

УДК 614.841

М.В. Кустов, В.Д. Калугин

Університет громадянської захисту України, Харків

ИССЛЕДОВАНИЕ ОГNETУШАЩЕЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ ВОДЫ С ДОБАВКАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Експериментально досліджено огнетушальна ефективність емульсій різного складу на основі води. По результатам експеримента по тушенню модельного очага пожеги класу «А2» побудована математическа модель, позволяющая определить оптимальные интервалы концентраций легкокипящей фазы и электролита в эмульсии. Установлено, что йодистый метил наиболее эффективное вещество в качестве дисперсной фазы эмульсии. Установлены минимальные концентрации поверхностно-активного вещества и высокомолекулярного соединения, позволяющие обеспечить максимальное время полураспада эмульсии и повысить огнетушальную эффективность её.

Ключевые слова: эмульсия, электролит, поверхностное натяжение, вязкость, легкокипящая жидкость, планирование эксперимента, адекватность модели, дисперсность эмульсии, огнетушальна ефективність, оптимізація.

Введение

Постановка проблемы. Несмотря на обширный спектр разработанных составов огнетушащих сред, в подавляющем большинстве случаев используются огнетушащие смеси на основе воды. Это объясняется её дешевизной, большими запасами и простотой в использовании. Однако составы на основе воды имеют и большой недостаток – малый коэффициент использования израсходованной на тушение массы воды. Поэтому повышение коэффициента использования огнетушащих составов на основе воды за счёт улучшения их физико-химических характеристик является перспективной и актуальной задачей.

Анализ последних достижений и публикаций. Существует два пути повышения эффективности использования составов на основе воды – техническое усовершенствование оборудования и химическая модификация (радикальное изменение физико-химических свойств) огнетушащего состава. В области разработок технических средств пожаротушения сделан большой объём исследовательских работ по созданию устройств для обеспечения подачи мелкодисперсного потока [1 – 3]. Однако в практике пожаротушения при использовании существующих технических средств сталкиваются с другими проблемами, такими как: вынос мелких капель мощными конвективными потоками очага пожара, невозможность подачи мелкодисперсного потока на большие расстояния и др. Поэтому параллельно активно развивается направление химической модификации огнетушащих составов. На огнетушальную эффективность жидкостей влияют их физико-химические свойства. Так, в работе [4] установлена оптимальная область физико-химических парамет-

ров жидких огнетушащих веществ, обеспечивающая максимальный эффект охлаждения горючей поверхности. Для достижения необходимых оптимальных свойств огнетушащих жидкостей используют добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые снижают поверхностное натяжение огнетушащих растворов [5] и добавки высокомолекулярных соединений (ВМС), повышающих вязкость растворов [6]. В работах [6, 7] показано, что существенно повысить огнетушальную эффективность жидкостей позволяет введение различных электролитов, которые, как предполагают авторы, участвуют в ингибировании активных центров пламени и снижают скорость пиролитического разложения древесины. Для повышения эффективности огнетушащих жидкостей предложено использование эмульсий легкокипящих веществ в воде [8, 9]. Механизм действия таких эмульсий заключается в том, что при попадании в зону горения легкокипящая фаза интенсивно вскипает, разрывает каплю-носитель, увеличивая дисперсность потока, а, следовательно, и отбор тепла от очага горения.

Целью работы является исследование влияния добавок электролитов на огнетушальную эффективность эмульсий и установление оптимального химического состава эмульсии для минимизации времени тушения и расхода раствора на тушение пожара.

Обсуждение экспериментальных данных

Генерирование мелкодисперсного потока жидкости непосредственно в зоне горения даёт возможность обеспечить высокий коэффициент использования огнетушащей жидкости без сложного технического оборудования. Однако, как было сказано выше, для достижения максимальной эффективно-

сти использования эмульсий необходимо добиться от них тех же преимуществ, которыми обладают истинные растворы электролитов. Этим и вызвана необходимость в проведении экспериментальных исследований с эмульсиями, содержащими добавки электролитов.

