

УДК 614.842.615

Стась С.В., к.т.н., доц.

Академія пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля, м. Черкаси, Україна

РЕОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ ДОБАВОК, ЩО ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ ДЛЯ ПІНОУТВОРЕННЯ

Stas S.

Fire Safety Academy named after Chernobyl Heroes, Tcherkasy, Ukraine (stas_serhiv@yahoo.com)

RHEOLOGICAL PECULIARITIES OF SURFACTANTS ADDITIVES USED TO FOAMING

У разі використання поверхнево-активних речовин для отримання розчинів, застосовуваних у системах автоматичного пожежогасіння, розв'язання рівнянь руху рідин при розрахунку характеристик потоків нерозривно пов'язане з урахуванням реологічних властивостей добавок, що використовуються в якості піноутворювачів. У зв'язку з цим, актуальними є питання вирішення завдань ефективного використання реологічних особливостей розчинів зазначеного типу, а також факторів, що впливають на них. Робота присвячена зазначеним питанням, наведені результати проведених віскозиметричних досліджень полімерних добавок певної концентрації, застосовуваних у практиці пожежогасіння. У результаті досліджень отримані реологічні криві, зроблена їх обробка, яка дала можливість знайти відповідні їм реологічні закони. Дані наведених реологічних досліджень використовувалися при визначенні втрат енергії і при розрахунках пожежних стволів з різною формою поперечного перерізу.

Ключові слова: реологія, поверхнево-активні добавки, концентрація, втрати енергії

Вступ

Деякі напрямки діяльності людини вимагають застосування пін, що володіють певним набором властивостей. Їх отримання забезпечується використанням спеціальних речовин та застосуванням особливих пристроїв й технологій їх генерування. У переважній більшості випадків якість піни (однорідність, кратність, стабільність, дисперсність тощо) у поєднанні з фінансовими та часовими витратами на її отримання є визначальним фактором під час вибору типу застосовуваної піни. Основним засобом гасіння осередків вогню протягом багатьох століть була вода, однак із часом було виявлено, що водні розчини деяких хімічних сполук більш ефективні аніж вода [1, 2]. Ефективність боротьби з пожежами значною мірою залежить не тільки від виду вогнегасної речовини, але й від особливостей вогнегасних речовин та технологій їх отримання й застосування. Серед сучасних вогнегасних речовин (водні вогнегасні речовини, тонкорозпилені водні розчини, вогнегасні порошки, газові вогнегасні речовини тощо) одними з таких, що найчастіше застосовуються під час гасіння пожеж, є піноутворювачі. У зв'язку із необхідністю гідравлічних розрахунків таких пінних потоків обладнанням, що формує гідравлічні струмені протипожежної техніки, дослідження реологічних особливостей піноутворювачів, у яких присутні ПАР, є актуальною проблемою.

Механізм дії та застосування піноутворювачів. З позицій пожежної справи, ізолюючі вогнегасні засоби – це речовини або матеріали, які створюють ізолюючий шар між зоною горіння і горючим матеріалом, або між зоною горіння і повітрям. До засобів, які діють переважно за ізолюючим механізмом, насамперед відносять піну високої кратності. Кратність піни називають відношенням об'єму піни до об'єму рідини, з якої вона

утворена, $n = \frac{V_{\text{заг}}}{V_{\text{розч}}}$, вона збільшується із зростанням розмірів чарунок і збільшенням їх числа, а отже, зі зменшенням товщини стінок. Зменшення товщини стінок чарунок піни відбувається тільки до певної межі, що визначається рівновагою між тиском газу усередині чарунки і міцністю плівки, що утворює її стінки.

Для отримання піни до рідин необхідно вводити ПАР – речовини, здатні до адсорбції на межі розділу фаз. У залежності від поверхнево-активної основи передусім виділяють синтетичні вуглеводневі і синтетичні фторовмісні піноутворювачі, що згідно з Міжнародним стандартом ISO 7203 мають індекс S. Також виділяють протеїнові (P), фторпротеїнові (FP), плівкоутворювальні синтетичні (AFFF), плівкоутворювальні протеїнові (FFFP) піноутворювачі, стійкі до дії спиртів та інших полярних (водорозчинних) рідин (AR).

