

УДК 614.8

*А.А. Киреев, д.т.н., доцент, профессор каф., НУГЗУ,
Д.Г. Трегубов, к.т.н, доцент, доцент каф., НУГЗУ,
А.В. Савченко, к.т.н., с.н.с., зам. нач. каф., НУГЗУ,
А.В. Васильченко к.т.н., доцент, доцент каф., НУГЗУ*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОЛЩИНЫ СЛОЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО ПЕНОСТЕКЛА НА ГОРЕНИЕ СПИРТОВ

Для тушения спиртов предложено использовать легкий пористый гранулированный материал – пеностекло (ПС). Экспериментально определены массовые скорости выгорания и условия тушения ряда одноатомных спиртов для различной толщины слоя ПС. Установлено, что этанол и изопропанол, несмотря на низкие температуры вспышки, тушатся меньшим слоем ПС, чем н-бутанол, н-пентанол и н-гептанол. Это обусловлено меньшими теплотами сгорания этанола и изопропанола по сравнению с другими спиртами, а также наличием в их составе заметных количеств воды. Установлено, что масса гранулированного ПС, необходимая для тушения спиртов, не менее в 15 раз меньше массы спиртостойкой пены. Финансовые затраты при тушении на пеностекло в 6,3 раза меньше, чем на пенообразователь «SOFIR AFFF AR6%».

Ключевые слова: массовая скорость выгорания, тушение спиртов, пары горючих жидкостей, гранулированное пеностекло, лабораторный модельный очаг пожара класса «В».

Постановка проблемы. Аварийный разлив полярных жидкостей возможен на предприятиях по их переработке, хранению, транспортировке или при технологическом использовании в различных целях. К полярным жидкостям относят также и смесевые топлива, в составе которых присутствуют спирты. Значительные количества таких жидкостей могут находиться в резервуарном парке производства для обеспечения запаса вещества на трое суток работы технологического цикла, что для больших предприятий достигает тысяч тонн пожароопасных полярных жидкостей. В случае разгерметизации резервуаров образуется взрывоопасная зона загазованности. Для предотвращения образования взрывоопасного облака или уже в целях пожаротушения необходимо изолировать поверхность аварийного разлива или использовать другие методы снижения интенсивности испарения.

Таким образом, одним из важных направлений деятельности оперативно-спасательных подразделений ГСЧС является предотвращение и тушение пожаров с участием горючих, в том числе полярных жидкостей. Однако, тушение полярных жидкостей, среди которых наиболее распространены являются спирты, по ряду причин представляет большие трудности [1]. Необходимо отметить, что для тушения спиртов допускается использование практически всех типов огнетушащих средств (ОВ) [2, 3]: тушение водой и пенами, огнетушащими порошками и аэрозолями, газами-разбавителями и газообразными ингибиторами, жидким азо-

том и твёрдой углекислотой. Тем не менее, эффективностью и экономичностью не характеризуется ни один из указанных способов, но с определенными замечаниями рекомендуется проводить тушение пожара класса В2 пенами специального назначения [2]. Такое состояние вопроса пожаротушения полярных жидкостей формирует проблему поиска качественно новых средств их тушения.

Анализ последних исследований и публикаций. Наиболее широко применимым средством пожаротушения является вода. Поскольку особенностью первых членов гомологического ряда спиртов (метанол, этанол, пропанол, изопропанол и третичный бутанол) является их полная взаимная растворимость с водой, то использовать воду для их тушения возможно. При этом достигается не только охлаждение горячей жидкости, но и разбавление спиртов до негорючего состояния [2]. Однако такой способ тушения спиртов приводит к невозможности их дальнейшего целевого использования. Кроме того, в связи со значительными расходами воды на тушение спиртов (разбавление до негорючего состояния) возможно переполнение резервуара с разливом горячей жидкости. Пены, полученные из стандартных пенообразователей (ПО), имеют на поверхности спиртов низкую стойкость. Пена при контакте с полярной жидкостью быстро разрушается. Поэтому наиболее эффективным средством тушения водорастворимых спиртов являются пены специального назначения [2, 3]. В этом случае наилучшие огнетушащие характеристики проявляют пены на основе спиртостойких ПО маркировки "AR" ("alcohol resistant") или "ATC" ("alcohol type concentrate").