В качестве легкокипящей фазы огнетушащих эмульсий могут выступать углеводороды и галогенуглеводороды с температурой кипения меньше 100°C. Для достижения эффекта более быстрого и более эффективного разрыва макрокапли в зоне горения предпочтительно использовать добавки с $t_{\text{кип}} < 50^\circ\text{C}$. В последнем случае перспективным является использование галогенуглеводородов, так как они обладают мощным эффектом ингибирования активных центров пламени. В работе [9] предложено в качестве легкокипящей дисперсной фазы эмульсии использовать бромэтил ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$). Однако в последнее время ведутся работы по исключению из систем пожаротушения бром- и хлорсодержащих углеводородов, т.к. они негативно влияют на озоно-

вый слой Земли. Поэтому в качестве альтернативы нами был выбран йодметил (CH_3I), имеющий температуру кипения 42°C. Радикалы йода имеют самую высокую ингибирующую способность из всего ряда галогенов и не влияют на озоновый слой Земли. Также, для сравнения мы рассматривали в качестве дисперсной фазы пентан ($t_{\text{кип}} 36^\circ\text{C}$).

В связи с тем, что наибольшее количество пожаров связано с горением древесины и целлюлозо-содержащих материалов, в качестве модельного очага пожара был выбран очаг класса А (горение древесины).

Эксперимент проводили согласно требованиям [10], в качестве показателя огнетушащей эффективности выбран расход жидкости (масса / ед. поверхности) на тушение модельного очага пожара при постоянной интенсивности подачи её в очаг горения. Концентрация дисперсной фазы во всех случаях составляла 5 % мас., дисперсионной средой выступала вода. Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица 1

Огнетушащая эффективность эмульсий с различной дисперсной фазой

Вещество дисперсной фазы	Время тушения очага пожара класса «А», с	Расход на тушение модельного очага пожара класса «А», г	Огнетушащая эффективность, г/м ²
Вода без добавок	35	350	700
Пентан (C_5H_{12})	25,5	260	520
Бромэтил ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$)	19	195	390
Йодметил (CH_3I)	15	150	300

Эксперимент подтвердил предположение о высокой эффективности использования йодистого метила в качестве дисперсной фазы эмульсии. Поэтому оптимизация концентрации галогенуглеводорода проведена на примере йодметила в воде, которая рассмотрена ниже.

Эмульсии галогенуглеводородов в воде нестабильны во времени. Поэтому для повышения времени их полураспада необходимо вводить в систему поверхностно-активные вещества. Этот этап исследований заключался в установлении эффектов стабилизирующего действия ПАВ на структуру дисперсной системы и в определении их оптимальной концентрации. Эмульсии готовили кавитационным методом, что обеспечивало высокую производительность при длительном сохранении высокой дисперсности эмульсий. Эксперимент показал, что наиболее эффективными для стабилизации эмульсий галогенуглеводородов в воде являются ПАВ неионогенной природы. При введении неионогенного ПАВ до 1%мас. время полураспада эмульсии увеличивается до 30 суток. Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ практически не увеличивает стабильность эмульсии, поэтому использование неионогенного ПАВ концентрацией более 1 % мас. является нерациональным.

При анализе результатов работы [5] установлено, что при концентрации ПАВ, равной 1%мас., дос-

тигается оптимальное значение поверхностного натяжения жидкости. Таким образом, введение в эмульсию ПАВ позволяет параллельно стабилизировать её на достаточно длительное время, а также снизить её поверхностное натяжение до интервала оптимальных значений. Было также установлено, что введение в эмульсию ВМС концентрацией до 0,1%мас. не снижает её стабильности, повышая при этом её вязкость.

Поскольку выбранные для исследования огнетушащие эмульсии являются низкоконцентрированными по углеводороду, то их физико-химические свойства определяются фактически физико-химическими свойствами их дисперсионной среды – воды. Используя это свойство, нами с помощью добавок ПАВ и ВМС, достигнуты оптимальные поверхностное натяжение и вязкость, обеспечивающие значительное повышение охлаждающего действия эмульсий.