У найбільш загальному і важливому із практичної точки зору випадку молекули (йони ПАР), що адсорбуються, мають дифільну будову, тобто складаються з полярної групи і неполярного вуглеводневого радикала (дифільні молекули). Поверхневою активністю у відношенні неполярної фази (газ, вуглеводнева

рідина, неполярна поверхня твердого тіла) володіє вуглеводневий радикал, який виштовхується з полярного середовища [3]. Молекули ПАР складаються з полярної частини, яка зумовлює їх розчинність у полярних рідинах, і гідрофобного вуглецевого ланцюга. Під час адсорбції ПАР на межі розділу рідина-газ їх полярні частини знаходяться у рідині, а гідрофобні перебувають у газовій фазі [4-6]. Оскільки гідрофобні частини молекул ПАР мають низьку полярність, поверхневий натяг їх розчинів зменшується. Зниження поверхневого натягу разом зі зміною його величини у разі зміни локальної концентрації ПАР й зумовлюють здатність розчинів утворювати піни [4, 5].

Піноутворювачі прийнято поділяти за властивостями та за призначенням чи відповідно до хімічної природи основного компоненту на піноутворювачі загального призначення, які застосовуються для отримання піни та змочувальних розчинів для гасіння пожеж нафти, нафтопродуктів та твердих горючих матеріалів, й піноутворювачі цільового призначення, які застосовуються для гасіння пожеж окремих видів горючих рідин чи в особливих умовах (з морською водою, за низьких температур і т. ін.). Зазвичай піноутворювачі, що використовуються для пожежогасіння являють собою концентровані розчини ПАР. Для отримання піноутворюючого розчину вихідний піноутворювач розбавляють водою до його масової частки 1 ... 6 %. Концентрація робочого розчину залежить від типу піноутворювача. Величина діапазону концентрації пов'язана з природою ПАР, на основі яких виготовлені ці піноутворювачі.

Починаючи з 2008 року один із лідерів у галузі розробки та виготовлення вітчизняних піноутворювачів підприємство "Пірена" виробляє піноутворювач для гасіння пожеж з підвищеною вогнегасною здатністю "Пірена-1", а згодом й "Пірена-2", "Пірена-3", "Пірена-4" Завдяки технічним характеристикам "Пірена-1" ефективно використовується для гасіння нафти і нафтопродуктів.

Таблиця 1

Показники якості піноутворювача "Пірена-3", вимоги і методи контролю

Найменування показника якості, розмірність	Показники
Водневий показник (рН)	від 6,5 до 10,0
Температура замерзання °С, не вище	мінус 20
Густина при 20°С, кг/м ³	від 1000 до 1150
Корозійна активність (кг/(м ² с)) 10 ⁻⁸ , не більше	7,2
Стійкість до заморожування і розморожування	стійкий
Кратність піни низької кратності, отриманої з робочого розчину, не більше	20
Стійкість піни низької кратності, отриманої з робочого розчину, с, не менше	120
Кратність піни середньої кратності, отриманої з робочого розчину, не менше	70
Стійкість піни середньої кратності, отриманої з робочого розчину, с, не менше	200
Кратність піни високої кратності, отриманої з робочого розчину, не менше	600
Стійкість піни високої кратності, отриманої з робочого розчину, с, не менше	200
Критична інтенсивність подачі робочого розчину піни середньої кратності, дм ³ /(м ² с), не більше	0,042
Температурний режим експлуатації, °С	від 0 до 50
Термін зберігання, міс., не менше	36

Піноутворювачі (пінні концентрати) являють собою багатокомпонентні водні розчини, до складу яких входять одна або декілька ПАР, добавки, що забезпечують термічну та гідростатичну стійкість піни, низьку температуру замерзання пінного концентрату, інгібітори корозії та речовини, що забезпечують сумісність перелічених вище компонентів [6].

Піноутворювачі, які містять вуглеводневі та фторовані ПАР і водорозчинні полімери та придатні для отримання пін низької середньої та високої кратності на сьогоднішній день є найбільш універсальними (тобто такими, що можуть застосовуватись для гасіння практично усіх горючих та легкозаймистих рідин та твердих горючих матеріалів із застосуванням будь-якого протипожежного обладнання.

За природою поверхнево-активної основи піноутворювачі поділяють на протеїнові (фторпротеїнові) та синтетичні (фторсинтетичні) [6].