Такие пенообразователи изготавливаются из синтетического сырья или сырья природного происхождения и содержат водорастворимые полимеры (как правило, тиксотропные полисахариды или другие растворимые в воде и самом ПО соединения, которые коагулируют при контакте с полярными органическими растворителями, в том числе спиртами). При контакте пены, полученной из рабочих растворов "спиртостойких" ПО специального назначения, с полярной горючей жидкостью на ее поверхности образуется промежуточная изолирующая пленка, предотвращающая контакт пены с этой жидкостью и формирующая пленку, на которой возможно накопить изолирующий слой пены, достаточный для тушения горящего спирта. Для улучшения тушения полярных растворителей предлагают полиперфторалкилзамещенные композиции, которые после подачи пены на поверхность жидкости "сверху" осаждаются на полярном растворителе и образуют пленку, не растворимую в нем, что защищает пену от разрушения [4].

Однако и такие пены имеют существенные недостатки. Во-первых, они изменяют регламентированные свойства спирта или спиртосодержащего топлива за счёт разбавления водой и загрязнения поверхностно-активными веществами, что делает его непригодным для дальнейшего использования. Отмечено, что даже для топлив с низким содержанием спирта, например Е-10, использование ПО типа AR эффективно только в условиях мягкой подачи [5]. Кроме того, для тушения спиртов необходимы

большие расходы огнетушащего вещества [2], что приводит к низким экономическим показателям такого способа тушения в целом. В случае использования в составе ПО перфторированных соединений, позволяющих значительно повысить эффективность тушения, возникают значительные проблемы для окружающей среды. Поэтому в настоящее время существует тенденция на ограничение применения таких средств пожаротушения.

Использование других огнетушащих веществ для тушения пожаров горючих жидкостей имеет ещё большие ограничения и недостатки по сравнению с использованием воды или пен [6-7].

Среди новых средств пожаротушения жидкостей следует отметить использование твердых материалов низкой плотности с закрытыми порами, что отражено в работах [8-9]. Проведенный авторами анализ, позволил им предложить для тушения горючих жидкостей гранулированное пеностекло (ПС). При этом было экспериментально установлено, что для тушения углеводородных жидкостей можно подобрать такой слой ПС, который обеспечивает прекращение горения и отсутствие её повторного воспламенения. В работе оптимизированы размеры гранул ПС и разработаны средства их подачи в очаг пожара. Кроме этого, была установлена корреляция толщины огнетушащего слоя ПС, обеспечивающего прекращение пламенного горения углеводородных жидкостей, с температурами вспышки соответствующих жидкостей. Данные закономерности позволяют оценить толщину слоя ПС, обеспечивающего тушение углеводородных жидкостей. Для завершения тушения и уменьшения огнетушащего слоя ПС предложена также дополнительная подача гелеобразующих составов [10]. Однако возможность тушения горючих жидкостей другой химической природы в данных работах не была исследована. Возможность дотушивания водорастворимых спиртов слоем водосодержащего геля вызывает сомнения вследствие возможности диффузии спирта сквозь такой изолирующий слой.

На основании вышесказанного можно заключить, что решение проблемы низкой эффективности существующих методов тушения спиртов требует разработки новых более эффективных и экономичных огнетушащих средств. Перспективным направлением, требующим проведения дополнительных исследований, является тушение полярных жидкостей пеностеклом, как индивидуальным средством пожаротушения.

Постановка задачи и её решение. Целью работы является изучение влияния толщины слоя пеностекла на массовую скорость выгорания горючих жидкостей (ГЖ) ряда алифатических спиртов, а также определение условий их тушения.

В качестве ГЖ для проведения эксперимента были выбраны следующие представители ряда одноатомных спиртов нормального и изостроения: этанол, изопропанол, н-бутанол, н-пентанол и н-гептанол. Некоторые характеристики выбранных спиртов приведены в табл. 1.

В ходе проведения и анализа эксперимента учтен тот факт, что выпускаемые промышленностью этанол и изопропанол содержат заметные количества воды. Содержание воды в образцах спиртов определялось

путём измерения их плотности и показателей преломления. В табл. 1 температуры вспышки спиртов приведены для образцов содержащих указанное количество воды.