Как уже было нами отмечено выше, на огнетушащую эффективность истинных растворов существенно влияет введение электролитов. Законно предположить, что подобное влияние электролиты будут оказывать и на огнетушащую эффективность эмульсий. В качестве электролита была выбрана наиболее эффективная на сегодняшний день соль дигидрофосфата аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Вследствие того, что и дисперсная фаза (CH_3I) и добавка электролита

(NH₄H₂PO₄) обладают способностью ингибировать активные центры пламени, могут возникнуть как синергические, так и антогонические эффекты воздействия этих добавок на огнетушащую способность. Поэтому исследование огнетушащей способности таких эмульсий следует рассматривать комплексно – при одновременном введении обоих компонент.

С целью проверки высказанных представлений был поставлен эксперимент типа 2² [11]. Для построения полинома второго порядка пользовались методом, предложенным Г.Э.П. Боксом и К.Б. Вильсоном [12], согласно которому использовали ортогональные планы первого порядка в качестве ядра, на котором потом достраивали конструкцию плана второго порядка. В работе использовали рототабельные планы второго порядка, так как они, в отличие от ортогональных, дают возможность предсказывать значение функции отклика с дисперсией, одинаковой на равных расстояниях от центра плана [13]. Для этого дополнительно проводили эксперименты в центре плана (на нулевом уровне) и на расстоянии d от центра. В этом случае звездное плечо d выбиралось из условия инвариантности плана к вращению. Так как мы имеем двухфакторный эксперимент, то для построения центрального композиционного рототабельного плана брали 4 звездные точки и 5 точек на нулевом уровне. Величина плеча d для звездных точек равняется 1,414. Матрица двухфакторного эксперимента по определению зависимости огнетушащей эффективности эмульсии от концентрации в ней галогенуглеводорода и электролита приведена в табл. 2.

Таблица 2

Кодирование данных

Уровень и интервал изменения факторов	Концентрация йодметана, %мас.	Концентрация дигидрофосфата аммония, %мас.
Нулевой уровень, x _i =0	7,5	18
Интервал изменения, δ _i	5,3	12,7
	1	30,7
Верхний уровень, x _i =1	2,8	5,3
Нижний уровень, x _i =-1	2,2	5,3
Кодовое обозначение	X ₁	X ₂

В качестве верхнего уровня (с учётом плеча d) по концентрации йодметила выбрана концентрация 15%мас., так как при использовании такого состава для тушения пожара более 30 мин. могут достигаться предельно допустимые концентрации (ПДК) галогенуглеводородов. Верхним уровнем (с учётом плеча d) по концентрации электролита, является концентрация насыщенного раствора NH₄H₂PO₄ (36%мас.). Расчет коэффициентов регрессии по результатам экспериментов проводили по следующим формулам:

$$b_0 = \delta'_0 \sum_{u=1}^n y_u - \delta''_0 \sum_{u=1}^n \sum_{i=1}^k x_{iu}^2 y_u ; \quad (1)$$

$$b_i = \delta_i \sum_{u=1}^n x_{iu} y_u ; \quad (2)$$

$$b_{ij} = \delta_{ij} \sum_{u=1}^n x_{iu} x_{ju} y_u ; \quad (3)$$

$$b_{ii} = \delta'_{ii} \sum_{u=1}^n x_{iu}^2 y_u + \delta''_{ii} \sum_{i=1}^k \sum_{u=1}^n x_{iu}^2 y_u - \delta'''_{ii} \sum_{u=1}^n y_u , \quad (4)$$

где i – номер столбца в матрице планирования; x_{iu} – элементы i-го столбца; y_u – результат эксперимента при соответствующих параметрах.

Значения δ, которые входят в формулы (1) – (4), брали из [13] и равняются: δ'₀ = 0,2, δ''₀ = 0,1, δ_i = 0,125, δ_{ij} = 0,25, δ'_{ii} = 0,125, δ''_{ii} = 0,0188, δ'''_{ii} = 0,1.

