

УДК 614.841.42; 532.64

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАПЕЛЬ ОГNETУШАЩИХ СОСТАВОВ С ФРАГМЕНТАМИ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ

Жданова Алёна Олеговна¹,
zhdanovaao@tpu.ru

Исламова Анастасия Гомильевна¹,
agi2@tpu.ru

Копылов Николай Петрович²,
np.nanpb@mail.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Научно-исследовательский институт противопожарной обороны МЧС России,
Россия, 143903, г. Балашиха, микрорайон ВНИИПО, 12.

Актуальность. Наиболее распространенным огнетушащим составом для локализации и ликвидации возгораний природного и техногенного характера является вода. Практически ежегодное увеличение площадей возгораний бореальной зоны, а также удаленности очагов возгорания от водоисточников обуславливает необходимость повышения ресурсоэффективности тушения. Основной задачей при тушении техногенных возгораний является снижение расхода огнетушащих средств, что позволит снизить риск чрезмерного заливания водой помещений и сократить материальные затраты на восстановление объектов. Для этих целей целесообразно совершенствовать существующие и разрабатывать новые огнетушащие составы. Недостаточная изученность процессов, происходящих при взаимодействии капель различных типичных огнетушащих жидкостей с поверхностью горючих материалов, и высокая научно-практическая значимость подобных исследований обуславливает актуальность.

Цель: установление закономерностей смачивания, растекания и испарения капель огнетушащих составов по поверхностям горючих материалов при кондуктивном нагреве.

Объект: огнетушащие составы (вода; растворы антипирена, ФР-Лес, бишофита; суспензии бентонита; эмульсии пенообразователя) различной концентрации.

Методы. Исследование процессов смачивания и испарения капель огнетушащих составов проводились методом «неподвижной» капли (размещенной на твердой поверхности с помощью электронного дозатора). Для определения геометрических характеристик капель применялась теневая оптическая система, полученные изображения обрабатывались с помощью специального программного обеспечения методами «тангенциальный 1» и «Юнга–Лапласа».

Результаты. Установлены основные закономерности смачивания и испарения капель огнетушащих составов на поверхностях горючих материалов (листья березы, древесины, ламинированной древесно-стружечной плите, линолеуме и поливинилхлориде). Показано, что при подавлении пиролиза горючих материалов в глубине слоя более эффективными будут составы с меньшим поверхностным натяжением, проникающие в более глубокие слои горючего материала. В таких условиях охлаждаются нагретые до высоких температур фрагменты материалов и подавляется процесс генерации горючего – газообразных продуктов термического разложения. Установлено, что доминирующим механизмом подавления горения и пиролиза при тушении горючих материалов (а именно при использовании антипиренов, бишофита, бентонита, ФР-Лес) является формирование защитного слоя на поверхности элементов веществ и материалов, а не поглощение теплоты при испарении растворителя. Зависимости средних по времени скоростей испарения капель огнетушащих составов от температуры нагрева поверхности описаны экспоненциальной кривой $W_E = a \cdot T^b$.

Ключевые слова:

Смачивание, капля, пожаротушение, огнетушащие составы, горючий материал.

Введение

Проблема возгораний природного [1–3] и техногенного [4–7] характера является острой для всего мирового сообщества. Зарегистрировано увеличение на 20 % площади возгораний бореальной зоны на территории России в 2021 г. по сравнению с 2020 г. до 18,2 млн га [8]. Чрезвычайные происшествия подобного рода наносят существенный урон для населения и государства в целом. Возгорания влекут за собой значительные экономические, социальные и другие потери [5]. Вследствие пожаров под угрозой находятся жизни специалистов пожарных служб и мирного населения. Повышение огнестойкости зда-

ний и сооружений [5] является актуальным направлением в научной среде. Восстановление помещений и здания в целом после пожара может занимать длительный период времени. Продолжительный по времени простой помещений может нанести существенные убытки. Применение технологий распыления мелкодисперсной огнетушащей жидкости [9–11], позволяет снизить риск чрезмерного заливания помещения водой и сократить расход водного ресурса планет. Применение на практике систем с распылением воды позволяет запустить одновременно несколько основополагающих механизмов подавления горения, а именно отвод тепла, вытеснение кислорода из зоны горения и ослабление теплового излучения

очага пожара [12]. Однако не всегда удастся достоверно определить критические значения расхода водяного аэрозоля для ограниченных пространств помещений [12].