Табл. 1. Характерные параметры спиртов, принятых к исследованию

Спирт	Содержание воды ω , мас.%	Температура вспышки $t_{всп}$, °С	Низшая теплота сгорания Q_H [11], МДж/кг
этанол	4	14	27,2
изопропанол	1,5	14	30,1
н-бутанол	0,2	35	36,8
н-пентанол	0,1	36	38,4
н-гептанол	-	74	40,4

Основным количественным параметром, определяющим интенсивность горения ГЖ, является массовая скорость выгорания (V_m). Количественно V_m определяют исходя из соотношения

$$V_m = \frac{\Delta m}{\tau \cdot S}, \text{ г/м}^2\text{с}, \quad (1)$$

где Δm – изменение массы жидкости в опыте, кг; τ – время горения или испарения жидкости, с; S – площадь поверхности жидкости, м².

На первом этапе исследований была изучена скорость выгорания спиртов со свободной поверхности. В качестве лабораторного модельного очага пожара класса «В» была выбрана металлическая емкость цилиндрической формы с внутренним диаметром 11,2 см ($S = 98,5 \text{ см}^2$) [12]. В него заливалось 250 мл спирта, что обеспечивало слой жидкости в металлической ёмкости ~ 2,5 см. После этого спирт поджигался, и гравиметрическим методом определялась потеря его массы. Взвешивание осуществлялось с помощью электронных весов непрерывного взвешивания ТНВ-600. Точность взвешивания составляла 0,01 г. Измерения проводились при температуре окружающего воздуха (18 ± 2)°С.

Следующим этапом исследований стало изучение скорости выгорания спиртов с нанесённым слоем гранулированного ПС фракции (1-1,5) см. Для этого слой ПС равномерно наносился на горящую поверхность жидкости. После 2 минут свободного горения образца ГЖ на её поверхность наносился слой ПС толщиной 2 см. Через 1 минуту горения сквозь слой ПС, после стабилизации размера пламени, начиналась фиксация потери массы лабораторного модельного очага пожара класса «В» с интервалом в 30 с в течение 3 минут. Результаты опытов показали, что массовая скорость выгорания в этом временном интервале постоянна. После этого наносился дополнительный слой ПС толщиной 1 см, и в течение 3 минут проводилась повторная фиксация потери массы лабораторного модельного очага пожара класса «В». Процедура повторялась до накопления такого слоя ПС, когда достигалось прекращение горения. Эксперимент проводился в интервале увеличения слоя ПС от 2 до 10 см. После формирования слоя ПС, обеспечившего прекращение горения,

проводились измерения массовой скорости испарения спирта через этот слой ПС уже без наличия горения.

На основании полученных экспериментальных данных по соотношению (1) были рассчитаны массовые скорости выгорания и испарения исследуемых спиртов. Соответствующие графические зависимости для разной толщины слоя ПС представлены на рис. 1. Как и в предыдущих работах [12, 13], приведены значения общей толщины слоя ПС, которая представляет собой сумму высот слоя ПС погружённого в жидкость и слоя ПС находящегося выше уровня жидкости.

