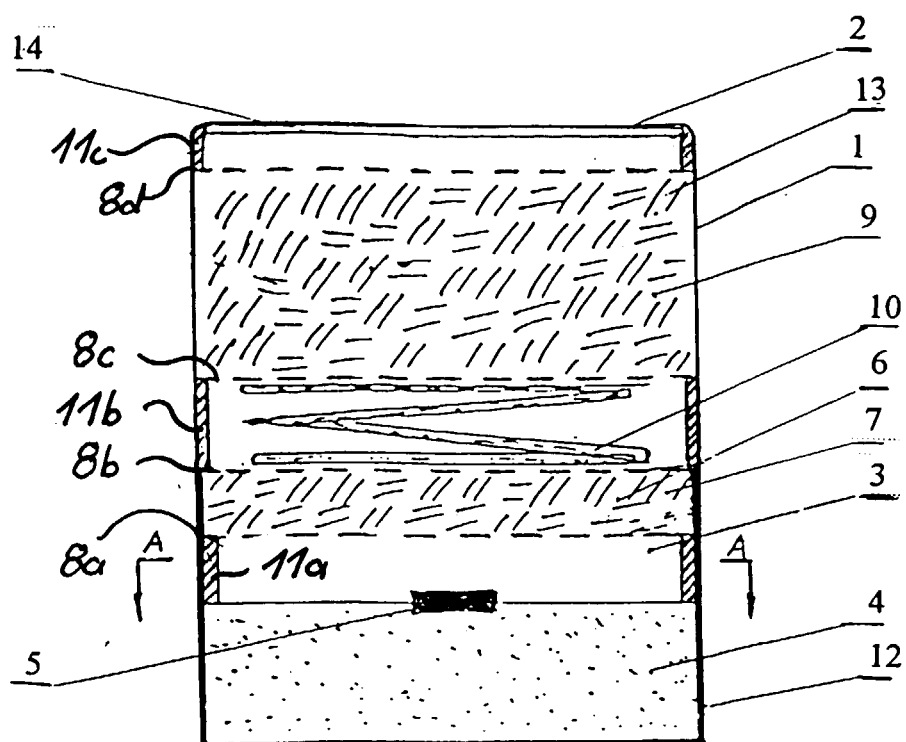


Fig. 3

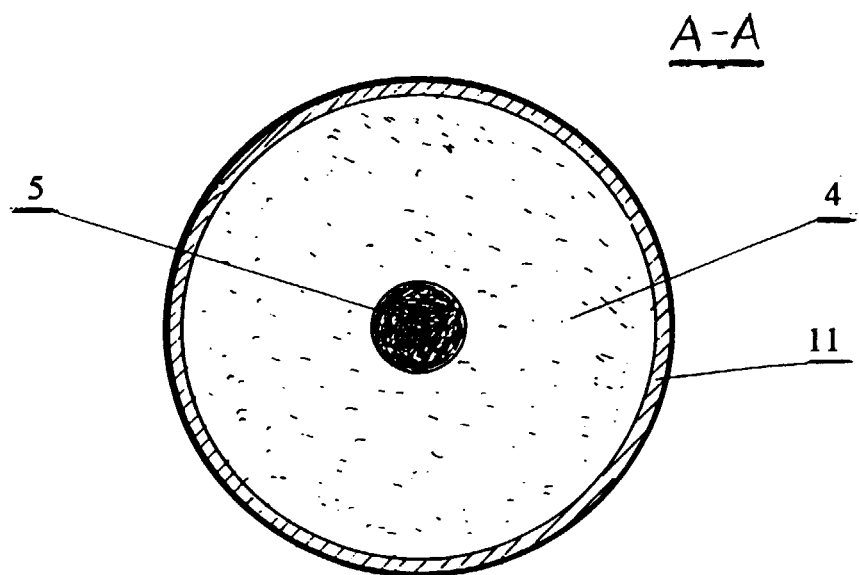


Fig. 4

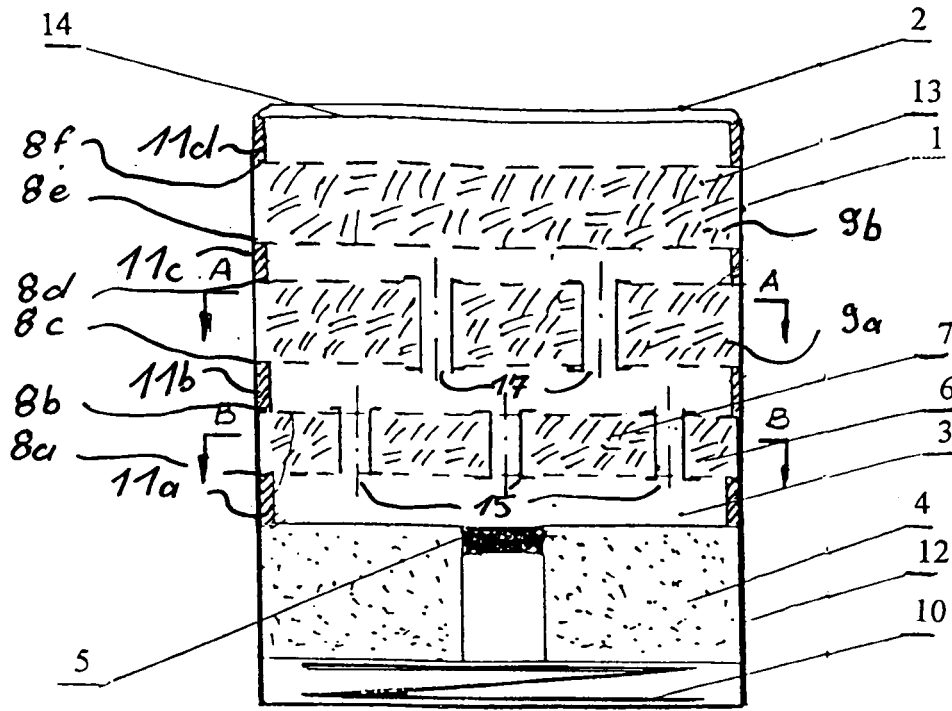


Fig. 5

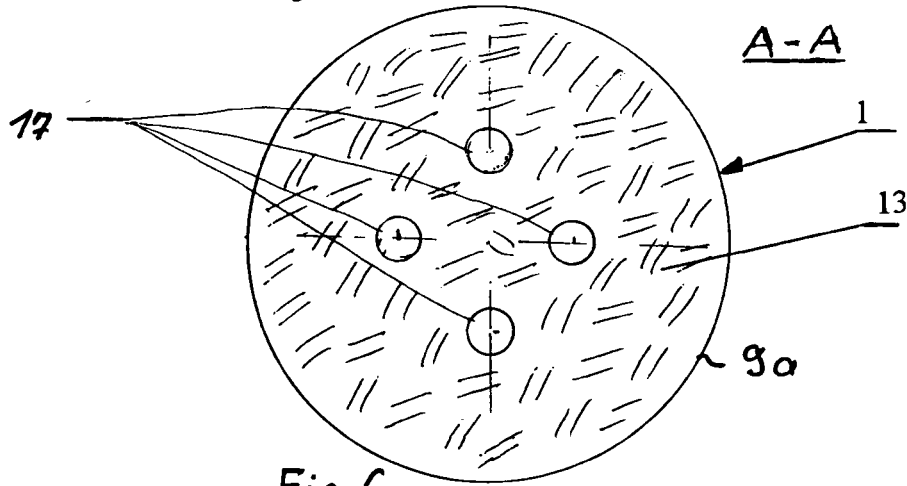


Fig. 6

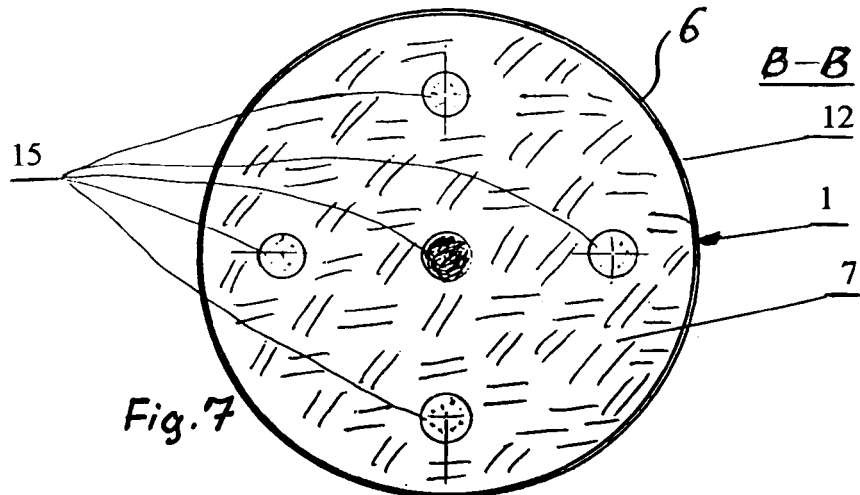


Fig. 7

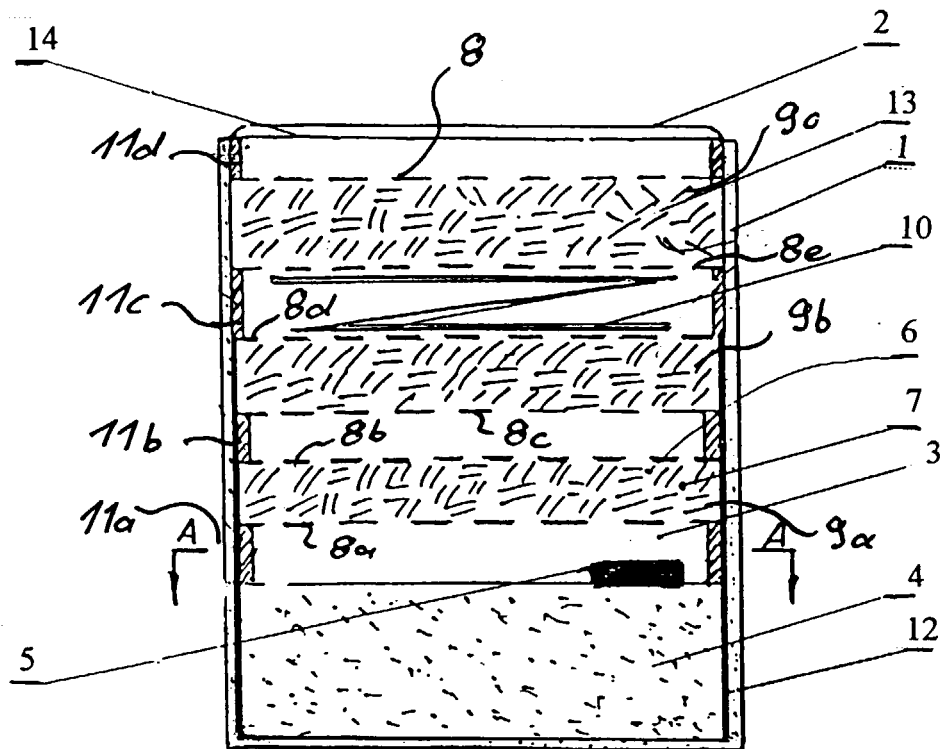


Fig. 8

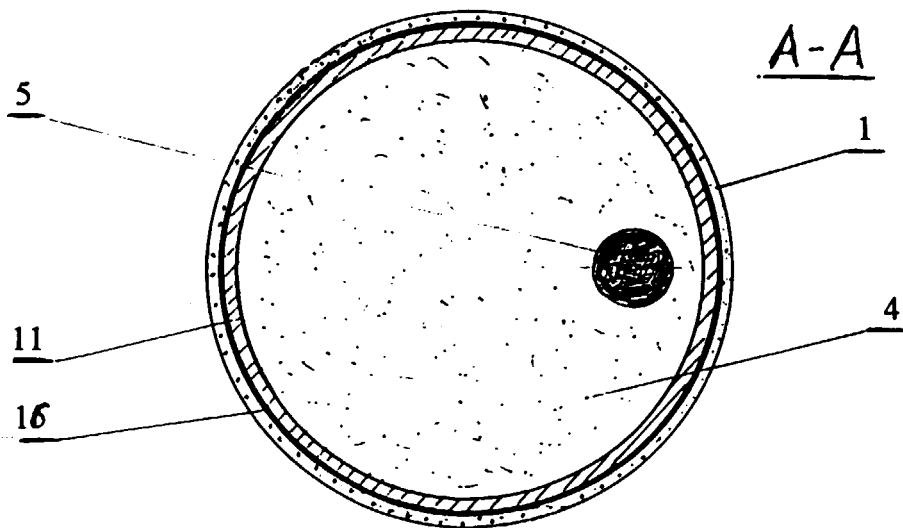


Fig. 9



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 3153

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	DE 197 17 044 A (ZAKRYTOE AKCIONERNOE OBSCESTVO) 30. Oktober 1997 (1997-10-30) * Seite 3, Zeile 5 - Seite 4, Zeile 17 * * Seite 6; Beispiele 4-6 * * Seite 7; Beispiele 10,12 * * Seite 8; Beispiele 13,15,16 *	1-11	A62C39/00 A62C5/00 A62D1/06