Вода является наиболее распространенным огнетушащим составом. Установлено [13], что около 95 % жидкости из-за низких смачивающих свойств стекает по поверхности элементов лесного горючего материала, а 5 % поглощается почвой, что влечет за собой увеличение расхода воды. Одним из способов повышения огнетушащей эффективности воды является добавление к ней неорганических соединений (антипиренов). Химические добавки широко применяются для тушения лесных пожаров в Северной Америке, Австралии и странах Средиземноморского бассейна [13]. Так, например, антипирены используются при тушении лесных пожаров с целью снижения скорости распространения пламенного горения. Химическими элементами, в наибольшей степени ответственными за замедление горения, являются фосфор, сурьма, хлор, бром, бор и азот [14]. Благодаря разнообразной группе химических веществ антипиренов еще одним практическим применением специализированной добавки является снижение воспламеняемости материалов (посредством добавления антипиренов в состав последних), таких как пластмасса, текстиль и изделия из древесины [15]. В области пожарной охраны проведены подобные исследования по измерению относительной пожароопасности хвои *Pinus halepensis* [16]. В частности, огнезащитные характеристики 28 различных неорганических химических соединений (Cu , Fe , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , KI , KBr , KCl , NaCl , CaCO_3 , $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2HPO_4 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4Br , NH_4Cl , NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (MAP), DAP, AS, Fire-Trol GTS-R) были протестированы в условиях измерения относительной пожароопасности горючего материала (хвои), обработанного перечисленной группой веществ [16]. Установлено, что среди исследованных химических соединений наилучшие характеристики показали фосфаты аммония, за ними следуют сульфаты аммония и кремнезем. Антипирены диссоциируют на радикалы, которые прерывают процесс горения. Что касается галогенов, эффективность антипирена увеличивается в порядке $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, установленная последовательность соответствует уменьшению стабильности связи углерод–галоген [17]. На практике в основном применяются только антипирены на основе хлора и брома [17] по причине неэффективности и высокой стоимости фторидов, а также нестабильности соединений с йодом. Также следует отметить исследование влияния двух антипиренов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ на пиролиз целлюлозы [18]. Наличие химических соединений $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ привело к выделению двух этапов разложения целлюлозы. Первому этапу соответствует сдвиг температуры разложения целлюлозы и увеличение количества выделяющейся H_2O в 6–8 раз (вероятно, в результате реакции с гидроксильными группами). На втором этапе образуется обугливающийся

остаток (следует отметить его увеличение в 2,5 раза [18]) наряду с тем, что увеличение количества CO_2 в 2,5 раза выше при наличии соединений $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

На энергетических объектах, в частности хранилищах топлива, для предотвращения самопроизвольного возгорания угля традиционно применяется пропитка последнего растворами со специализированными органическими и неорганическими добавками [14]. Однако основное действие ингибиторов горения реализуется при нормальной температуре окружающей среды. При более высоких температурах (около 300 °C) протекают химические реакции между углем и добавками [14]. Изучено [14] с помощью термического анализа влияние CaCl_2 и мочевины на процесс торможения окисления угля. Установлено, что при температуре выше 200 °C мочевина выступает скорее как катализатор, чем как ингибитор горения. В тех же условиях применение CaCl_2 приводит к подавлению горения. Следует отметить [17], что суперабсорбирующие гидрогели, приготовленные путем смешивания бентонитового порошка и акриламида, могут быть эффективными для ослабления активности различных кислородсодержащих функциональных групп в угольных породах. Результаты экспериментов по ускорению окисления угля показали, что приготовленные глинистые суспензии, стабилизированные альгинатными жидкими гелями, могут улучшить термическую стабильность угля и эффективно ингибировать процесс самопроизвольного окисления угля за счет увеличения температуры пиролиза и снижения выбросов CO [19].

