

st. kpt. mgr inż. **Joanna RAKOWSKA**

Zakład-Laboratorium Badań Chemicznych i Pożarowych CNBOP

## **ZJAWISKA REOLOGICZNE W PIANOTWÓRCZYCH ŚRODKACH GAŚNICZYCH**

### **Część III – Badania jakości piany uzyskanej z koncentratów o różnej lepkości**

#### **Streszczenie**

W artykule omówiono strukturę piany i czynniki wpływające na jej właściwości oraz mechanizmy niszczenia. Przedstawiono badania wpływu temperatury koncentratu i roztworu pianotwórczego na jakość i trwałość piany gaśniczej. Określono znaczenie właściwości reologicznych środków gaśniczych oraz ich wpływ na efektywność działań straży pożarnej.

#### **Summary**

The article describes influence of various elements on foam structure and properties as well as mechanisms of destroy. It presents research into of concentrate and solution temperature on quality and stability of extinguishing foam. It determinates importance of rheology properties of extinguishing media for efficiency operating of fire guards.

#### **Struktura piany**

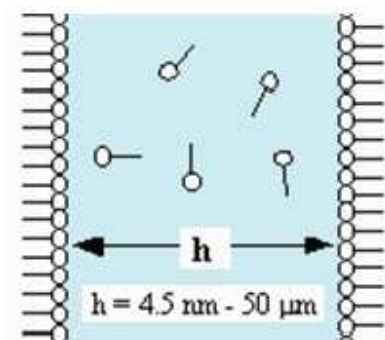
Jak przedstawiono w pracy [1] właściwości reologiczne piany zależą od charakterystycznych cech tworzących ją składników (gazu, cieczy i surfaktantu).

Piana jest dyspersją gazów w cieczach [2,3]. Warunkiem powstania piany jest odpowiedni dla każdego układu ułamek objętościowy gazu do roztworu substancji powierzchniowo czynnych. Piana jest to układ komórek wielościennych wypełnionych gazem i przedzielonych warstwą cieczy.

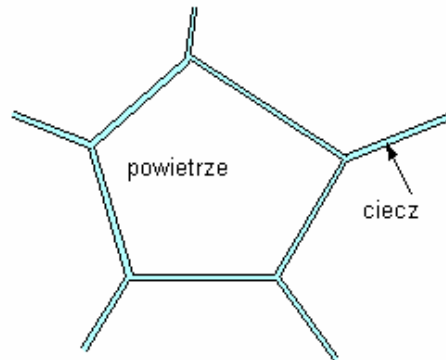


**Ryc. 1.** Struktura piany wielościennej

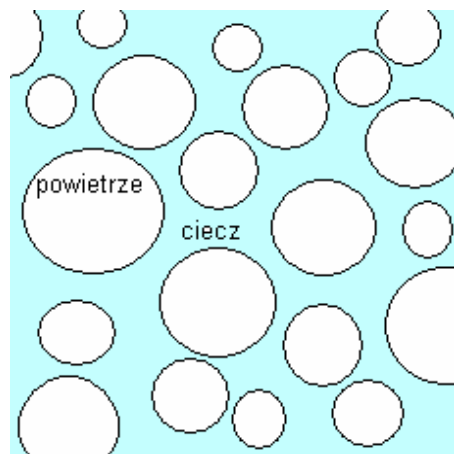
Błonna piany składa się z dwóch monomolekularnych warstw surfaktantów (detergentów) otaczających warstwę wody. Taka budowa baniek sprawia, że mała ilość surfaktantu może znacznie zredukować napięcie powierzchniowe. Grubość błony znajduje się w przedziale od 4,5 nm do 50  $\mu\text{m}$ .



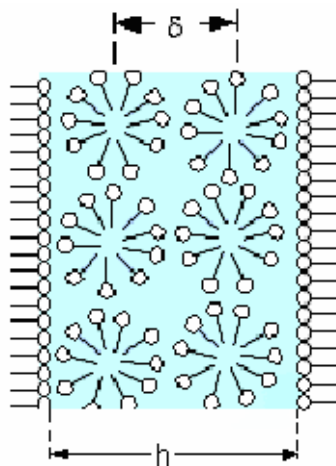
**Ryc. 2.** Budowa błony rozdzielającej komórki piany [2]