Загальні дані про досліджувані піноутворювачі

Марка	Країна, виробник та постачальник	Вид призначення	Робоча концентрація	Область застосування	Сертифікація в Україні
ПО-6 TCM	ООО "НПО Шит" м. Шебекіно (Росія)	Спеціального	6 %	Пожежі класу А та В (з морською водою)	Сертифіковано
ПО-6 OCT		Загального	6 %	А, В	Сертифіковано
ПО-6К	ВО "Салаватнефтеоргсинтез" (Росія)	Загального	6 %	А, В	Біологічно „жорсткий”, виробництво припинено
ТЕАС	Завод миючих засобів, м. Шебекіно (Росія)	Загального	6 %	А, В	Сертифіковано
S.F.P.M 6/6	Фірма "Eau et Feu" (Франція) постачає ТОВ "Марко Лтд." м. Одеса	Спеціального	6 %	А, В (В1, В2)	Сертифіковано
"ППЛВ-Універсал" марки 103	ТОВ "Нові будівельні технології" м. Київ	Спеціального	3 %	А, В	Сертифіковано
"ППЛВ-Універсал" марки 106М			6 %	А, В	Сертифіковано
"Сніжок-1"	ТОВ ППО "Пірена" м. Сєвєродонецьк	Загального	6 %	А, В	Сертифіковано

При дослідженні піноутворювачів та технологій їх застосування основна увага акцентувалась на розробці нових рецептур піноутворювачів з метою підвищення їх вогнегасної ефективності та стійкості піни [7-10], дослідженнях інтенсивності подавання та способів подавання [8, 11], але дослідження реологічних властивостей піноутворювачів та їх водних розчинів, які необхідні для правильного виконання гідравлічних розрахунків стволів та насадок, в яких формується пожежний струмінь, не проводились.

З цією метою були проведені дослідження піноутворювачів, загальні характеристики яких наведено в табл. 1.

Експеримент та його результати. Дослідження реологічних властивостей піноутворювачів та їх водних розчинів при робочих концентраціях проводили на ротаційному віскозиметрі RHEOTEST RV2.1. Для досліджень використовувався циліндричний вимірювальний пристрій N , що реалізує систему Searl-Couette.

Досліджуваний матеріал розміщувався в кільцевій щілині, що утворюється між двома коаксіальними циліндрами. Зовнішній, нерухомий циліндр радіусом R виконаний в якості вимірювальної ємності. В нього поміщувався досліджуваний матеріал, а сам циліндр розміщувався в рідинному циркуляційному термостаті. Внутрішній циліндр радіусом r та довжиною l , що обертається зі швидкістю обертання ω , з'єднаний через вимірювальний вал з циліндричною гвинтовою пружиною, відхилення якої є мірою для обертального моменту, що діє на внутрішній циліндр. Відхилення пружини відтворювалось потенціометром, що ввімкнений до мостової схеми, а зміна струму, що протікає по діагоналі мостової схеми, є пропорційною обертальному моменту M пружини. Напруга зсуву τ та швидкість зсуву γ піддаються у випадку коаксіальної циліндричної системи точному розрахунку. Для циліндричного вимірювального приладу N діапазон вимірювань становить:

- напруги зсуву, τ (1,6...320) Па;
- швидкості зсуву, γ (1,5...1312) с^{-1} ;
- в'язкості, μ (1...200000) мПа·с.

Суть експериментального дослідження полягала у визначенні числового значення α на шкалі індикаторного приладу при різних швидкостях обертання валу приладу, що відповідають різним швидкостям зсуву.

Визначення в'язкості в приладі відбувається, виходячи з рівності, яка демонструє пропорційну залежність динамічної в'язкості середовища від крутного моменту M

$$n = \frac{M(R_\alpha^2 - R_i^2)}{4\pi L \omega_0 R_i^2 R_\alpha^2},$$

де M – крутний момент; ω_0 – кутова швидкість обертання циліндра; L – довжина циліндра; R_α , R_i – радіуси зовнішнього й внутрішнього циліндрів

За отриманими даними були побудовані реологічні криві зображені на рис. 1 та рис. 2.