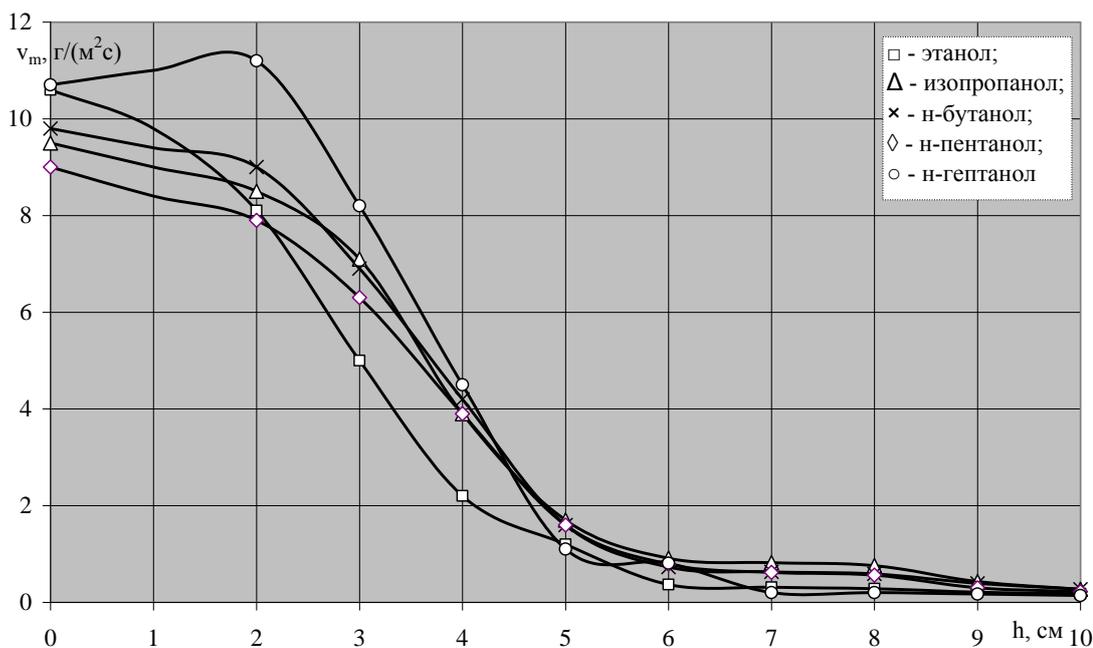


Рис. 1. Массовые скорости выгорания (испарения) исследуемых спиртов при разных толщинах слоя ПС

Как видно из графика, при увеличении толщины слоя ПС от 0 до 2 см происходит небольшое уменьшение массовой скорости выгорания всех спиртов кроме н-гептанола, для которого наблюдается небольшой рост данного показателя. Такой эффект ранее наблюдался для ряда углеводородных жидкостей [14-15]. В интервале толщин слоя ПС (2-5) см наблюдалась наибольшая убыль массовой скорости выгорания для всех ГЖ. В интервале толщины слоя ПС более 6 см массовая скорость выгорания снижается медленно. При этом наблюдается очень слабое локальное горение, которое прекращается при накоплении слоя ПС толщиной 6-9 см для всех изученных спиртов. Ступенчатое уменьшение массовой скорости выгорания в этом диапазоне слоев ПС соответствует прекращению горения.

На рис. 2 приведена зависимость толщины слоя ПС, обеспечивающего тушение спиртов от их температуры вспышки. Одновременно на рис. 2 приведена аналогичная зависимость для ряда углеводородных жидкостей.

Анализ этих зависимостей позволяет заключить, что для тушения первых членов гомологического ряда одноатомных спиртов (этанола и изопропанола) достаточен меньший слой ПС, чем для более тяжелых спиртов. Это факт имеет место вопреки тому, что этанол и изопропанол

имеют меньшие температуры вспышки, чем остальные исследованные спирты. Такая аномалия противоречит также и общей тенденции, полученной для углеводородных жидкостей [13]. Данное явление можно объяснить тем, что этанол и изопропанол имеют заметно более низкие теплоты сгорания (27,2 и 30,1 МДж/кг), чем углеводородные жидкости с аналогичной температурой вспышки (44,5 – 44,8 МДж/кг), а также более высокое значение нижнего концентрационного предела. Еще одним фактором, влияющим на большую простоту тушения этанола и изопропанола, является наличие в их составе некоторого количества растворённой воды, что флегматизирует паровоздушную смесь, сужает концентрационные пределы (в т.ч. повышает нижний КПП), уменьшает теплоту сгорания и температуру пламени. Остальные три спирта содержат малое количество воды, а их теплоты сгорания больше, чем у этанола и изопропанола. Также фактором, влияющим на процесс испарения, является смачиваемость пеностекла данной жидкостью.

