

ИССЛЕДОВАНИЕ ОГNETУШАЩИХ СВОЙСТВ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ТУШЕНИИ ЭТАНОЛА

И. Б. Бабашов, проректор, Академия МЧС Азербайджанской Республики, Баку

*И. Ф. Дадашов, д.т.н., нач. факультета, Академия МЧС Азербайджанской
Республики, Баку*

А. А. Киреев, д.т.н., доцент, проф. каф.

Национальный университет гражданской защиты Украины, Харьков, Украина

e-mail: 53kireev@gmail.com

Целью работы является разработка эффективных средств тушения пожаров с участием полярных жидкостей. Нормативными документами для тушения полярных жидкостей предлагается использовать спиртостойкие пены. Однако для таких пен характерен ряд недостатков – их трудно подавать на большие расстояния, они быстро разрушаются, у них низкие экономические и экологические характеристики. Для устранения недостатков спиртостойких пен предложено вместо них использовать огнетушащие средства на основе сыпучих материалов. Такие материалы должны сохранять плавучесть в полярных жидкостях. В качестве материала, обеспечивающего плавучесть всей было предложено использовать гранулированное или дробленое пеностекло. Дробленое пеностекло является инертным материалом, которое проявляет два основных механизма прекращения горения - изоляцию и охлаждение. Для повышения огнетушащих свойств гранулированного пеностекла по отношению к полярным жидкостям было предложено использование материалов с большими изолирующими свойствами, вспученные перлит и вермикулит и ряд материалов, проявляющих ингибирующие свойства. В качестве сыпучих материалов с ингибирующими свойствами были использованы ряд материалов, содержащих ингибиторы пламенного горения: натрий гидрокарбонат, хлорид калия, фосфаты аммония. Также был исследовано вещество способное адсорбировать пары этанола гранулированный цеолит. Экспериментально определены некоторые характеристики сыпучих материалов, которые необходимы для прогнозирования их огнетушащих свойств: насыпная плотность, плавучесть, водоудержание, способность заполнять пустоты нижнего слоя и просыпаться через этот слой. В качестве легковоспламеняющейся полярной жидкости выбран этанол – наиболее распространённая полярная жидкость. С использованием лабораторного модельного очага пожара класса «В» малого размера определены огнетушащие характеристики двухслойного материала пеностекло + другой сыпучий материал. Показано, что использование в качестве верхнего слоя другого сыпучего материала обеспечивает повышение эффективности огнетушащего средства при тушении этанола по сравнению с использованием только монослоя пеностекла.

Ключевые слова: тушение жидкостей, полярные легковоспламеняющихся жидкости, этанол, огнетушащие системы, сыпучие материалы, пеностекло, адсорбенты, ингибиторы горения.

1. Введение

Наиболее сложными объектами для тушения пожаров класса «В» являются резервуары с легковоспламеняющимися полярными жидкостями (ПЖ). К

полярным относятся жидкости, которые хорошо растворяются в воде. В нормативных документах большинства стран мира как основное средство тушения горючих (ГЖ) и легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ) указываются огнетушащие пены [1-6]. Трудность тушения ПЖ состоит в том, что воздушно-механические пены, получаемые из пенообразователей (ПО) общего назначения и большей части ПО специального назначения непригодны для тушения таких пожаров. При контакте с ПЖ такие пены быстро разрушаются.

Для тушения ПЖ были специально разработаны пены на основе спиртостойких пенообразователей маркировки “AR” (“alcohol resistant”) или “ATC” (“alcohol type concentrate”). Такой вид ПО содержит фторированные поверхностно - активные вещества (ПАВ) и водорастворимые полимеры. При контакте с ПЖ такие пены, образуют на поверхности жидкости сплошной слой полимерной плёнки. Образовавшаяся пленка проявляет изолирующие свойства по отношению к парам ПЖ. В связи с тем, что пленка имеет плотность большую чем большинство ПЖ она со временем тонет.

Для такого типа пен присущи общие недостатки обычных пен: унос восходящими конвективными потоками, трудность подачи на большие расстояния, низкая стойкость пен, низкие экологические характеристики [7-10]. Использование таких пен приводит к загрязнению жидкости, которую тушат. Что в свою очередь приводит к невозможности их использования по прямому назначению и затрудняет её переработку. Кроме того, отмечаются более высокие расходы спиртостойких пен по сравнению с тушением неполярных жидкостей обычными пенами [11].