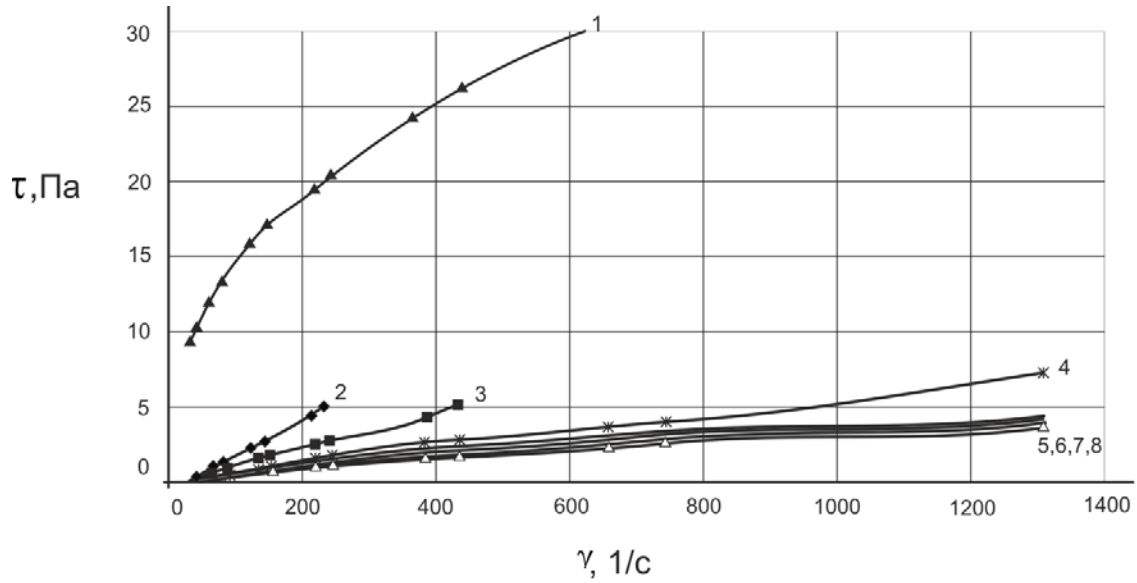


Рис. 1. Реологічні криві концентратів піноутворювачів
 1 - S.F.P.M 6/6; 2 - ПО-6К; 3 – ТЕАС; 4 - "ПЛВ-Універсал" марки 106М; 5 - "ПЛВ-Універсал" марки 103;
 6 - ПО-6 ОСТ; 7 - ПО-6 ТСМ; 8 - "Сніжок-1"

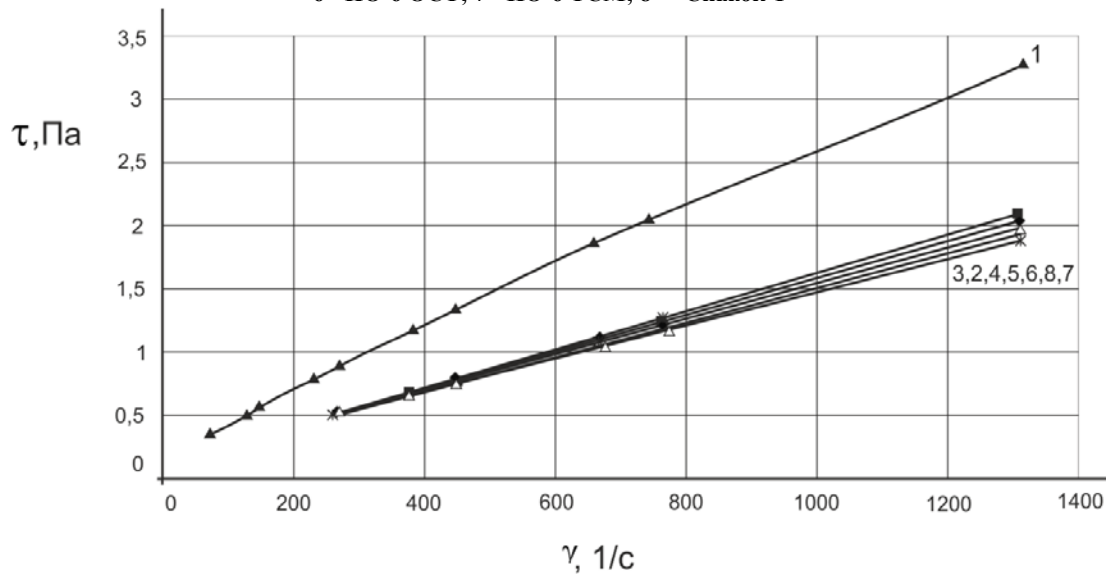


Рис. 2. Реологічні криві розчинів піноутворювачів у робочих концентраціях
 1 - S.F.P.M 6/6; 2 - ПО-6К; 3 – ТЕАС; 4 - "ПЛВ-Універсал" марки 106М; 5 - "ПЛВ-Універсал" марки 103;
 6 - ПО-6 ОСТ; 7 - ПО-6 ТСМ; 8 - "Сніжок-1"