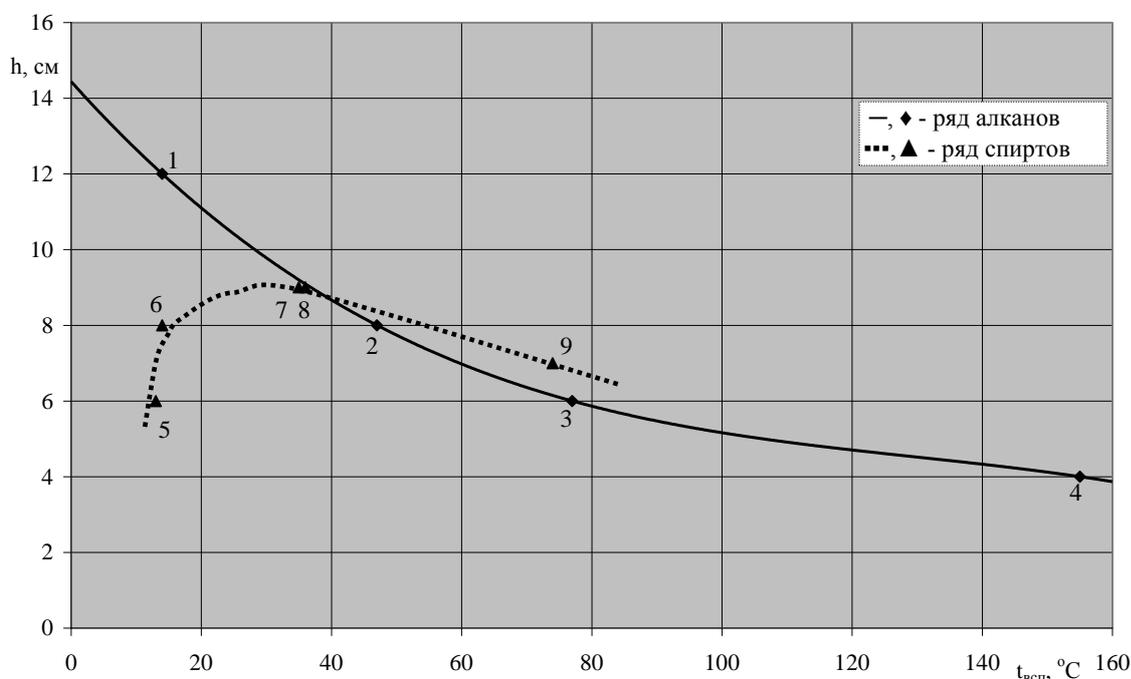


Рис. 2. Характер изменения огнетушащего слоя ПС в зависимости от температуры вспышки представителей рядов алканов и спиртов: 1 – октан, 2 – декан, 3 – додекан, 4 – машинное масло И-20, 5 – этанол, 6 – изопропиловый спирт, 7 – бутанол, 8 – пентанол, 9 – гептанол

Исключая результаты водосодержащих спиртов из анализа зависимостей, представленных на рис.2, можно увидеть, что огнетушащий слой для остальных спиртов укладывается (в пределах погрешности эксперимента) в характер зависимости, полученной для алканов.

Результаты тушения ГЖ с помощью ПС, полученные на лабораторном модельном очаге пожара класса «В» могут быть использованы как оценочные при определении условий тушения модельных очагов больших размеров и реальных пожаров в резервуарах с ГЖ [10]. Используя этот факт, проведем сравнение расхода ОВ при тушении спиртов гранулированным ПС и спиртоскойкими пенами. Расход ПС ($G_{\text{ПС}}$) на 1 м^2 поверх-

ности ГЖ рассчитаем по формуле:

$$G_{\text{ПС}} = \rho \cdot S \cdot h = 104,8 \cdot 1 \cdot 0,09 = 9,43 \text{ кг/м}^2, \quad (2)$$

где $\rho_{\text{п}}$ – насыпная плотность ПС ($104,8 \text{ кг/м}^3$); S – площадь поверхности ГЖ, м^2 ; h – высота огнетушащего слоя ПС, м.

Расход спиртостойкой пены ($G_{\text{п}}$) на 1 м^2 поверхности ГЖ можно рассчитать исходя из нормативных условий тушения пеной [3] (времени и интенсивности подачи) в перерасчете на 1 м^2 :

$$G_{\text{п}} = S \cdot t \cdot I_{\text{н}} = 1 \cdot 1800 \cdot 0,08 = 144 \text{ кг/м}^2, \quad (3)$$

где I и t – нормативные интенсивность ($\text{кг/м}^2\text{с}$) и время подачи спиртостойкой пены (с) средней кратности «мягким» способом [3].