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Ранее в монографии [12] было предложено для повышения эффективности тушения пожаров класса «В» применять огнетушащие средства на основе лёгких сыпучих материалов. В качестве такого материала было обосновано применения гранулированного или дроблёного пеностекла (ПС). В этой работе показано, что масса дробленого пеностекла, необходимого для тушения водорастворимых спиртов, на порядок меньше массы спиртостойкой пены необходимой для достижения такого же результата. Это позволяет сделать заключение об экономических преимуществах предложенного метода тушения ПЖ.

В дальнейшем при исследовании изолирующих свойств сыпучих материалов было установлено, что вспученные перлит и вермикулит проявляют более высокие изолирующие свойства по сравнению со слоем ПС [13]. Это позволяет предложить использование бинарных слоёв ПС + легкий сыпучий материал для тушения ПЖ. Нижний слой ПС обеспечивает плавучесть всей огнетушащей системы, а верхний слой проявляет повышенные изолирующие свойства. В предыдущих работах [12-13] не был рассмотрен вопрос о влиянии размера и формы гранул верхнего слоя сыпучего

материала на изолирующие свойства. В случае меньшего размера гранул верхнего слоя сыпучего материала по сравнению с нижним может происходить заполнения пустот в верхней части слоя ПС более мелкими гранулами верхнего изолирующего слоя. Это должно привести к улучшению изолирующих свойств двухслойного материала, так как уменьшение объема пустот приводит к уменьшению эффективного коэффициента диффузии паров через пористый слой [14].

В отмеченных выше работах огнетушащие свойства обеспечивались двумя механизмами прекращения горения - охлаждение и изоляция. Еще два механизма прекращения горения - ингибирование и разбавление (флегматизация) не реализовывались в выбранных вариантах двухслойных огнетушащих средств на основе сыпучих материалов.

Таким образом можно заключить, что для повышения эффективности тушения пожаров полярных жидкостей с помощью сыпучих материалов необходимо выбрать такие сыпучие материалы, которые наряду с охлаждающим и изолирующим механизмами прекращения горения проявляют ингибирующий и разбавляющий механизмы прекращения горения.

3. Цели и задачи исследования

Целью работы является определение огнетушащих характеристик бинарной системы на основе сыпучих материалов в которой реализуются повышенные изолирующие свойства и дополнительные механизмы прекращения горения в случае тушения легковоспламеняющейся полярной жидкости – этанола.

Для этого необходимо решить следующие задачи:

1. Экспериментально определить насыпную плотность, влагоудержание. и плавучесть в этаноле выбранных сыпучих материалов. На основании этого выбрать конкретные сыпучие материалы для исследования их огнетушащих свойств.
2. Экспериментально определить огнетушащие характеристики бинарной системы на основе сыпучих материалов с целью выбора системы наилучшими огнетушащими характеристиками.

4. Экспериментальная часть

Определение характеристик сыпучих материалов.

В настоящей работе в качестве сыпучих материалов с ингибирующими свойствами были использованы ряд веществ ингибиторов пламенного горения: натрий гидрокарбонат, калия хлорид и аммония фосфаты и сыпучие материалы с повышенными изолирующими свойствами - вспученные перлит и вермикулит. Также был исследован гранулированный цеолит - вещество способное адсорбировать пары этанола.

В качестве ПЖ выбран этанол – который относится к классу ЛВЖ. Различают абсолютный этанол (концентрация этанола около 100%) и спирт ректификат, содержащий 4,4 объёмных % воды. На практике чаще используется

спирт – ректификат. В настоящей работе используется этанол с концентрацией 95,5 %.

В качестве материала, обеспечивающего, плавучесть всей огнетушащей системы выбрано дроблёное ПС с размером гранул 10 -15 мм. Также для материала верхнего слоя использованы: вспученный перлит с гранулами сферической формы диаметром (1 – 1,5) мм, вспученный чешуйчатый вермикулит с линейными размерами чешуек 1 × 2 мм и 2 × 5 мм. В работе были использованы гранулированные цеолиты с размером гранул (3 – 6) мм. В качестве материалов, содержащих калия хлорид и аммония фосфаты были использованы минеральные удобрения калийная соль (гранулы 3 – 5 мм) и аммофос (гранулы 2 – 4 мм). Натрий гидрокарбонат применялся в виде порошка (пищевая сода) и гранул неправильной формы размером 4 – 8 мм.