Из расчета получили модель следующего вида:

$$Y = 0,458 \cdot X_1^2 + 0,131 \cdot X_2^2 + 0,121 \cdot X_1 \cdot X_2 - [Г/м^2] \cdot (5) \\ - 15,579 \cdot X_1 - 7,974 \cdot X_2 + 283,5.$$

Получив полиномиальную модель, проводим статистическую оценку. Воспроизводимость процесса проверяем по критерию Кохрена по формуле:

$$G = s_{u \max}^2 / \sum_{u=1}^n s_u^2 \leq G_{(0,05; f_n; f_u)} , \quad (6)$$

где s_u² – дисперсия, которая характеризует рассеивание результатов исследований на u-м уровне факторов; s_{u max}² – наибольшая из дисперсий в строках плана; G_(0,05; f_n; f_u) – табличное значение критерия Кохрена при 5%-м уровне значимости; f_n = n – число независимых оценок дисперсии; f_u = m-1 – число степеней свободы каждой оценки.

По критерию Стьюдента проверяли значимость коэффициентов. Доверительный интервал определялся по формуле:

$$|b_i| \geq \Delta b_i = t_{(0,05; f_y)} \sqrt{s_y^2 / n} , \quad (7)$$

где t_(0,05; f_y) – 5%-я точка распределения Стьюдента с f_y – степенями свободы, t=2,7764; s_y² – дисперсия воспроизводимости (ошибка опыта) [13].

Все коэффициенты модели (5) больше доверительного интервала – 0,0012.

Погрешность эксперимента при рототабельном планировании может определяться по экспериментам и расчетам дисперсии в центре плана:

$$s_0^2 = \sum_{u=1}^{n_0} (y_{0u} - \bar{y}_0)^2 / (n_0 - 1) , \quad (8)$$

где числитель формулы (8) представляет собой остаточную сумму квадратов в центре плана S₀, а знаменатель связан с числом степеней свободы f₀=n₀-1. Общая окончательная сумма квадратов плана определяется:

$$S_{\text{заг}} = \sum_{u=1}^n (y_u - y_u^{\text{расч}})^2 \quad (9)$$

Дисперсия адекватности модели характеризуется суммой

$$S_{\text{ад}} = S_{\text{заг}} - S_0 \quad (10)$$

С числом степеней свободы

$$f_{\text{ад}} = n - \frac{(k+2)(k+1)}{2} - (n_0 - 1) \quad (11)$$

где k – количество факторов в эксперименте, $k=2$.

Дисперсия адекватности модели в целом определяется следующим соотношением:

$$s_{\text{ад}}^2 = S_{\text{ад}} / f_{\text{ад}} \quad (12)$$

Адекватность модели проверяется по критерию Фишера:

$$F = s_{\text{ад}}^2 / s_0^2 \leq F_{(0,05; f_{\text{ад}}; f_y)} \quad (13)$$

где $F_{(0,05; f_{\text{ад}}; f_y)}$ – критерий Фишера при 5%-м уровне значимости; $f_{\text{ад}}$ – число степеней свободы дисперсии адекватности; f_y – число степеней свободы дисперсии воспроизводимости.

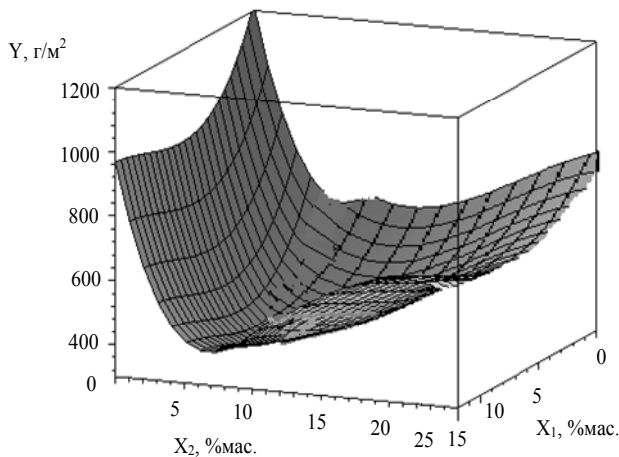


Рис. 1. Влияние добавок легкокипящей жидкости X_1 и электролита X_2 на расход огнетушащей эмульсии на тушение 1 м^2 древесины

Таким образом, проверка воспроизводимости (6) и адекватности (13) для (5) показала, что по критерию Кохрена: $0,6667 < 0,9065$, т.е. процесс воспроизводится, а по критерию Фишера для (5): $1,3333 < 7,7086$, т.е. модель адекватна.

