

О.Д. НАВРОЦКИЙ

начальник сектора огнетушащих веществ НИИ ПБиЧС МЧС Республики Беларусь

С.Г КОТОВ

к.т.н., кандидат технических наук, заместитель начальника НИИ ПБиЧС МЧС Республики Беларусь

ПОВЫШЕНИЕ КРАТНОСТИ ПЕНЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПАВ

До середины 90 годов пенообразователи в Республике Беларусь не производились, а закупались за ее пределами. Основой этих пенообразователей для тушения пожаров являлись специально синтезируемые биологически жесткие ПАВ.

В связи со снижением по экономическим причинам объемов потребления и производства пенообразователей для тушения пожаров производство специальных ПАВ стало нерентабельно. Новыми нормативными документами было ограничено применение жестких ПАВ. В тоже время, стоимость крупнотоннажных биологически мягких ПАВ для средств бытовой химии уменьшилась. Это создало предпосылки для разработки новых составов пенообразователей для тушения пожаров на основе готовых ПАВ, используемых при производстве изделий бытовой химии.

Требования к пенообразователям для тушения пожаров в Республике Беларусь установлены в стандарте СТБ ГОСТ Р 50588. В соответствии с этим стандартом у пенообразователей кратность пены при получении ее на эжекционном генераторе с сетками при давлении перед генератором пены 0,6МПа должна быть не менее 60.

При исследовании пенообразующих растворов на основе поверхностно-активных веществ для средств бытовой химии оказалось, что большинство ПАВ не удовлетворяют требованиям СТБ ГОСТ Р 50588 по показателю кратности пены. Одновременно было выявлено, что зависимость кратности пены от давления перед генератором пены характеризуется максимумом, высота, ширина и положение которого зависят от природы ПАВ. Для всех исследованных ПАВ максимальная кратность пены наблюдается при давлении ниже 0,6 МПа.

Для сравнения пенообразующих свойств ПАВ и оценки влияния модифицирующих добавок на процессы пенообразования, развивая метод изложенный

в СТБ ГОСТ Р 50588, было предложено в качестве критериев, характеризующих пенообразующую способность ПАВ использовать параметры S и S_{opt} . Параметр S (рисунок 1) численно равен площади под кривой кратности и ограниченной линией параллельной оси абсцисс $K=60$. Параметр S_{opt} численно равен площади под кривой кратности и ограниченной линиями p_{1opt} , p_{2opt} и линией параллельной оси абсцисс $K=60$ (рисунок 2).

Если кривая кратности пересекает линию параллельную оси абсцисс $K=60$ при $P \leq 0,4$ МПа, то линия p_{1opt} соответствует давлению $P=0,4$ МПа, если кривая кратности пересекает линию параллельную оси абсцисс $K=60$ при $P > 0,4$ МПа, то линия p_{1opt} соответствует давлению P в точке пересечения (рисунок 2). Если кривая кратности пересекает линию параллельную оси абсцисс $K=60$ при $P \geq 0,6$ МПа, то линия p_{2opt} соответствует давлению $P=0,6$ МПа, если кривая кратности пересекает линию параллельную оси абсцисс $K=60$ при $P < 0,4$ МПа, то линия p_{2opt} соответствует давлению P в точке пересечения.

Этот подход проиллюстрирован на рисунках 1 и 2, где приведены зависимости кратности пены от давления для 1,5 % растворов алкилбензосульфата натрия и алкилсульфата натрия соответственно.