Насыпная плотность (ρ) определялось засыпанием гранул сыпучего материала в стеклянную ёмкость до уровня, соответствующего объёму $V=200 \text{ см}^3$ с последующим взвешиванием (m):

$$\rho = m/V \quad (1)$$

Важной характеристикой огнетушащего материала, которая оказывает большое влияние на его охлаждающие свойства является влагоудержание. Для её определения в условиях близких к реальным была разработана такая процедура.

Взвешенную порцию сыпучего материала заливали водой и прижимали до полного погружения тяжелым грузом. Через одну минуту его высыпали на сетку и давали стекать воде встряхивая 1 минуту. После этого смоченное ПС взвешивалось. Влагоудержание (Вл) рассчитывалось по соотношению:

$$(2)$$

где m_{H_2O} – масса воды, m_{fg} – масса сухого материала.

Эта характеристика определялась только для материалов не растворимых в воде.

Для определения плавучести сыпучего материала в стеклянную емкость объемом 1 л заливали 0,5 л этанола, после чего засыпали 0,4 л сыпучего материала. Высоты слоёв сыпучего материала, погруженного в этанол и находящегося выше уровня жидкости, определяли визуально. Плавучесть рассчитывалась по формуле

$$(3)$$

где h_{\downarrow} , h_{\uparrow} и h - высота слоя сыпучего материала, ниже уровня этанола, выше этого уровня и общая толщина слоя соответственно.

Способность заполнять пустоты нижнего слоя ПС сыпучим материалом верхнего слоя оценивалась визуально.

Определение массы осуществлялись с помощью весов непрерывного взвешивания ТНВ-600, с точностью $\pm 0,01$ г.

5. Результаты исследования характеристик сыпучих материалов

В таблице 1 приведены экспериментально полученные данные для ряда сыпучих материалов.

Как видно из полученных результатов наибольшую плавучесть обеспечивает ПС. Поэтому оно выбрано в качестве нижнего слоя огнетушащей системы на основании сыпучих материалов. Его важным положительным свойством также является самая низкая насыпная плотность. По способности заполнять пустоты нижнего слоя ПС преимущество имеют калийная соль и аммофос. Однако эти два материала вместе с цеолитами и натрий гидрокарбонат имеют наибольшую насыпную плотность. Мелкодисперсный натрий гидрокарбонат имеет низкую способность заполнять пустоты нижнего слоя ПС из-за того, что он в существенной степени просыпается сквозь нижний слой ПС.

Таблица 1. Размер гранул (*l*), плавучесть в этаноле (*П*), насыпная плотность (*ρ*), влагоудержание (*В*), способность заполнять пустоты нижнего слоя ПС (*З*)

Материал	<i>l</i> , мм	П, %	<i>ρ</i> , кг/м ³	В, %	З	h, см	m, г
ПС	10 – 15	48	103	34	–	10	80
вспученный перлит	1 – 1,5	26	169	47	±	7	71
вспученный вермикулит-1	1 × 2	11	280	48	±	7	104
вспученный вермикулит-2	2 × 5	34	193	68	±	6	59
цеолиты	3 – 6	*	1035	14	±	6	392
NaHCO ₃	< 0,1	*	1089	*	–	6	238
NaHCO ₃	4 – 8	*	631	*	±	8	272
калийная соль	3 – 5	*	1104	*	+	7	350
аммофос	2 – 4	*	954	*	+	6	210

(*) – отсутствие свойства;

способность заполнять пустоты нижнего слоя ПС:

(–) - низкая, (±) - средняя, (+) - высокая.

Вспученные (терморасширенные) материалы - перлит и оба вермикулита имеют хорошие характеристики по насыпной плотности и средние по способности заполнять пустоты нижнего слоя ПС. А также эти материалы имеют наибольшее влагоудержание. Это может обеспечить их высокие охлаждающие и разбавляющие свойства в случае использования их в смоченном виде.