Оптимизацию концентрационного состава огнетушащей эмульсии проводим следующим образом:

$$\frac{dY}{dx_1} = 0,9 \cdot x_1 + 0,121 \cdot x_2 - 15,58 = 0;$$

$$\frac{dY}{dx_2} = 0,26 \cdot x_2 + 0,121 \cdot x_1 - 7,97 = 0,$$

откуда $x_1=6,85$; $x_2=4,23$.

Таким образом, из модели (5) можно сделать вывод, что рациональными концентрациями являются: $\text{CH}_3\text{I} - 6,85\% \text{мас.}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - 4,23\% \text{мас.}$. Дальнейшее увеличение концентрации этих компонент является нерациональным, так как огнетушащая эффективность эмульсии возрастает несущественно.

Обобщая результаты собственных исследований можно сделать вывод, что наибольшей эффективностью будет обладать эмульсия на основе воды, содержащая $\text{CH}_3\text{I} - 6,85\% \text{мас.}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - 4,23\% \text{мас.}$, анионоактивного ПАВ – $1\% \text{мас.}$, ВМС – $0,1\% \text{мас.}$

Для подтверждения данного предположения был проведён дополнительный сравнительный эксперимент на стандартном модельном очаге пожара класса 2А, согласно требований [10].

Результаты, представленные в табл. 3, показывают, что добавки ПАВ и ВМС снижают расход рабочего раствора на тушение только на 1/3 (по сравнению с чистой водой); добавка к этому раствору $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – снижает расход примерно вдвое, а добавка к смеси ($\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{ПАВ} + \text{ВМС}$) CH_3I ($7\% \text{мас.}$) вызывает резкое снижение расхода и времени тушения \approx в 4 раза.

Таблица 3

Огнетушащая эффективность различных составов

Состав огнетушащей жидкости	Расход на тушение очага пожара класса 2А, г	Огнетушащая эффективность, г/м ²	Время тушения очага пожара класса 2А, с
H_2O без добавок	12540	1292	134
$\text{H}_2\text{O} + \text{неионогенное ПАВ (1\% \text{мас.})} + \text{ВМС (0,1\% \text{мас.})}$ (истинный раствор)	8520	878	87
$\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 (5\% \text{мас.}) + \text{неионогенное ПАВ (1\% \text{мас.})} + \text{ВМС (0,1\% \text{мас.})}$ (истинный раствор)	6720	693	70
$\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{I (7\% \text{мас.})} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 (5\% \text{мас.}) + \text{неионогенное ПАВ (1\% \text{мас.})} + \text{ВМС (0,1\% \text{мас.})}$ (эмульсия)	3550	366	37

Полученные результаты показывают реальные пути повышения эффективности жидких огнетушащих систем.

Выводы

Таким образом, на основе проведенного эксперимента установлены характер и оптимальная концентрация стабилизирующего ПАВ. Используя теории планирования эксперимента, получена математическая модель процесса тушения пожара эмульсией галогенуглеводорода в воде с добавкой электролита. С помощью полученной математической модели растворной системы пожаротушения на фоне ПАВ = const и ВМС = const определены оптимальные концентрации йодметана и дигидрофосфата аммония в огнетушащей эмульсии. На основе комплексных исследований определен состав эмульсии, обладающий максимальной огнетушащей эффективностью. Высокая эффективность нового состава подтверждена экспериментально.