В условиях возгорания огонь может распространяться на обширные территории за относительно короткий промежуток времени. На основании этого первостепенной и основной задачей специалистов пожарных служб является подавление пламенного горения и реакции термического разложения горящих материалов за минимальный временной период. Установлено, что скорость проникновения растворов смачивателей через слой рыхлой гниющей древесины выше в 68 раз по сравнению с водой [20]. Одним из основополагающих механизмов подавления горения является блокирование поступления в зону горения горючего компонента (газообразных продуктов термического разложения горючих материалов). В условиях подавления реакции пиролиза нагретых до высоких температур материалов особенно важным становится изучение свойств смачиваемости огнетушащих составов [21]. Так, например, измерение контактного угла до и после термической обработки показало значительное увеличение гидрофобности древесины [22–25]. Следует отметить результаты исследований [23] по оценке динамического смачивания термически модифицированной древесины, образцов тополя китайского (*Populus cathayana* Rehd.) и сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.). Материалы подвергали термической модификации в печи при температурах 160, 180, 200, 220 и 240 °C в течение 4 часов [23]. Установлено [23], что термическая модификация снизила динамическую смачиваемость древесины

(уменьшились скорости распространения и проникновения капель воды). Также в ряде исследований зарегистрирована термическая модификация тика (180 и 200 °C) [24], ели обыкновенной и сосны обыкновенной (170, 190, 210 и 230 °C) [25], белого ясеня и мягкого клена (205–215 °C). По результатам проведенных опытов [24, 25] зарегистрировано снижение смачиваемости образцов. Отмечено [26], что химический состав поверхности древесины коррелирует со статической смачиваемостью последней.

При организации процесса локализации и ликвидации горения природных пожаров на обширных территориях погодные условия влияют на процесс подавления пламенного горения и реакции термического разложения горючих материалов. Так, можно отметить, анализ [27] взаимосвязи между влагоемкостью древесного полога и смачиваемостью листьев при изменении моделируемой температуры осадков. Установлено, что повышение температуры воды привело к уменьшению контактных углов на поверхностях листьев и хвои и, следовательно, увеличило их смачиваемость. В частности [27], повышение температуры осадков на 1 °C привело к уменьшению контактных углов на 3,15° у листьев дуба (наименьший эффект) и на 3,71° у хвои ели (наибольший эффект), и увеличена влагоемкость лиственных пород с 1,35 до 1,89 г/г и хвойных пород с 1,43 до 1,71 г/г. Определено [28], что с увеличением высоты произрастания смачиваемость листьев значительно уменьшалась параллельно наблюдаемому снижению температуры атмосферы (0,5 K/100 м). Листья тропического и субтропического происхождения хорошо смачивались ($\theta < 90^\circ$) [28]. Листья умеренного пояса не смачивались ($110^\circ < \theta < 130^\circ$) [28]. Субальпийские и альпийские растения проявляли супергидрофобность ($130^\circ < \theta < 150^\circ$) [28]. Получены экспериментальные данные об изменении адгезии дождевых капель на

листьях дуба в течение вегетационного периода [29]. Сделан вывод, что смачиваемость и уровень улавливания капель воды увеличиваются с возрастом листа, особенно у деревьев с хорошо развитой кроной [29].

На основании вышеизложенного целью настоящей работы является установление закономерностей смачивания, растекания и испарения капель огнетушащих составов по поверхностям типичных горючих материалов в нормальных условиях и при кондуктивном нагреве.