**Ryc. 3.** Struktura piany suchej – komórki wypełnione gazem oddzielone są ciekłą warstwą cieczy.



**Ryc. 4.** Struktura piany mokrej – pojedyncze bańki mają kształt sferyczny



**Ryc. 5.** Budowa błony komórek piany w roztworze o stężeniu przekraczającym krytyczne stężenie micelarne [2]

## Prawa Plateau

Pojedyncze komórki piany są sferyczne ze względów energetycznych. Dla piany wielościennej, kształt komórek określił w 1873r. Joseph Plateau tworząc 3 prawa Plateau:

1. Trzy ścianki spotykają się pod kątem  $120^\circ$
2. Jeżeli mamy trzy ścianki, to tworzą one ramkę zwana "brzegiem Plateau"
3. Cztery brzegi Plateau zbiegają się pod kątem  $109,5^\circ$  - kątem tetraedrycznym

Dowód praw Plateau został przedstawiony dopiero 100 lat później w 1976r. przez Jeana Taylora [4].

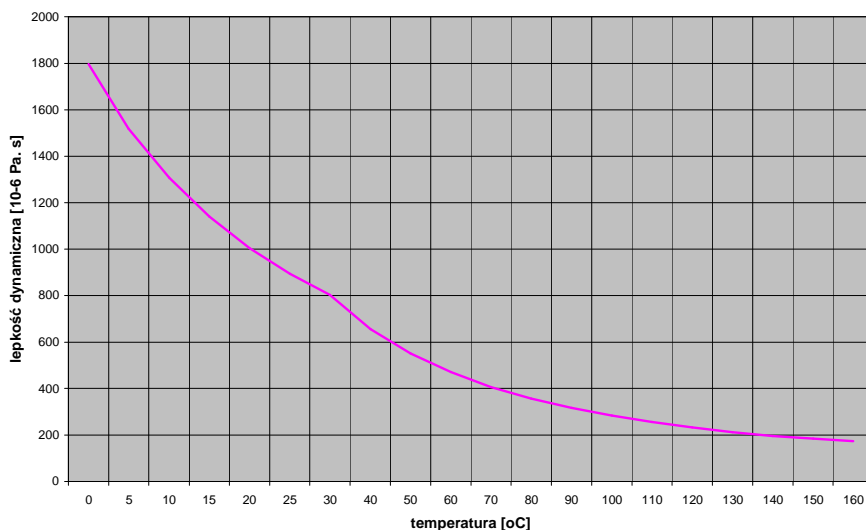
## Czynniki wpływające na strukturę piany

Zmiana udziału fazy gazowej w pianie powoduje powstanie komórek o różnej wielkości (różne długości krawędzi zetknięcia) oraz grubości filmu międzyfazowego gaz-ciecz. Gaz jest istotnym czynnikiem wpływającym na sprężystość piany z powodu swojej roli w pianie starzejącej się, przez coarsening<sup>1</sup> [1]. Zdolność rozpraszania gazu w cieczach zależy od lepkości cieczy. Badania takie prowadzili m.in. Pawełczyk i Maresz [5]. Dyspersja gazu w cieczach maleje ze wzrostem lepkości cieczy. W przypadku pian gaśniczych, ciecz jest roztworem wodnym zawierającym m.in. związki powierzchniowo czynne. Z tego powodu lepkość roztworów środków gaśniczych zależy w od właściwości zastosowanych surfaktantów i ich stężenia.

Należy pamiętać, że na lepkość silnie wpływa temperatura. Ponieważ głównym składnikiem roztworów środków pianotwórczych jest woda, zmiany jej lepkości w funkcji temperatury mają znaczący wpływ na właściwości uzyskanej piany.

---

<sup>1</sup> coarsening – proces niszczenia piany spowodowany dyfuzją gazu pomiędzy komórkami



**Ryc. 6.** Zależność lepkości wody od temperatury (pod ciśnieniem pary nasyconej w danej temperaturze) [6]

Lepkość cieczy jest to opór przeciwdziałający jej płynięciu; im większa lepkość tym wolniejszy przepływ cieczy. Przyczyną lepkości są siły międzycząsteczkowe, które wiążą ze sobą cząsteczki i utrudniają ich przemieszczanie się względem innych cząsteczek. Lepkość zwykle maleje ze wzrostem temperatury. W wyższej temperaturze cząsteczki mają większą energię i mogą łatwiej przemieszczać się względem cząsteczek sąsiednich [7].

Zmianę lepkości ze wzrostem temperatury podaje równanie Arrheniusa - Guzmána [3] i ma ono postać funkcji wykładniczej:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

gdzie:

$A$  – wielkość charakterystyczna dla danej cieczy, zależy od ciężaru cząsteczkowego i objętości molowej,

$E$  – wielkość charakterystyczna dla danej cieczy, nazywana jest energią aktywacji lepkości.