Из рассчитанных данных можно заключить, что масса ПС необходимая для тушения спиртов не менее чем в 15 раз меньше массы пены необходимой для достижения такого же результата.

Для сопоставления экономических параметров тушения спиртов с помощью ПС и при использовании для тушения спиртостойких пенообразователей возьмём для рассмотрения пенообразователь «SOFIR AFFF AR6%», выпускаемый в Украине. Известно, что рабочий раствор этого пенообразователя должен содержать 6% концентрата пенообразователя. Стоимость 1 кг пенообразователя составляет 60 грн; тогда стоимость тушения в пересчёте на 1 м^2 горючей жидкости составит: $E_{\text{по}} = 144 \cdot 0,08 \cdot 60 = 691,2 \text{ грн/м}^2$. В то же время, стоимость 1 кг ПС в 2019 году составляла 11,5 грн/кг. Таким образом, исходя из стоимости огнетушащих веществ можно оценить соотношение экономической эффективности процессов тушения спиртов. Поскольку финансовые затраты на ПС для тушения спиртов составляют $E_{\text{пс}} = 9,43 \cdot 11,5 = 108,45 \text{ грн/м}^2$, то по сравнению с тушением пенами специального назначения это оказывается в $E_{\text{по}}/E_{\text{пс}} = 691,2/108,45 = 6,3$ раза меньше. Данная оценка не учитывает возможность регенерации ПС после тушения, что позволяет использовать его повторно и повышает полученный показатель эффективности тушения.

Выводы. Для тушения спиртов предложено использовать легкий пористый гранулированный материал – пеностекло. Согласно данным эксперимента, массовые скорости выгорания ряда одноатомных спиртов уменьшаются с ростом толщины слоя пеностекла. Установлено, что при толщине слоя пеностекла более 5 см массовая скорость выгорания спиртов уменьшается более чем в 10 раз. Показано, что этанол и изопропанол, несмотря на низкие температуры вспышки, требуют для своего тушения меньший слой пеностекла, чем н-бутанол, н-пентанол и н-гептанол. Это обусловлено меньшими теплотами сгорания этанола и изопропанола по сравнению с остальными спиртами, а также содержанием заметных количеств воды. Установлено, что масса гранулированного пеностекла, обеспечивающая тушение спиртов, не менее чем в 15 раз меньше массы спиртостойкой пены необходимой для реализации

аналогичного процесса тушения. Экономическая эффективность тушения пеностеклом, исходя из требуемых расходов подачи на тушение, оказалась 6,3 раза больше, чем в случае использования пенообразователя «SOFIR AFFF AR6%».

ЛИТЕРАТУРА

1. Стабников В.Н., Ройтер И.М., Процюк Т.Б. Этиловый спирт. М.: Пищпром, 1976. 335 с.

2. Боровиков В.О., Чеповський В.О., Слуцька О.М. Рекомендації щодо гасіння пожеж у спиртосховищах, що містять етиловий спирт, затверджені МНС України. К.: УкрНДПБ, 2009. 76 с.

3. Рекомендации по тушению полярных жидкостей в резервуарах. М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2007. 58 с.

4. Polyperfluoroalkyl substituted polyethyleneimine foam stabilizers and film formers: pat. 2014/153122 WO; US61/785963, 14.03.2013, Publication Date: 25.09.2014.

5. Fire Fighting Foam Principles and Ethanol-Blended Fuel. Module 5 / North Carolina Department of Insurance. Office of State Fire Marshal. URL: <https://www.ncdoi.com/Coursework/Ethanol> (дата обращения 10.10.2019).

6. Дадашов И.Ф., Киреев А.А. Повышение эффективности тушения горючих жидкостей в резервуарах путем использования гелеобразующих средств. Proceedings of Azerbaijan state marine academy. 2016. № 2. С. 72-76.

7. Дадашов И.Ф., Киреев А.А. Експериментальне дослідження впливу шару гранульованого піноскла на горіння бензину. Пожежна безпека. 2017. Вып. 31. С. 36-42.

8. Дадашов И.Ф., Киреев А.А., Михеенко Л.А. Выбор лёгкого силикатного носителя для гелевого огнетушащего слоя при пожаротушении. Керамика: наука и жизнь. 2016. № 2(31). С. 44-51.