6. Определение огнетушащих характеристик сыпучих материалов

В настоящей работе в качестве лабораторного модельного очага пожара класса "В" была выбрана тонкостенная металлическая ёмкость цилиндрической формы с внутренним диаметром 11,2 см. В неё заливалось 150 мл этанола. При этом начальная толщина слоя этанола составляла 15 мм. Далее очаг поджигался. Свободное горение ограничивалось 2 минутами. После этого засыпался слой ПС высотой 4 см. Назовем этот слой базовым. При такой толщине базового слоя он садится на дно ёмкости и в дальнейшем не происходит его затопление. В этом случае уровень этанола от дна металлической ёмкости составляет 2 см. В дальнейшем этот уровень мало изменяется в связи с резким уменьшением скорости выгорания этанола после засыпания базового слоя ПС.

В дальнейшем на базовый слой последовательно засыпалось по 1 см выбранных сыпучих материалов. Засыпание продолжалось до момента прекращения горения этанола. В случае прекращения горения этанола через 1 минуту к поверхности сыпучего материала подносился зажженный факел. В случае если после повторного воспламенения горение не прекращалось в течение 1 минуты засыпался дополнительный слой сыпучего материала толщиной 1 см. Если повторного воспламенения не происходило или оно прекращалось самостоятельно за время менее 1 минуты считалось, что лабораторный модельный очаг потушен. С каждым сыпучим материалом проводилось по три опыта. В случае несовпадения результатов выбирался наилучший из них. Соответствующие результаты представлены в таблице 1.

При рассмотрении приведенных данных нужно учитывать, что приведена общая огнетушащая толщина слоя сыпучего материала. Два сантиметра нижнего базового слоя находится ниже уровня этанола, а остальная толщина слоя сыпучего материала находится выше уровня жидкости. Так как основной эффект тушения обеспечивается слоем материала, находящегося выше уровня этанола огнетушащая толщина верхнего слоя будет на 2 см. меньше.

В таблице также приведены массы верхнего слоя сыпучего материала, находящегося выше уровня этанола. Они рассчитаны на основании данных по насыпным плотностям рассмотренных материалов.

Визуальные наблюдения за процессом тушения этанола позволяют заключить, что при добавлении базового слоя ПС (4 см) резко уменьшается высота пламени. Интенсивность горения при этом оценивается по шкале, предложенной ранее в монографии [12] и приведенной ниже (Таблица 2) 2 балла (слабое горение). При добавлении дополнительного слоя в 1 см любого из сыпучих материалов приводит к очень слабому горению (1 бал). Дальнейшие добавки сыпучего материала приводят к локальному горению на отдельных участках с высотой пламени 2-4 мм. Перед погасанием горение наблюдается на одном участке около стенки металлической ёмкости площадью менее $0,5 \text{ см}^2$.

Таблица 2. Качественная шкала характера горения жидкостей

Балы	Характеристика пламени	Высота пламени
5	очень сильное горение	близка к высоте пламени без слоя легкого материала
4	сильное горение	близка к $\frac{1}{2}$ высоты пламени без слоя легкого материала
3	умеренное горение	близка к $\frac{1}{10}$ высоты пламени без слоя легкого материала
2	слабое горение	менее $\frac{1}{10}$ высоты пламени без слоя легкого материала
1	очень слабое горение	менее $\frac{1}{10}$ высоты пламени без слоя легкого материала, пламя охватывает менее $\frac{1}{2}$ поверхности
0	полное погасание пламени	нет пламени -

Также было установлено, что по достижении очень слабого горения (интенсивность горения 1 бал) тушение может быть достигнуто рядом слабых воздействий - поток воздуха, распыливание воды.

7. Обсуждение результатов исследования огнетушащих характеристик бинарной системы на основе сыпучих материалов при тушении этанола

Анализ полученных результатов показывает, что наименьший массовый расход сыпучих материалов на тушение этанола обеспечивает применение огнетушащей системы нижний слой которой состоит из ПС, а верхний слой из вспученных перлита или вермикулита. Система, состоящая из одного слоя ПС лишь немного, уступает системам, состоящим из двух слоёв.