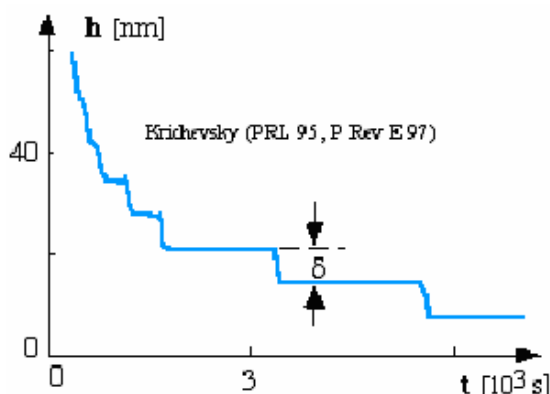
### **Mechanizm niszczenia piany. Wysychanie błony**

Istnieją trzy główne procesy rozpadu piany:

1. "drainage" - "drenaż" - ciecz spływa ściankami, błonki zmniejszają grubość i pękają
2. "coarsening" - następuje dyfuzja gazu pomiędzy komórkami piany

### 3. "film rupture" - pęknięcie błon

Piana jest metastabilna. Jest to spowodowane tym, że podczas wysychania piany w roztworze surfaktantu tworzą się sferyczne micelle oraz układ tworzy całkowita liczba micel. Na wykresie zmian grubości błonki w czasie (ryc. 7) widoczne schodki tworzą się, gdyż micelle układają się w warstwy. Wysokość schodka odpowiada odległości między micelami, a każda zmiana grubości wiąże się z reorganizacją struktury błonki.



Ryc. 7. Zmian grubości błonki w funkcji czasu [3].

Zjawisko wysychania błony mydlanej zależne jest od zawartości surfaktantów w wodzie. Dla wyższych stężeń związków powierzchniowo czynnych, zależność grubości błony  $h$  od czasu wysychania  $t$  nie jest funkcją ciągłą, lecz jest opisana jako seria „schodów” oddzielonych „progami” o stałej wysokości  $\delta$ [3].

W mokrej pianie początkowe odciekanie cieczy z przestrzeni między pęcherzykami jest spowodowane grawitacją i zależy przede wszystkim od lepkości. Odwadnianie piany suchej zachodzi prawdopodobnie przez granice, przenikające pianę na wskroś. Gdy dwie powierzchnie błony zbliżają się jedna do drugiej, ujemne ładunki znajdujące się na granicy faz powietrze-woda powodują odpychanie i odwadnianie ustaje, gdy błona osiągnie grubość równowagową. Przypuszcza się, że rozpad błony jest spowodowany przypadkowymi fluktuacjami, np. ruchami Browna, które powodują chwilowe zetknięcie się dwóch powierzchni umożliwiając połączenie się pęcherzyków powietrza. Zwiększenie lepkości powierzchniowej zmniejsza te fluktuacje. Dodanie dodekanolu do laurynianu sodu, zwiększa lepkość powierzchniową i jednocześnie zwiększa trwałość piany [8]. Wprowadzenie dodatków, które same z reguły nie tworzą piany,

a ich stabilizujące działanie polega na podwyższaniu lepkości roztworu pianotwórczego, modyfikacji warstw adsorpcyjnych lub też na tworzeniu w objętości roztworu struktur, które - przechodząc do błonek pęcherzyków piany - przeciwdziałają procesowi odpływu z nich roztworu. W wielu przypadkach stabilizujące działanie obserwuje się tylko w bardzo wąskim zakresie stężeń; w stężeniach niższych brak jest działania stabilizującego, przy wyższych - spada zdolność pianotwórcza [9].

W pianach otrzymanych z cieczy o dużej lepkości, proces wykraplania jest zahamowany i rozpad piany uwarunkowany jest głównie dyfuzją gazu.

Trwałość pian jest tematem wielu badań [10-11], w których stwierdzono m.in. zależność trwałości pian od procesów dynamicznych przebiegających przy powierzchni ciecz-gaz w roztworach związków powierzchniowo czynnych. Szczególną uwagę zwrócono na efekty wywoływane przez zaburzenie rozkładu napięcia powierzchniowego, będące skutkiem mechanicznego naruszenia równowagi.