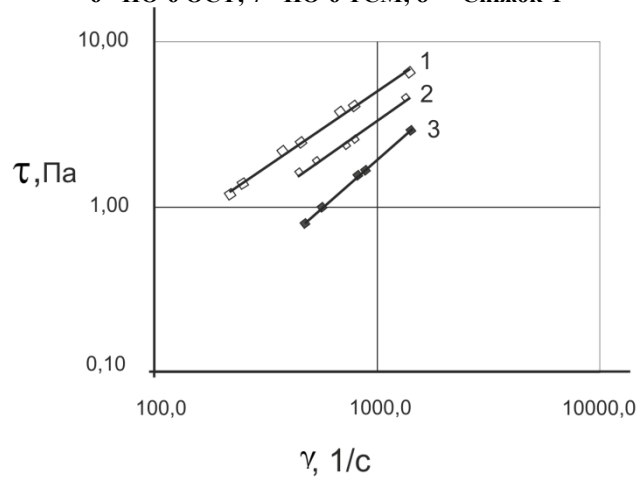


Рис. 3. Реологічні криві розчинів піноутворювачів у робочих концентраціях
 "Пірена-1" (1), "Пірена-2" (2), "Пірена-4"(3)

Таблиця 3

Значення консистентної сталої k та індексу течії n				
Марка піноутворювача	Концентрація, %	k	n	Температура, °C
ПО-6К	100	0,0045	0,9637	19,5
	6	0,0027	0,9226	19,5
ТЕАС	100	0,0157	0,9558	20,0
	6	0,0032	0,9011	20,0
S.F.P.M 6/6	100	3,1948	0,3499	20,0
	6	0,0141	0,7556	22,0
"ППЛВ-Універсал" марки 103	100	0,0041	0,97	19,5
	6	0,0032	0,8862	22,0
"ППЛВ-Універсал" марки 106М	100	0,006	0,9786	21,0
	6	0,0027	0,9246	21,5
ПО-6 ТСМ	100	0,0157	0,9558	21,5
	6	0,0032	0,9011	22,0
ПО-6 ОСТ	100	0,0046	0,9672	20,5
	6	0,0022	0,9485	20,5
"Сніжок-1"	100	0,0037	0,9619	21,0
	6	0,0024	0,9299	21,0

Були проведені реологічні дослідження піноутворювачів з підвищеною вогнегасною здатністю сімейства "Пірена". Вивчалася поведінка піноутворювача та його розчинів при базових значеннях температури 2⁰C, 16,5⁰C та 50,5⁰C (рис. 3)

Результати аналізу показують, що реологічні криві близькі за формою до степеневих кривих рідини Освальда де Віля. Значення консистентної сталої k та індексу течії n наведено в табл. 3.

Як видно з отриманих результатів досліджень, рідкі поверхнево-активні речовини та їх водні розчини в робочих концентраціях являють собою реологічні середовища, які можуть бути промодельовані реологічним законом Освальда де Віля з індексом течії n , що змінюється в межах від $n = 0,35$ до $n = 0,98$. Ці реологічні особливості необхідно враховувати при розрахунках гідравлічних втрат та кінематичних параметрів подібних потоків в обладнанні, що використовується для гасіння пожеж.

Висновки. Представлені методи фізичного моделювання дозволяють отримати як в лабораторних умовах, так і в натурних, основні характеристики струминних потоків, такі як закон зміни швидкості по довжині струменя, довжина гідродинамічної початкової ділянки, область активного розпорощення струменя і фактори, від яких ці характеристики залежать. Отримання наведених даних в подальшому дозволить уточнити методики розрахунку параметрів струменів різних типів.