Выбор материалов, содержащих ингибиторы горения обеспечивает тушение при небольших толщинах слоя, но из-за высокой насыпной плотности по массовому расходу они существенно уступают материалам с низкой насыпной плотностью. По видимо это связано с маленькой удельной поверхностью сыпучих материалов, содержащих ингибиторы горения. Гетерогенное ингибирование требует многократное увеличение поверхности ингибитора. Для увеличения ингибирующего эффекта процесса горения требуется другая форма введения ингибиторов в огнетушащую систему. Существенное различие в огнетушащих характеристиках натрия гидрокарбоната разной степени дисперсности подтверждает сделанный выше вывод.

8. Выводы

1. Экспериментально определены насыпная плотность, влагоудержание. и плавучесть в этаноле выбранных ряда сыпучих материалов с разными доминирующими механизмами прекращения горения и разными размерами и

формой гранул. Для дальнейшего изучения изолирующих и огнетушащих свойств двухслойной огнетушащей системы, предназначенной для тушения легковоспламеняющихся полярных жидкостей в качестве материала, обеспечивающего плавучесть целесообразно выбрать пеностекло.

2. На основании результатов экспериментальных исследований огнетушащих свойств бинарной системы на основе сыпучих материалов установлено, что наилучшие результаты показали системы в качестве верхнего слоя взяты вспученные перлит и вермикулит.

3. Для реализации ингибирующих свойств огнетушащей системы на основе сыпучих материалов ингибиторы нужно вводить в такой форме, которая обеспечивает большую поверхность веществ с ингибирующими свойствами.

Литература

1. EN 1568-1:2018. Fire extinguishing media. Foam concentrates – Part 1: Specification for medium expansion foam concentrates for surface application to water-immiscible liquids.

2. EN 1568-2:2018 Fire extinguishing media - Foam concentrates – Part 2: Specification for high expansion foam concentrates for surface application to water-immiscible liquids.

3. EN 1568-3:2018 Foam concentrates - Part 3: Specification for low expansion foam concentrates for surface application to water-immiscible liquids / European standard. 2018.

4. Боровиков В.О. Чеповський В.О., Слущка О.М. Рекомендації щодо гасіння пожеж у спиртосховищах, що містять етиловий спирт. МНС України. К.:УкрНДІПБ, 2009. 76 с.

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

6. Нормы пожарной безопасности Республики Беларусь. Порядок определения необходимого количества сил и средств подразделений по чрезвычайным ситуациям для тушения пожаров. МЧС Беларусь. Минск-2017, 27 с.

7. Ivanković T. Surfactants in the environment // Arh. Hig. Rad. Toksikol. 2010. Vol. 61. № 1. P. 95-110.

8. Olkowska E. Analytics of surfactants in the environment: problems and challenges // Chem. Rev. 2011. Vol. 111. № 9. P. 5667- 5700.

9. Бочаров В.В. Раевская М.В. Использование перфторированных ПАВ в пенообразователях – «второе пришествие». Галогенорганика с наихудшим сценарием развития для обитателей земли // Пожаровзрывобезопасность. 2013. Т.22. №10. С. 75-82.

10. Безродный И.Ф. Экология пожаротушения – пока это только слова // Пожаровзрывобезопасность. 2013. Т.22. №6. С. 85-90.

11. Extinguishing performance of alcohol-resistant firefighting foams on polar flammable liquid fires. Huiqiang Zhi, Youquan Bao , LuWang, Yixing Mi Journal of Fire Sciences 2020, Vol. 38(1) 53–74. DOI: 10.1177/0734904119893732 journals.sagepub.com/home/jfs.
12. Гасіння горючих рідин пористими матеріалами та гелеутворюючими системами / І.Ф. Дадашов, О.О. Кіреєв, Д.Г. Трегубов, О.В. Тарахно. – Харків.: ФОП Бровін, 2021. 240 с. ISBN 978-617-8009-60-1/
13. Макаренко В. С., Кіреєв О. О., Чиркіна М. А., Дадашов І. Ф. Дослідження ізолюючих властивостей шарів легких пористих матеріалів. Проблеми пожежної безпеки. 2020. Вип. 48. С. 112–118. URL: <https://nuczu.edu.ua/images/topmenu/science/zbirky-naukovykh-prats-ppb/ppb48/15.pdf>.
14. Dadashov I., Kireev A. Kirichenko I., Kovalev A., Sharshanov A. Simulation of the properties two-layer material. Functional Materials. 2018. V.25.№ 4. P.774–779. doi:<https://doi.org/10.15407/fm25.04.1>.