## **Badania wpływu temperatury koncentratu i roztworu pianotwórczego na jakość piany gaśniczej**

### **Pomiary lepkości i liczby spienienia**

Zmiany lepkości w funkcji temperatury wykorzystano w badaniach wpływu lepkości na jakość uzyskanej piany. Próby wykonano na roztworach o temperaturze + 20°C oraz + 2°C. Przeprowadzono badania lepkości środka pianotwórczego i roztworu oraz liczby spienienia wytworzonej piany. Obniżenie temperatury spowodowało wzrost lepkości koncentratu, co skutkuje gorszą zdolnością mieszania się cieczy oraz uzyskaniem pian o niższej liczbie spienienia. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

### **Wyniki badań**

Nazwa środka	Temperatura koncentratu [°C]	Temperatura roztworu [°C]	Lepkość koncentratu [mPa·s]	Lepkość roztworu 3% [mPa·s]	Liczba spienienia
M13	20	20	60,0	1,58	6,9
	2	2	158,4	-	4,7
P33	20	20	96,3	1,45	7,8

---

**BADANIA I ROZWÓJ**

---

	2	2	145,3	-	4,8
PR1	20	20	35,4	1,33	6,0
	2	2	64,6	-	4,6
RM60	20	20	3,7	1,0	8,0
	2	2	5,8	-	7,6
RO3S	20	20	16,2	1,1	10
	2	2	37,8	-	9,1

### **Obserwacje płynności piany na powierzchni pionowej**

Prowadzono obserwacje jakości piany oraz szybkości spływania piany po metalowej powierzchni pionowej. Badania wykonano w temperaturze otoczenia +18°C. Stwierdzono, że ze spadkiem temperatury koncentratu i roztworu występuje niewielkie pogorszenie jakości piany – piana jest bardziej mokra i mniej trwała. Wzrost lepkości składników piany spowodował pogorszenie zdolności pianotwórczych badanych roztworów. Badania aplikacyjne potwierdziły istotny wpływ liczby spienienia na jakość wytworzonej piany. Im wyższa liczba spienienia (więcej powietrza w pianie) tym piana bardziej trwała. Ze względu na większą zawartość wody, piana szybciej spływała z metalowej powierzchni pionowej; jest bardziej płynna, ale mniej trwała. Dodatkowo przy podmuchach wiatru następuje odrywanie i unoszenie lżejszej piany poza obszar podawania.





**Ryc. 8.** Piana wytworzona ze środka M13 o temperaturze 20°C zbudowana jest z bardzo drobnych baniek



**Ryc. 9.** Piana wytworzona ze środka P33 o temperaturze 20°C zbudowana jest z baniek o niejednorodnej wielkości; występują komórki bardzo drobne oraz komórki o znacznie większym rozmiarze.