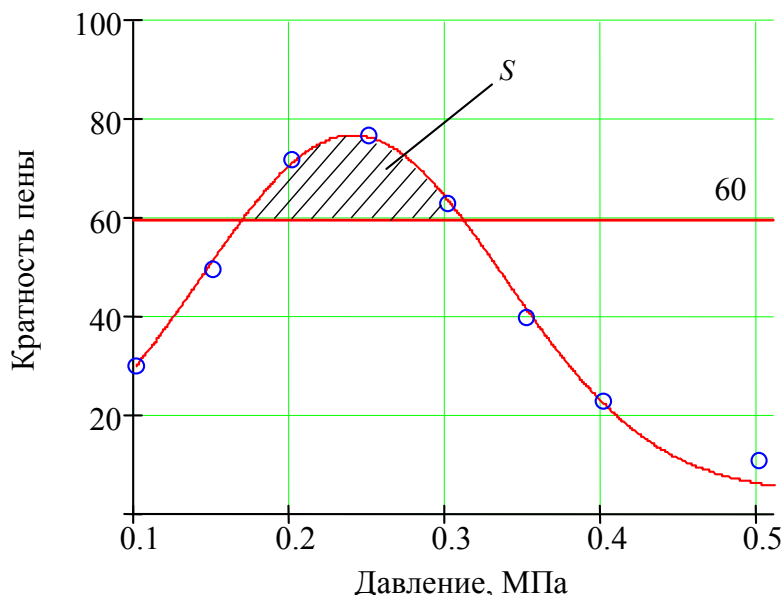


Рисунок 1. Зависимость кратности пены от давления для 1,5 % раствора алкилбензосульфата натрия

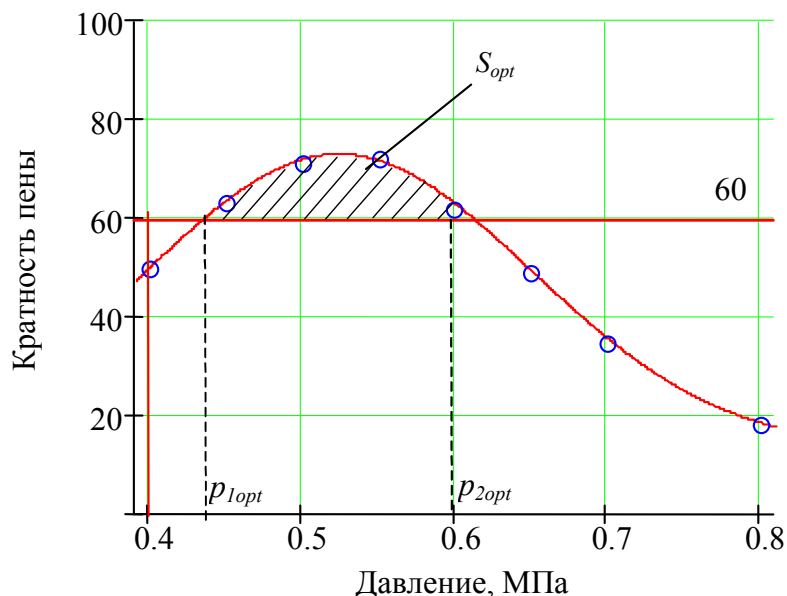


Рисунок 2. Зависимость кратности пены от давления для 1,5 % раствора алкилсульфата натрия

Для того чтобы рассчитать площадь, ограниченную указанными линиями, необходимо знать математическую зависимость кратности пены от давления.

Было показано [1], что экспериментальные данные кратности пены от давления могут быть описаны функцией вида:

$$K = K_0 + K_{\max} e^{\left(-\left(\frac{p-p_{\max}}{b}\right)^2\right)} \quad (1)$$

где K - кратность пены; K_0 - минимальная кратность пены; p - давление перед генератором пены; p_{\max} - давление перед генератором пены, при котором наблюдается максимальная кратность пены K_{\max} .

Тогда параметр S , численно равный площади под кривой кратности, ограниченная линией $K=60$, может быть вычислен по следующей формуле:

$$S = \int_{p_1}^{p_2} (K_0 + K_{\max} e^{\left(-\left(\frac{p-p_{\max}}{b}\right)^2\right)} - 60) dp \quad (2)$$

Параметр S_{opt} , численно равный площади под кривой кратности, ограниченная линиями p_{1opt} , p_{2opt} и $K=60$, может быть вычислен по следующей формуле:

$$S_{opt} = \int_{p_{1opt}}^{p_{2opt}} (K_0 + K_{max} e^{\left(-\left(\frac{p-p_{max}}{b}\right)^2\right)} - 60) dp \quad (3)$$

Предложенная методика позволила целенаправленно подойти к выбору промышленно-выпускаемых ПАВ, перспективных в качестве основы пенообразователей и оценке влияния добавок на процессы пенообразования.