Методика исследования

Материалы. Огнетушащие вещества [30–33] классифицируются на три категории: смачивающие, огнезадерживающие и тушащие. При выборе добавок следует учитывать их эффективность при тушении определенных категорий веществ, а также класс и сложность пожара. Практический опыт и результаты лабораторных и полевых испытаний [1] позволили противопожарным службам определить наиболее эффективные составы по экологическим и экономическим критериям. Группа таких составов представлена в табл. 1. В качестве эталонной жидкости использовалась дистиллированная вода.

Концентрации составов (C, %) выбраны согласно рекомендациям [30–33]. В экспериментах использованы типичные горючие материалы, приведенные на рис. 1.

В экспериментальных исследованиях использовались бруски из сосны размерами 20×20×100 мм, толщина листа березы составила 0,1 мм, образца ДСП, линолеума и ПВХ размерами 30×10×12 мм. Относительная влажность древесины и листьев не превышала 8 и 2 %, соответственно. Шероховатость горючих материалов древесины и листьев березы не оценивалась, поскольку природные материалы характеризуются уникальной морфологией.

Таблица 1. Огнетушащие составы, используемые в экспериментальных исследованиях

Table 1. Fire extinguishing compositions used in experimental studies

Огнетушащий состав Fire extinguishing composition	Вода Water	Раствор антипирена Flame retardant solution	Раствор ФР-Лес Solution FR-Les		Суспензия бентонита Bentonite slurry		Раствор бишофита Bischofite solution		Раствор огнетушащего состава ОС-5 Fire extinguishing solution OS-5			Эмульсия пенообразователя Foam emulsion	
C, %	100	5	5	20	1	5	5	10	5	10	15	1	5
№ состава Composition number	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13
ρ , кг/м ³ /kg/m ³	980	1040	996	1044	995	1056	1048	1090	1099	1154	1200	1068	1128



Рис. 1. Типичные горючие материалы: I – лист березы; II – древесина; III – ламинированная древесно-стружечная плита (ДСП); IV – линолеум; V – поливинилхлорид (ПВХ)

Fig. 1. Typical combustible materials: I – birch leaf; II – wood; III – laminated chipboard (chipboard); IV – linoleum; V – polyvinyl chloride (PVC)

Методика определения характеристик смачивания. Исследования смачивания капель огнетушащими составами горючих материалов проводились на экспериментальной установке (рис. 2) с использова-

нием теневой оптической системы [34, 35]. Подобная методика экспериментальных исследований была применена в работах [23–25] и доказала свою адекватность.

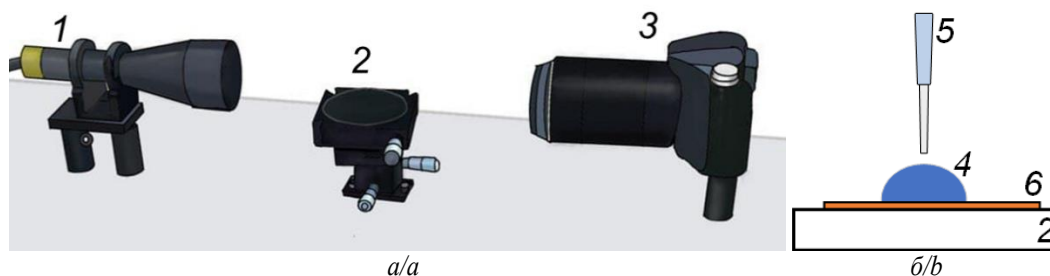


Рис. 2. Схематичное изображение экспериментальной установки (а) и расположение капли огнетушащего состава на горючем материале (б): 1 – источник света; 2 – рабочий участок; 3 – фотоаппарат; 4 – капля огнетушащего состава; 5 – дозатор Ленпипет; 6 – образец горючего материала