**Ryc. 10.** Piana wytworzona ze środka M13o temperaturze 20°C 7 minut po nałożeniu



**Ryc. 11.** Piana wytworzona ze środka P33o temperaturze 20°C w 7 minut po nałożeniu



**Ryc. 12.** Piana wytworzona ze środka P33 o temperaturze 2°C w 7 minut po nałożeniu



**Ryc. 13.** Piana wytworzona ze środka M13o temperaturze 2°C w 10 minut po nałożeniu

## Obserwacje stabilności struktury piany

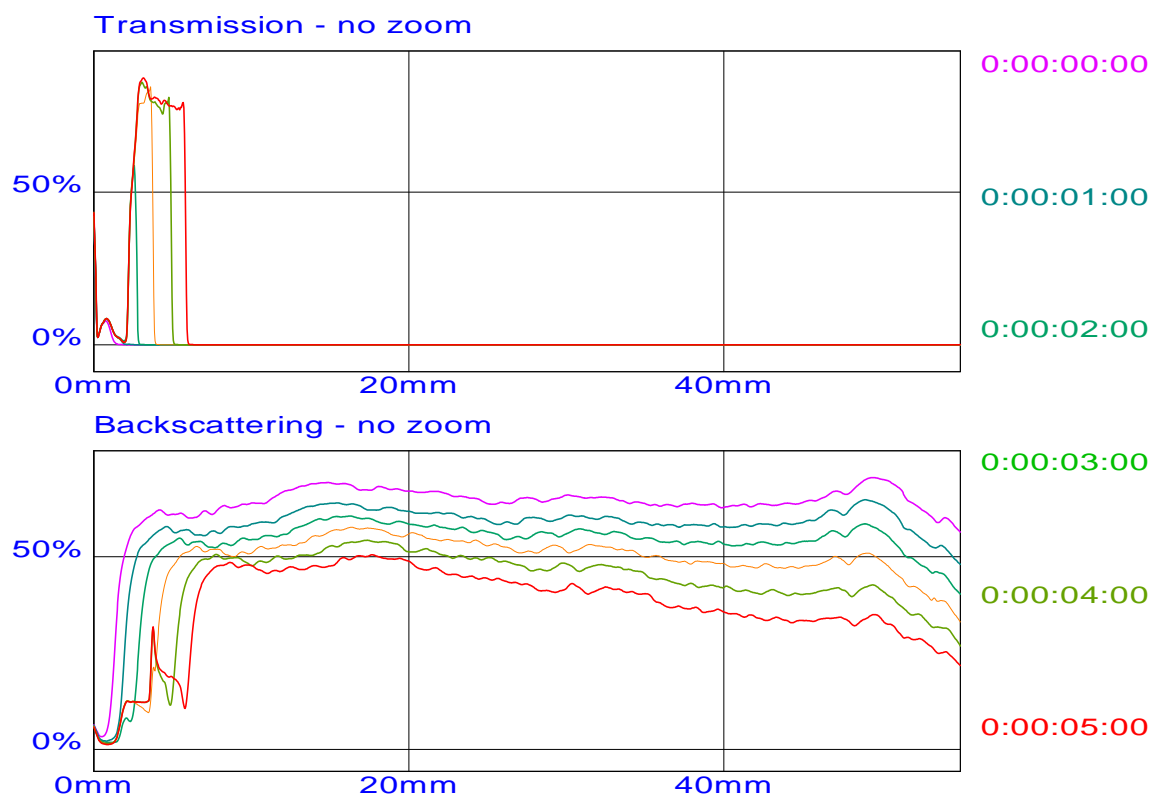
Badano zmiany struktury piany w czasie przy zastosowaniu środków pianotwórczych o różnych właściwościach reologicznych. Badania przeprowadzono na próbkach trzech roztworów pianotwórczych M13, P33 oraz RO3S o temperaturze  $20,0 \pm 0,5$  °C. Przeprowadzono obserwacje starzenia się piany stosując aparat Turbiscan LAB Expert (ryc. 14).



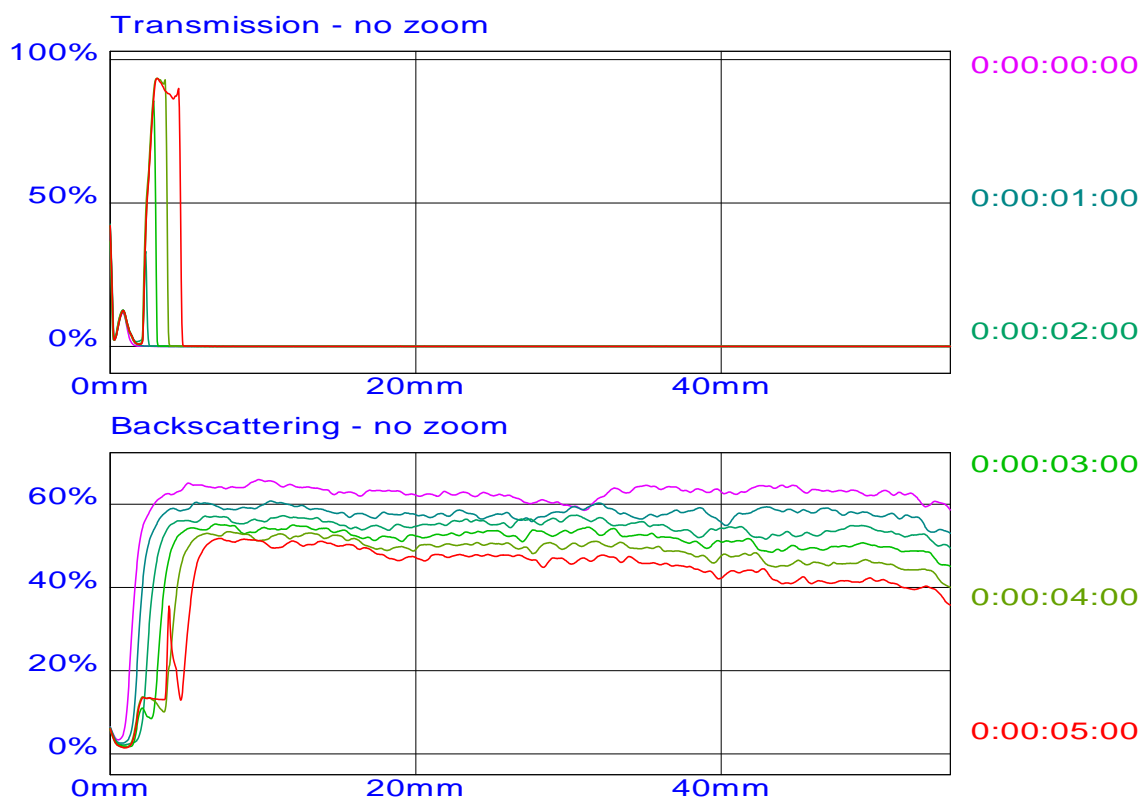
**Ryc. 14.** Aparat Turbiscan LAB Expert [12]