Список литературы

1. Дымов С.М. Перспективы использования мелко-распыленной воды при тушении пожаров / С.М. Дымов, С.Г. Цариченко, Н.А. Лотоцкий // Пожарная безопасность – история, состояние, перспективы: Материалы XIV Всерос. науч.-практ. конф., Ч.2. – М.: ВНИИПО, 1997. – С. 23-27.
2. Томас Г.О. Применение, механизмы и эффективность использования распыленной воды для взрывозащиты объектов большого объема / Г.О. Томас // Пожаровзрывозащита веществ и взрывозащита объектов: Международный семинар. – М.: ВНИИПО, 1995. – С. 44-45.
3. Smith D.R. Water mist fire suppression systems / D.R. Smith // Fire Saf. Eng., 1995. – V.2, # 2. – P. 10-15.
4. Кустов М.В. Влияние физико-химических свойств истинных розчинів на їх вогнегасну ефективність / М.В. Кустов, В.Д. Калугін // Проблеми пожежної безпеки. – Х.: УГЗУ, 2007. – Вып. 22. – С. 126-134.
5. Казаков М.В. Применение поверхностно-активных веществ для тушения пожаров / М.В. Казаков. – М.: Стройиздат, 1977. – 80 с.
6. Вогнегасні речовини. Посібник. – К.: Пожінформтехніка, 2004. – 176 с.
7. Тарахно О.В. Фізико-хімічні основи використання води в пожежній справі / О.В. Тарахно, А.Я. Шаршинов. – Х., 2004. – 252 с.
8. Тарахно О.В. Застосування хімічної модифікації води для отримання водяного потоку певної дисперсності / О.В. Тарахно, М.В. Кустов // Проблеми пожежної безпеки. – Х.: УГЗУ, 2006. – Вып. 20. – С. 210-213.
9. Панин Е.Н. Огнетушащая способность эмульсии воды с низкокипящей водонерастворимой добавкой / Е.Н. Панин, В.М. Ройко, В.А. Козлов // Пожаротушение: Сб. науч. тр. – М.: ВНИИПО, 1983. – С. 112-117.
10. ДСТУ 3675-98. Пожежна техніка. Вогнегасники переносні. Загальні технічні вимоги та методи випробувань.
11. Кренецкий И.И. Основы научных исследований: уч. пособие для вузов / И.И. Кренецкий. – Киев-Одесса, 1981. – 208 с.
12. Box G.E.P. On the Experimental Attainment of Optimum Conditions / G.E.P. Box, K.B. Wilson // Journal of the Royal Statistical Society. – Series B. – 1951, 13, № 1. – P. 1-45.
13. Винарский М.С. Планирование эксперимента в технологических исследованиях / М.С. Винарский, М.В. Лурье. – М.: Техника, 1975. – 168 с.

Поступила в редколлегию 8.12.2008

Рецензент: д-р техн. наук, проф. В.И. Карпенко, Харьковский университет Воздушных Сил им. И. Кожедуба, Харьков.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВОГНЕГАСНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ЕМУЛЬСІЙ НА ОСНОВІ ВОДИ З ДОБАВКАМИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

М.В. Кустов, В.Д. Калугін

Експериментально досліджена вогнегасна ефективність емульсій різноманітного складу на основі води. За результатами експерименту по гасінню модельного осередку пожежі класу «А2» побудована математична модель, яка дозволяє визначити оптимальні інтервали концентрацій легко киплячої фази та електроліту в емульсії. Встановлено, що йодистий метил найбільш ефективна речовина в якості дисперсної фази емульсії. Встановлені мінімальні концентрації поверхнево-активної речовини та високомолекулярної сполуки, які дозволяють забезпечити максимальний час напіврозпаду та підвищити її вогнегасну ефективність.

Ключові слова: емульсія, електроліт, поверхневе натягнення, в'язкість, легко кипляча рідина, планування експерименту, адекватність моделі, дисперсність емульсії, вогнегасна ефективність, оптимізація.

RESEARCH OF EXTINGUISHING EFFICIENCY OF EMULSIONS ON BASIS OF WATER WITH ADDITIONS OF ELECTROLYTES

M.V. Kustov, V.D. Kalugin

It is experimentally investigated extinguishing efficiency emulsion various structure on the basis of water. By results of experiment on suppression of the modelling center of fire class «A2» the mathematical model is constructed, allowing to determine optimum intervals of concentration vaporization phases and electrolyte in emulsions. It is established, that iodide methyl the most effective substance as a disperse phase of emulsions. The minimal concentration of surface-active substance and the high-molecular connection are established, allowing to provide maximal time of half-decay emulsion and to increase extinguishing its efficiency.

Keywords: emulsion, electrolyte, surface-tension, viscosity, vaporization liquid, planning of experiment, model adequacy, dispersion of emulsion, extinguishing efficiency, optimization.