Наявність піни забезпечує підвищення ефективності гасіння осередків пожежі, зниження витрат води на певний об'єм гасіння, розширює типаж пожеж, що можуть бути локалізовані або ліквідовані з її використанням. У зв'язку з цим проводилися реологічні дослідження із використанням ротаційного віскозиметра RHEOTEST RV2.1. Досліди вказали на особливості добавок, які можуть бути враховані під час вибору випадків їх застосування. На основі проведених експериментів отримані графіки, що характеризують досліджувані добавки.

Аналіз наведеного (рис. 3) та подібних отриманих графіків дає змогу зробити висновок, що при використанні піноутворювачів з їх часткою 6 % у розчині, наведені розчини можуть проявляти аномалію в'язкості, а їх реологічна поведінка може бути описана кривими для рідин, що близькі таким, які підпадають під степеневий закон Освальда де Віля. Зазначимо, що при температурі 19-21 °C індекс течії n у проведених експериментах знаходився у межах 0,75-0,96, а із підвищенням температури ступінь аномалії зростала. Дані наведених реологічних досліджень використовувались при визначенні втрат енергії та при розрахунках пожежних стволів із різною формою поперечного перетину.

Реологічні дослідження проводилися з метою визначення коректності застосування відомих підходів до визначення втрат напору перед пожежним стволом. У більшості випадків індекс течії був близьким до 1. За таких умов з певною мірою наближення течії з 1...6 % розчинами піноутворювачів лінійки «Пірена» можна розглядати як течії ньютонівських рідин і застосовувати відомі для таких випадків розрахункові формули. Для інших випадків, коли індекс течії був значно менше 1, слід скористатися формулами для не ньютонівських течій.

Анотація. В случае использования поверхностно-активных веществ для получения растворов, применяемых в системах автоматического пожаротушения, решение уравнений движения жидкостей при расчете характеристик потоков неразрывно связано с учетом реологических свойств добавок, используемых в качестве пенообразователей. В связи с этим, актуальными есть вопросы решения задач эффективного использования реологических особенностей растворов

указанного типа, а также факторов, влияющих на них. Работа посвящена указанным вопросам, приведены результаты проведенных вискозиметрических исследований полимерных добавок определенной концентрации, применяемых в практике пожаротушения. В результате исследований получены реологические кривые, сделана их обработка, которая дала возможность найти соответствующие им реологические законы. Данные приведенных реологических исследований использовались при определении потерь энергии и при расчетах пожарных стволов с различной формой поперечного сечения.

Ключевые слова: реология, поверхностно-активные добавки, концентрация, потери энергии

Abstract. The usage of surface active substances for solute receiving, which are a rather inevitable part of automatic fire-extinguishing system and the solution of equations concerning the motion of liquids while calculating flow's characteristics are inseparably connected with rheological additives accounting. Such additives are used as foaming agents. In connection with this fact, the questions of solving the tasks concerning the effectiveness of rheological peculiar properties of solute of definite type solution and all factors influenced on it are still of current interest. The research is devoted to the mentioned questions. Also the results of viscometric researches of polymeric additives of certain concentration, which are used in firefighting practice are highlighted in it. As the result of the work the rheological graphs were received. Their processing gave an opportunity to find corresponding rheological laws. The data of rheological researches presented was used in energy loss finding and also in fire barrel with various cross-sectional shapes calculations.