Нахождение коэффициентов в уравнении (1) по экспериментальным данным представляет определенные трудности. В тоже время современная вычислительная техника позволяет использовать другие подходы. Коэффициенты уравнения (1) находили методом Левенберга-Маркварта, представляющим собой один из вариантов метода градиентного спуска. В таблице 1 приведены p – давление перед генератором пены, p_{max} – давление перед генератором пены, при котором наблюдается максимальная кратность пены K_{max} , параметры S и S_{opt} . Минимальная кратность пены K_0 для всех ПАВ принимались равной 4.

Таблица 1

	b	K_{max}	$p_{max}, \text{МПа}$	S	S_{opt}
Алкилсульфонат	0,15	84,5	0,26	2,75	0,00
Алкилбензосульфат	0,21	81,4	0,23	2,51	0,00
Алкилсульфат	0,21	80,7	0,52	2,40	2,29

Исходя из значений параметра S , испытанные поверхностно-активные вещества можно расположить в порядке убывания пенообразующей способности следующим образом:

алкилсульфат > алкилбензосульфат > алкилсульфонат

Отличие параметра S_{opt} от S заключается в том, что S_{opt} относится к пенообразующей способности ПАВ при получении пены в оптимальном для работы эжекторных генераторов диапазоне давлений 0,4-0,6 МПа, а S в диапазоне давлений, при котором пенообразующая способность ПАВ максимальна. Для алкилсульфоната и алкилбензосульфата параметр $S_{opt}=0$, для алкилсульфата параметр $S_{opt}=2,29$.

Чем больше значение параметра S_{opt} , тем выше пенообразующие свойства ПАВ в оптимальном для работы генераторов пены диапазоне давлений 0,4-0,6 МПа и тем более перспективно ПАВ для использования в качестве основы пенообразователя. Исходя из значений параметра S_{opt} , испытанные поверхностно-активные вещества можно расположить в порядке убывания пенообразующей способности следующим образом:

алкилсульфат > алкилбензосульфонат > алкилсульфонат

При увеличении давления перед генератором пены свыше некоторого критического происходит так называемый «срыв» образования пены. Для предотвращения этого нами предложено использовать низкомолекулярные модифицирующие добавки, молекулы которых в объеме раствора находятся в молекулярно-дисперсном состоянии.

Для оценки степени влияния модифицирующей добавки на пенообразующие характеристики нами введен [1] показатель M , характеризующий способность добавки увеличивать показатель S . При этом за $M=1$ примем значение показателя S для исходного раствора ПАВ.

$$M = \frac{S_{с_добавкой}}{S_{без_добавки}} \quad (3)$$

Значения показателя M для различных модифицирующих добавок при введении их в раствор алкилсульфоната, а также давление p_{max} перед пеногенератором, при котором наблюдается максимальная кратность пены при введении добавок приведены в таблице 2.

Таблица 2

Модифицирующая добавка	Величина M	p_{max} , МПа
Изопропиловый спирт	2,85	0,45
Этиловый спирт	2,82	0,47
Пропиловый спирт	1,67	0,40
Бутилцеллозольв	1,60	0,34
Бутилглицоль	1,34	0,32
Этиленглицоль	1,02	0,33
Без добавки	1,00	0,26

Исследование влияния модифицирующих добавок на пенообразующие свойства растворов ПАВ позволило дифференцировать добавки по степени влияния на пенообразующие свойства растворов ПАВ и определить наиболее эффективные. Наиболее эффективными добавкам являются изопропиловый, этиловый и пропиловый спирты, бутилцеллозольв.

Для установления причины нарушения процесса образования пены на сетках и определения взаимосвязи параметров процесса образования пены с природой модифицирующих добавок рассчитана критическая скорость $v_{кр}$ образования раздела фаз раствор ПАВ – воздух для растворов алкилсульфоната при введении модифицирующих добавок. Критическую скорость $v_{кр}$ образования раздела фаз раствор ПАВ – воздух рассчитывали по формуле:

$$v_{кр} = \frac{6 \cdot K_{max} \cdot V_{жс}}{r} \quad (4)$$

где K_{max} - максимальная кратность пены, достигаемая на эжекционном пеногенераторе, $V_{жс}$ – объемная производительность распылителя эжекционного пеногенератора, r – радиус пузырька пены, принят равным 3 мм.