Turbiscan to analizator skanujący do badania stabilności emulsji, zawiesin i pian oraz ich właściwości fizykochemicznych: wielkości cząstek, stężenia cząstek, średniej średnicy cząstek w badanej próbce. Turbiscan umożliwia kontrolę stabilności, liczbowe określenie postępu fizycznej destabilizacji produktu, wizualizację kinetyki zmian stabilności, ocenę efektów starzenia emulsji, ocenę efektywności wydzielania zawiesin z cieczy, itp. Aparat stosowany jest do badania takich zjawisk jak: pienienie, śmietankowanie, rozdział faz, flokulacja, sedymentacja, koalescencja.

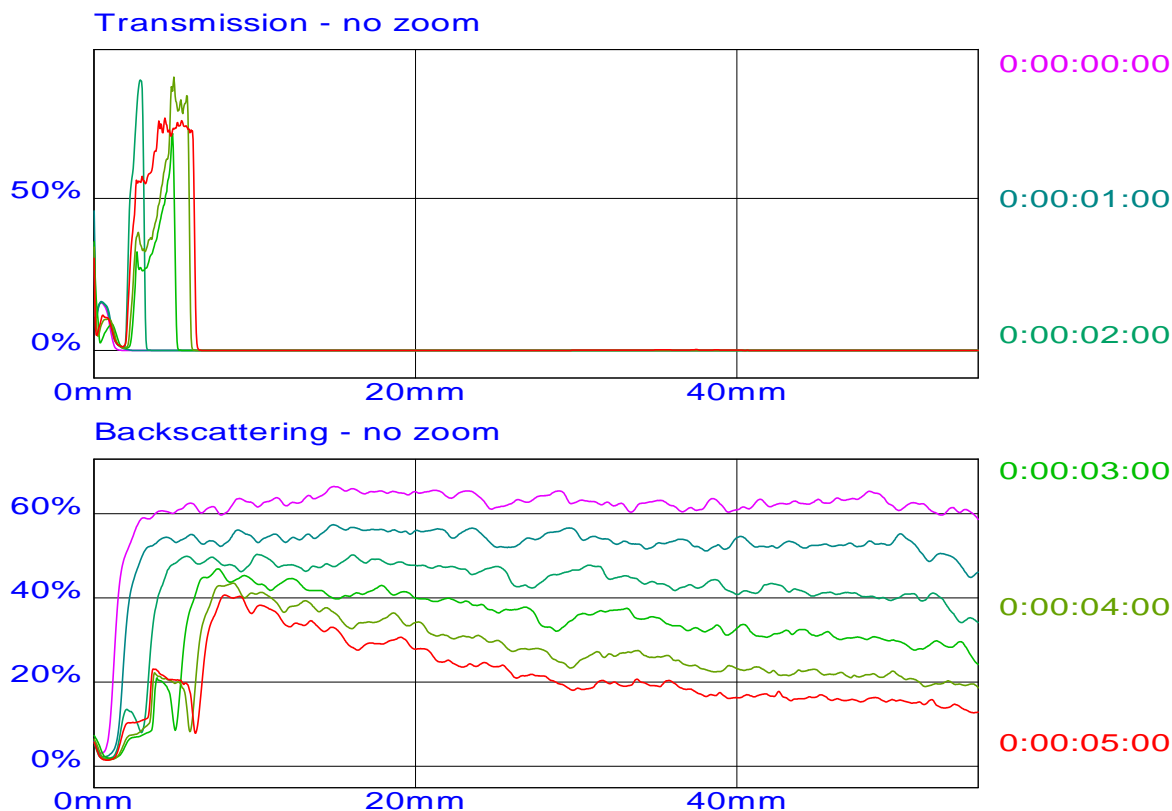
Największą objętość roztworu wykroplonego z piany stwierdzono w próbce uzyskanej ze środka RO3S. Próbką ta charakteryzowała się także największą dynamiką zmian wielkości komórek piany. Roztwór środka P33 w stężeniu 3% w warunkach badania wykazał największą stabilność struktury piany.