Keywords: rheology, surface active additives, concentration, energy losses

Бібліографічний список використаної літератури

1. Шкарабура М.Г., Стась С.В., Деревинський Д.В. Реологічні особливості розчинів з поверхнево-активними речовинами, що використовуються для ліквідації горіння/ Вестник НТУУ «КПІ». Машиностроение, 2004 - №45. – С.152-154.
2. Титков В.И. Из истории развития средств пожаротушения/ Пожаровзрывобезопасность. № 2, 1993 – М.: - С. 51-56.
3. Абрамзон А.А. "Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение". - Л.: Химия, 1981. – 305 с.
4. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. – М.: Химия, 1975. – 264 с.
5. Казаков М.В., Петров И.И., Реутт В.Ч. Средства и способы тушения пламени горючих жидкостей. – М.: Стройиздат, 1977. -112 с.
6. Шароварников А.Ф. Противопожарные пены. Состав, свойства, применение. – М.: Знак, 2000. – 464 с.
7. Неорганические соли в составе пенообразователей / Д.Г. Билкун, В.В. Пешков // Пожаротушение: Сб. науч. тр / ВНИИПО МВД СССР. – Вып. 4, 1985. – С. 87-92.
8. Корольченко А.Я., Шароварников С.А. Огнетушащая эффективность фторсинтетических пенообразователей с полимерным компонентом при тушении смесевых топлив // Пожаровзрывобезопасность. № 3, 1997 – М.: - С. 48-51.
9. Огнетушащая эффективность биологически мягкого пенообразователя / Е.И. Монтаев, А.В. Углов, С.С Воевода, С.Е. Тимофеев // Транспорт и хранение нефтепродуктов: Сб. науч. тр. – М.: ЦНИИТЭНефтехимии, 1996., вып. 8-9;
10. Огнетушащая эффективность пены низкой кратности из пленкообразующего пенообразователя, подаваемой под слой продукта / А.И. Бычков, В.В. Гришин, В.П. Аксенов, В.И. Росляков // Теоретические и экспериментальные вопросы автоматического пожаротушения: Сб. науч. тр. / ВНИИПО МВД СССР. - 1987. – С.32-43.
11. Теоретические и экспериментальные основы метода расчета критической интенсивности подачи пены / И.Ф. Безродный, А.И. Бычков, В.А. Козлов, В.Ч. Реутт. // Теоретические и экспериментальные вопросы пожаротушения: Сб. науч.тр. / М.: ВНИИПО, 1982. – С. 5-8

References

1. Shkarabura M.H., Stas' S.V., Derevyns'ky D.V. Reolohichni osoblyvosti rozchyniv z poverkhnevo-aktyvnymy rechovynamy, shcho vykorystovuyut'sya dlya likvidatsiyi horinnya. Vestnyk NTUU «KPI». Mashynostroenye, 2004. 45. P.152-154.
2. Titkov V.I. Iz istorii razvitija sredstv pozharotusheniya. Pozharovzryvobezopasnost'. No 2, 1993. Moscow: P. 51-56.
3. Abramzon A.A. "Poverhnostno-aktivnye veshhestva: Svoystva i primenenie". L.: Himiya, 1981. 305 p.
4. Tykomyrov V.K. Pены. Teoriya y praktyka ykh polucheniya y razrusheniya. Moscow: Khymyya, 1975. 264 p.
5. Kazakov M.V., Petrov I.I., Reutt V.Ch. Sredstva i sposoby tusheniya plameni gorjuchih zhidkostej. Moscow: Strojizdat, 1977. 112p.
6. Sharovarnikov A.F. Protivopozharnye peny. Sostav, svoystva, primenenie. Moscow: Znak, 2000. 464 p.
7. Neorganicheskie soli v sostave penoobrazovatelej. D.G. Bilkun, V.V. Peshkov. Pozharotushenie: Sb. nauch. tr. VNIPO MVD SSSR. Vyp. 4, 1985. P. 87-92.
8. Korol'chenko A.Ja., Sharovarnikov S.A. Ognetushashhaja jeffektivnost' ftersinteticheskikh penoobrazovatelej s polimernym komponentom pri tushenii smesevyh topliv. Pozharovzryvobezopasnost'. No 3, 1997. Moscow: P. 48-51.
9. Ognetushashhaja jeffektivnost' biologicheskij mjagkogo penoobrazovatelja. E.I. Montaev, A.V. Uglov, S.S Voevoda, S.E. Timofeev. Transport i hranenie nefteproduktov: Sb. nauch. tr. Moscow: CNIITJeNeftehimii, 1996., vyp. 8-9.
10. Ognetushashhaja jeffektivnost' peny nizkoj kratnosti iz plenkoobrazujushhego penoobrazovatelja, podavaemoj pod sloj produkta. A.I. Bychkov, V.V. Grishin, V.P. Aksenov, V.I. Rosljakov. Teoreticheskie i jeksperimental'nye voprosy avtomaticheskogo pozharotusheniya: Sb. nauch. tr. VNIPO MVD SSSR. 1987. P.32-43.
11. Teoreticheskie i jeksperimental'nye osnovy metoda rascheta kriticheskoj intensivnosti podachi peny. I.F. Bezrodnyj, A.I. Bychkov, V.A. Kozlov, V.Ch. Reutt. Teoreticheskie i jeksperimental'nye voprosy pozharotusheniya: Sb. nauch.tr. Moscow: VNIPO, 1982. P. 5-8.