X	WO 97 33653 A (BELYAKOV VLADIMIR IVANOVICH ; GOLUBEV ANATOLY DMITRIEVICH (RU); GOV) 18. September 1997 (1997-09-18)	1	
P, X	- & EP 0 925 808 A (CELANOVA LTD) 30. Juni 1999 (1999-06-30) * Seite 4, Zeile 38-46 * * Seite 5, Zeile 43-57 * * Ansprüche *		
A	EP 0 804 946 A (AMTECH R INT INC) 5. November 1997 (1997-11-05)	1-11	
A	EP 0 627 244 A (LJUBERETSKOE N PROIZV OB SOJUZ) 7. Dezember 1994 (1994-12-07) * Anspruch 7 *	1	
A	EP 0 804 945 A (AMTECH R INT INC) 5. November 1997 (1997-11-05)	2, 3	A62D A62C A61D
A	WO 93 15793 A (UNIPAS INC) 19. August 1993 (1993-08-19)	7-11	
A	US 3 438 445 A (MACCRACKEN CALVIN D) 15. April 1969 (1969-04-15)	7-11	
A	US 4 630 683 A (ALLAN BARRY D) 23. Dezember 1986 (1986-12-23)	7-11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15. Oktober 1999	
		Prüfer Dalkafouki, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 3153

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-10-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19717044 A	30-10-1997	RU 2095102 C	10-11-1997
WO 9733653 A	18-09-1997	RU 2095104 C	10-11-1997
		AU 2311997 A	01-10-1997
		CA 2250325 A	18-09-1997
		EP 0925808 A	30-06-1999
EP 0804946 A	05-11-1997	CA 2203985 A	30-10-1997
		CA 2203986 A	30-10-1997
		CN 1166996 A	10-12-1997
		CN 1166995 A	10-12-1997
		DE 19634006 A	13-11-1997
		DE 19636725 A	13-11-1997
		EP 0804945 A	05-11-1997
		NO 971730 A	31-10-1997
		NO 971839 A	31-10-1997
		US 5831209 A	03-11-1998
		US 5865257 A	02-02-1999
EP 0627244 A	07-12-1994	RU 2005517 C	15-01-1994
		AU 3651693 A	01-09-1993
		JP 7503159 T	06-04-1995
		CA 2129029 A	05-08-1993
		CN 1078161 A	10-11-1993
		WO 9314820 A	05-08-1993
EP 0804945 A	05-11-1997	RU 2087170 C	20-08-1997
		RU 2097079 C	27-11-1997
		CA 2203985 A	30-10-1997
		CN 1166995 A	10-12-1997
		DE 19636725 A	13-11-1997
		NO 971839 A	31-10-1997
		US 5865257 A	02-02-1999
		CA 2203986 A	30-10-1997
		CN 1166996 A	10-12-1997
		DE 19634006 A	13-11-1997
		EP 0804946 A	05-11-1997
		NO 971730 A	31-10-1997
		US 5831209 A	03-11-1998
WO 9315793 A	19-08-1993	KEINE	
US 3438445 A	15-04-1969	KEINE	
US 4630683 A	23-12-1986	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82