**Ryc. 15.** Wykresy transmisji i rozproszenia wstecznego światła dla próbki piany wytworzonej z 3% roztworu środka M13. Wykres *transmission* - kolejne linie odpowiadają wysokości warstwy wykroplonego roztworu. Wykres *backscattering* - na skutek starzenia się piany (pęknięcia baniek) zmniejsza się zdolność rozpraszania światła; widoczne szybsze niszczenie piany na powierzchni próbki.



**Ryc. 16.** Wykresy transmisji i rozproszenia wstecznego światła dla próbki piany wytworzonej z 3% roztworu środka P33. Wykres *transmission* - kolejne linie odpowiadają wysokości warstwy wykropłonego roztworu. Wykres *backscattering* - na skutek starzenia się piany (pękania baniek) zmniejsza się zdolność rozpraszania światła.



**Ryc. 17.** Wykres transmisji i rozproszenia wstecznego światła dla próbki piany wytworzonej z 3% roztworu środka RO3S. Wykres *transmission* - kolejne linie odpowiadają wysokości warstwy wykroplonego roztworu. Wykres *backscattering* - na skutek starzenia się piany (pęknięcia baniek) zmniejsza się zdolność rozpraszania światła. Proces zachodzi dość równomiernie w całej objętości próbki.

### Sprawdzenie możliwości zasysania koncentratów o wysokiej lepkości.

Wykonano próby zasysania koncentratów zasysaczem liniowym oraz badania liczby spienienia wytworzonej piany. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem motopompy TOHATSU V75GS o wydajności 2050 l/min przy ciśnieniu 0,6 MPa, zasysacza liniowego Z-2R MINIMAX i działka wodno pianowego produkcji POHORJE P.O. o wydajności 200 l/min. Pomiaru ciśnienia dokonano używając przepływomierza magnetycznego SIEMENS DN40 o zakresie pomiarowym 20÷833 l/min.

Badaniom poddano koncentraty środków gaśniczych M13 i P33. Oba preparaty są cieczami pseudoplastycznymi o następujących właściwościach:

Środek M13

temp. krzepnięcia -21 °C

lepkość w temperaturze 2 °C  $\eta=158,4\text{mPa}\cdot\text{s}$  przy prędkości ścinania  $600\text{ s}^{-1}$

lepkość w temperaturze -14°C  $\eta=285\text{mPa}\cdot\text{s}$  przy prędkości ścinania  $600\text{ s}^{-1}$

Środek P33

temp. krzepnięcia -17 °C

lepkość w temperaturze 2 °C  $\eta=145,3\text{ mPa}\cdot\text{s}$  przy prędkości ścinania  $600\text{ s}^{-1}$

lepkość w temperaturze -14 °C  $\eta=264\text{ mPa}\cdot\text{s}$  przy prędkości ścinania  $600\text{ s}^{-1}$

Badania prowadzono w temperaturze otoczenia 20°C. Ustawiono urządzenie dozujące zasysacza na wartość 3%. Zasysacz zassał 6 l/min wody wodociągowej o temperaturze 15°C. Wykonano próby zdolności zasysania i określono rzeczywiste stężenie roztworu. Określono także liczbę spienienia uzyskanej piany. Wyniki podano w tabeli 2.

Tabela 2

**Wyniki badań**

Środek gaśniczy	Temperatura koncentratu [°C]	Lepkość [mPa·s]	Szybkość zasysania [l/min]	Rzeczywiste stężenie roztworu [%]	Liczba spienienia
P33	2	145,3	4	2	4
	-14	274,4	2,25	1,125	2
M13	2	158,5	2,75	1,375	4
	-14	285,8	1,25	0,625	2

Wysoka lepkość środków pianotwórczych spowodowała obniżenie szybkości zasysania. W efekcie stężenie środka pianotwórczego było niższe niż zalecane przez producenta i nie uzyskano piany o zadawalającej jakości. Liczba spienienia nie osiągnęła wymaganej wartości. W praktyce badawczej, w przypadku stosowania środków o wysokiej lepkości, wielokrotnie wystąpiły zjawiska braku zasysania lub nie wytwarzania piany zwłaszcza w eksperymentach prowadzonych w obniżonych temperaturach.