Объемную производительность распылителя эжекционного пеногенератора рассчитывали по формуле:

$$V_{жс} = \mu \cdot \pi \cdot \frac{d_c^2}{4} \cdot \sqrt{\frac{2P_{жс}}{\rho_{жс}}} \quad (5)$$

где μ - коэффициент расхода, d_c – диаметр сопла распылителя, $\rho_{жс}$ – радиус пузырька пены, принят равным 3 мм, $P_{жс}$ – давление жидкости перед пеногенератором.

Установлено, что критическая скорость образования раздела фаз раствор ПАВ - воздух зависит от модифицирующей добавки (таблица 3). Как видно из таблицы, введение модифицирующих добавок влияет на критическую скорость образования раздела фаз раствор ПАВ – воздух. Введение изопропилового спирта позволяет увеличить критическую скорость образования раздела фаз раствор ПАВ – воздух в 1,43

раза, введение этилового спирта – в 1,32 раза. Увеличение критической скорости образования раздела фаз позволяет увеличить производительности генератора пены

без каких либо его доработок, что имеет важное практическое значение [2].

Исходя из литературных данных [2], зависимость критической скорости образования раздела фаз раствор ПАВ - воздух можно записать:

$$v_{кр} = R / (\pi \delta) \quad (3.12)$$

$$R = v_{кр} / (\pi \delta) \quad (3.13)$$

где δ - размер ячейки сетки, R - величина, зависящая от концентрации пенообразователя. Например, для 6 %-ного водного раствора пенообразователя ПО - 1 $R=0,09 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Зная критические скорости образования раздела фаз раствор ПАВ - воздух, можно определить величину R для растворов алкилсульфоната с модифицирующими добавками и сравнить с величиной R для 6 %-ного водного раствора пенообразователя ПО – 1 [2].

В таблице 3 наряду со значениями критической скорости образования раздела фаз раствор ПАВ – воздух $v_{кр}$ приведены R для растворов алкилсульфоната с модифицирующими добавками.

Таблица 3

Модифицирующая добавка	$v_{кр}, \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$	$R, \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
Без добавки	5,21	0,066
Изопропиловый спирт	7,47	0,094
Этиловый спирт	6,88	0,087
Бутилцеллозольв	5,73	0,072
Бутилгликоль	5,44	0,068
Этиленгликоль	5,29	0,067

Как видно из таблицы 3, по значению показателя R пенообразующие растворы на основе алкилсульфоната соответствуют значению R для 6 %-ного водного раствора

пенообразователя ПО – 1 только при введении модифицирующих добавок изопропилового и этилового спиртов.

Степень влияния модифицирующих добавок можно объяснить, используя представление о гидрофильно-липофильный балансе молекул. В качестве модифицирующих добавок в работе использованы вещества, являющиеся пенообразователями первого рода, т.е. поверхностно-активные добавки, молекулы которых в объеме раствора находятся в молекулярно-дисперсном состоянии. Степень поверхностной активности добавок зависит от строения их молекул. Количественной характеристикой поверхностной активности молекул является соотношение между гидрофильной и гидрофобной частями, или гидрофильно-липофильный баланс. Уменьшение гидрофильно-липофильного баланса приводит к уменьшению воздействия на пенообразующую способность.

В результате проведенных исследований разработаны пенообразователи, выпускаемые в настоящее время под торговой маркой «Барьер» и «Синтек», состав пенообразователей запатентован (патент ВУ №8070). Таким образом, поставленная цель – разработать на основе крупнотоннажных дешевых ПАВ пенообразователь общего назначения для тушения пожаров, который мог бы выпускаться на белорусских предприятиях, была достигнута.

Литература:

1. Навроцкий О.Д., Котов С.Г. Повышение кратности пены из растворов поверхностно-активных веществ // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация. – 2005. №7 (17). – с.61-69
2. Казаков М.В. Применение поверхностно-активных веществ для тушения пожаров. - М.: Стройиздат, 1977 – 81 с.