9. Спосіб гасіння резервуарів з горючими та легкозаймистими рідинами: пат. 123563 UA. № 201710836; заявл. 06.11.2017; опубл. 26.02.2018; Бюл. 4. 4 с.

10. Дадашов И.Ф., Киреев А.А., Трегубов Д.Г. Экспериментальное исследование скорости выгорания и условий тушения модельного очага пожара класса В при поочередном применении гранулированного пеностекла и гелеобразующего огнетушащего вещества. Науковий вісник: цивільний захист та пожежна безпека. 2018. 2(6). С. 70-78.

11. Тарахно О.В., Жернокльов К.В., Трегубов Д.Г. та ін. Теорія розвитку та припинення горіння. Практикум. Частина 1. Х.: НУЦЗУ, 2010. 309 с.

12. Дадашов И.Ф. Экспериментальное исследование влияния толщины слоя гранулированного пеностекла на горение органических жидкостей. Проблемы пожарной безопасности. 2018. Вып. 43. С. 38-44.

13. Дадашов И.Ф., Трегубов Д.Г., Сенчихін Ю.М., Киреев О.О. Напрямки вдосконалення гасіння пожеж нафтопродуктів. Науковий вісник будівництва. 2018. Т. 94, № 4. С. 238-249.

14. Дадашов И.Ф., Трегубов Д.Г., Киреев А.А., Тарахно Е.В. Исследование влияния толщины слоя гранулированного пеностекла на горение жидких углеводородов. Вестник КТИ комитета по ЧС МВД республики Казахстан. 2018. № 4(32). С. 47-54.

15. Дадашов И.Ф. Исследование влияния толщины слоя гранулированного пеностекла на горение жидкостей ряда алканов. Вестник УГЗ МЧС Беларуси. 2018. Т. 2, № 3. С. 320-326.

Получено редколлегией 23.09.2019

О.О. Кіреєв, Д.Г. Трегубов, О.В. Савченко, О.В. Васильченко

Експериментальне дослідження впливу товщини шару гранульованого піноскла на горіння спиртів

Для гасіння спиртів запропоновано використовувати легкий пористий гранульований матеріал – піноскло. Експериментально визначені масові швидкості вигорання ряду одноатомних спиртів при різній товщині шару піноскла і умови гасіння цих спиртів. Встановлено, що етанол та ізопропанол, не дивлячись на низькі температури спалаху, гасяться меншим шаром піноскла, ніж н-бутанол, н-пентанол і н-гептанол. Це обумовлено меншими теплотами згорання етанолу і ізопропанолу в порівнянні з іншими спиртами, а також наявністю в їх складі помітних кількостей води. Встановлено, що маса гранульованого піноскла необхідна для гасіння спиртів не менше ніж в 15 разів менше маси спиртостійкої піни необхідної для цього. Фінансові витрати для гасіння на піноскло у 6,3 рази менше, ніж на піноутворювач «SOFIR AFFF AR6%».

Ключові слова: масова швидкість вигорання, гасіння спиртів, пари горючих рідин, гранульоване піноскло, лабораторне модельне вогнище пожежі класу «В».

A. Kireev, D. Tregubov, A. Savchenko, A. Vasilchenko

Experimental study of the effect of the thickness of a layer of granulated foam glass on the burning of alcohols

For extinguishing alcohols it is proposed to use a light porous foam glass material – foam glass. The mass burning rates of a number of monohydric alcohols at different thicknesses of the foam layer and the quenching conditions of these alcohols were experimentally determined. Ethanol and isopropanol were found to be quenched by a smaller layer of foam than n-butanol, n-pentanol and n-heptanol, despite the low flash points. This is due to the lower heat of combustion of ethanol and isopropanol compared to other alcohols, as well as the presence in their composition of significant amounts of water. It is established that the mass of granulated foam glass is necessary for extinguishing alcohols not less than 15 times less than the mass of alcohol-resistant foam required for this purpose. The financial cost of the foam glass is 6.3 times less than the cost of the foaming agent "SOFIR AFFF AR6%".

Keywords: mass burning rate, extinguishing of alcohols, vapors of burning liquids, granulated foam glass, laboratory model fire of class "B".