## **Określenie wpływu właściwości reologicznych pian na efektywność działań gaśniczych**

Badania potwierdziły przypuszczenie, że stężenia użytkowe środków gaśniczych są zbyt niskie, aby w istotny sposób wpływać na lepkość roztworów. Z tego powodu lepkość środka pianotwórczego ma niewielkie znaczenie dla jakości wytwarzanej piany. Jest to parametr istotny ze względu na zdolności zasysające sprzętu pożarniczego i możliwość wytworzenia piany.

Jak wskazują wyniki badań, wysoka lepkość środków pianotwórczych może stanowić istotny problem w czasie działań gaśniczych. O powodzeniu akcji może zadecydować zastosowanie specjalnego sprzętu dozującego. Z tego powodu bardzo ważne jest umieszczanie na opakowaniach środków gaśniczych informacji o konieczności użycia specjalnego sprzętu dozującego.

### **Wnioski**

1. Struktura piany i jej właściwości reologiczne zależą od cech cieczy, surfaktantu i gazu oraz ich wzajemnych proporcji.
2. Obniżenie temperatury koncentratu powoduje wzrost jego lepkości, co skutkuje mniejszą zdolnością mieszania się cieczy z wodą oraz uzyskaniem pian o niższej liczbie spienienia.
3. Lepkość koncentratu i temperatury składników roztworu pianotwórczego wpływają na jego charakterystykę reologiczną. Ze względu na fakt, że stosowane w praktyce roztwory gaśnicze zawierają niskie (do 6%) stężenia środków gaśniczych wpływ lepkości koncentratu na właściwości reologiczne roztworu jest nieznaczny.
4. Lepkość środków gaśniczych, szczególnie w obniżonych temperaturach wpływa na możliwość wytworzenia odpowiedniej jakości pian. Z tego powodu wartość lepkości w najniższej temperaturze stosowania koncentratu powinna być umieszczona na etykiecie każdego środka pianotwórczego.
5. Wysoka lepkość środków pianotwórczych powoduje obniżenie szybkości zasysania. W efekcie uzyskuje się niższe stężenie roztworu środka pianotwórczego niż zalecane przez producenta a wytworzona piana nie posiada zadawalającej jakości.

## Literatura

1. S. P. L. Marze, A. Saint-James, D. Langevin "Protein and surfactant foams: linear rheology and dilatancy effect", *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*, ISSN 0927-7757 2005, vol. 263, n°1-3, pp. 121-128
2. A. Budkowski „O strukturze piany mydlanej” [www.if.uj.edu.pl/pl/ZINM/wyklady/AB/soap/](http://www.if.uj.edu.pl/pl/ZINM/wyklady/AB/soap/)
3. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, „Chemia fizyczna. Podstawy fenomenologiczne”, PWN, Warszawa 2007, t.1. str. 274-278, 442-447
4. prof. Wojciech Łużny, „Fizyka Miękkiej Materii, Notatki z wykładu”, spisał Kamil Zuber WFiIS AGH, Kraków 2007,
5. R. Pawelczyk, K. Maresz „Dyspersja gazu w cieczach o różnej lepkości”, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, rok: 2004, T. 25, z. 3/3, s. 1455-1460.
6. Poradnik fizykochemiczny. WNT, Warszawa 1974, str. A 188-189
7. L. Jones, P. Atkins „Chemia ogólna. Cząsteczki, materia, reakcje” PWN, Warszawa 2006, s. 449
8. C. E. Stauffer „Emulgatory”, WNT, Warszawa 2001, s. 31
9. A. Mizerski, M. Sobolewski, B. Król „Zastosowanie pian do gaszenia Pożarów”, Warszawa SGSP 2002 s. 28
10. T. Sosnowski „Efekty dynamiczne w układach ciecz-gaz z aktywną powierzchnią międzyfazową”, *Prace Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej*, 2006, Vol. 30, z. 2, s. 3—141
11. T. Sosnowski „Efekty dynamiczne na powierzchni ciecz-gaz w procesach technologicznych i biomedycznych”, *Przemysł chemiczny*, 2006/8-9, Sigma NOT
12. T. Sosnowski „Analiza reologiczna procesów dynamicznych na powierzchni międzyfazowej ciecz-gaz. I Część teoretyczna”, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa* 2003, T. 24, z. 1, s. 93
13. materiały firmy Formulaction : 10, Impasse Borde Basse - 31240 l'Union (near Toulouse) France