Fig. 2. Schematic representation of the experimental setup (a) and location of the fire extinguishing composition drop on the combustible material (b): 1 – light source; 2 – working area; 3 – camera; 4 – drop of fire extinguishing composition; 5 – Lenpipet dispenser; 6 – sample of combustible material

В теневой оптической системе источник – 1 освещал каплю огнетушащего состава – 4, которая генерировалась с помощью одноканального дозатора Ленпипет – 5 на исследуемый образец – 6, расположенный на рабочем участке – 2. Теневое изображение получено с помощью фотоаппарата Nikon D7100 – 3. При исследовании смачивания горючих материалов (листья березы, древесина, ДСП, линолеум, ПВХ) объем капель огнетушащих составов варьировался от 5 до 25 мкл с шагом 5 мкл. Объемы капель выбраны на основании ранее проведенных исследований [36]. Смачиваемость характеризовалась контактным углом. По полученным теневым изображениям с помощью программного обеспечения методами «тангенциальный 1» и «Юнга–Лапласа» определялись геометрические характеристики капли (контактный угол (θ), диаметр (d) и высота (h)).

Методика определения характеристик процесса испарения. С целью установления основных закономерностей смачивания и испарения капель огнетушащих составов с ростом температуры поверхности установка (рис. 2) модифицировалась. Подробное описание установки и методики приведено в [34]. В условиях нагрева горючих материалов их поверхности деформируется по причине начала термического разложения. Зарегистрировать геометрические характеристики капель по теневым изображениям не представляется возможным, по этой причине в экспериментах по определению скорости испарения огнетушащих составов использована подложка из стали ASTM A 240/A 240M 430 (Fe 82,701, C 0,046, Si 0,38, Mn 0,36, P 0,029, S 0,003, Ni 0,22, Cr 16,23, N 0,031 масс. %). Оценена шероховатость поверхности с помощью профилометрического комплекса «Micro Measure 3D station». Среднее квадратичное отклонение высоты поверхности (Sq) составило 0,06 мкм, максимальная высота неровностей (Sz) – 0,11 мкм. Температура поверхности варьировалась в диапазоне от 20 до 100 °С. Объем капель был постоянен и равен 10 мкл. Величины контактных радиусов капель объе-

мом 10 мкл не превышали значения капиллярной постоянной (L) исследуемых жидкостей. В таких условиях ($r \geq L = \gamma / (\rho \cdot g)$) размер капли, от которого зависит действующая на нее сила тяжести, не оказывал влияния на статический контактный угол. Установка (рис. 2) изолировалась от возможного влияния внешних неконтролируемых факторов (колебания температуры и скорости движения воздуха в помещении лаборатории) прозрачным боксом, изготовленным из полимерного стекла толщиной 3 мм. Последнее обеспечивало постоянство условий теплообмена с внешней средой. В каждой серии экспериментов проводилось пять измерений с целью определения и минимизации случайной составляющей погрешности.

Результаты исследования

Смачивание поверхностей горючих материалов каплями огнетушащих составов. При горении материалов поставщиком горючего (газообразных продуктов пиролиза) в зону пламени является малая (относительно) по размерам зона пиролиза. Без подавления пиролиза горючих материалов невозможно ликвидировать пожар. Пиролиз же материалов происходит, как показали эксперименты, при относительно невысоких температурах и начинается при температурах 140...150 °С, поэтому эффективным средством подавления горения является увлажнение элементов горючего материала. Если будет обеспечено увлажнение водой или пропитка антипиреном (или обволакивание) элементов структуры горючего материала (листьев, древесины и др.), то продвижение фронта пиролиза вглубь слоя горючего материала прекратится и через некоторое время остановится и газофазное горение в области над поверхностью ЛГМ вследствие того, что блокируется поступление горючих газов (CH_4 , H_2 , CO и др.) в зону непосредственного их взаимодействия с окислителем (воздухом). Поэтому является актуальным исследование процессов смачивания и растекания одиночных капель огнетушащих составов на поверхностях горючих материалов.

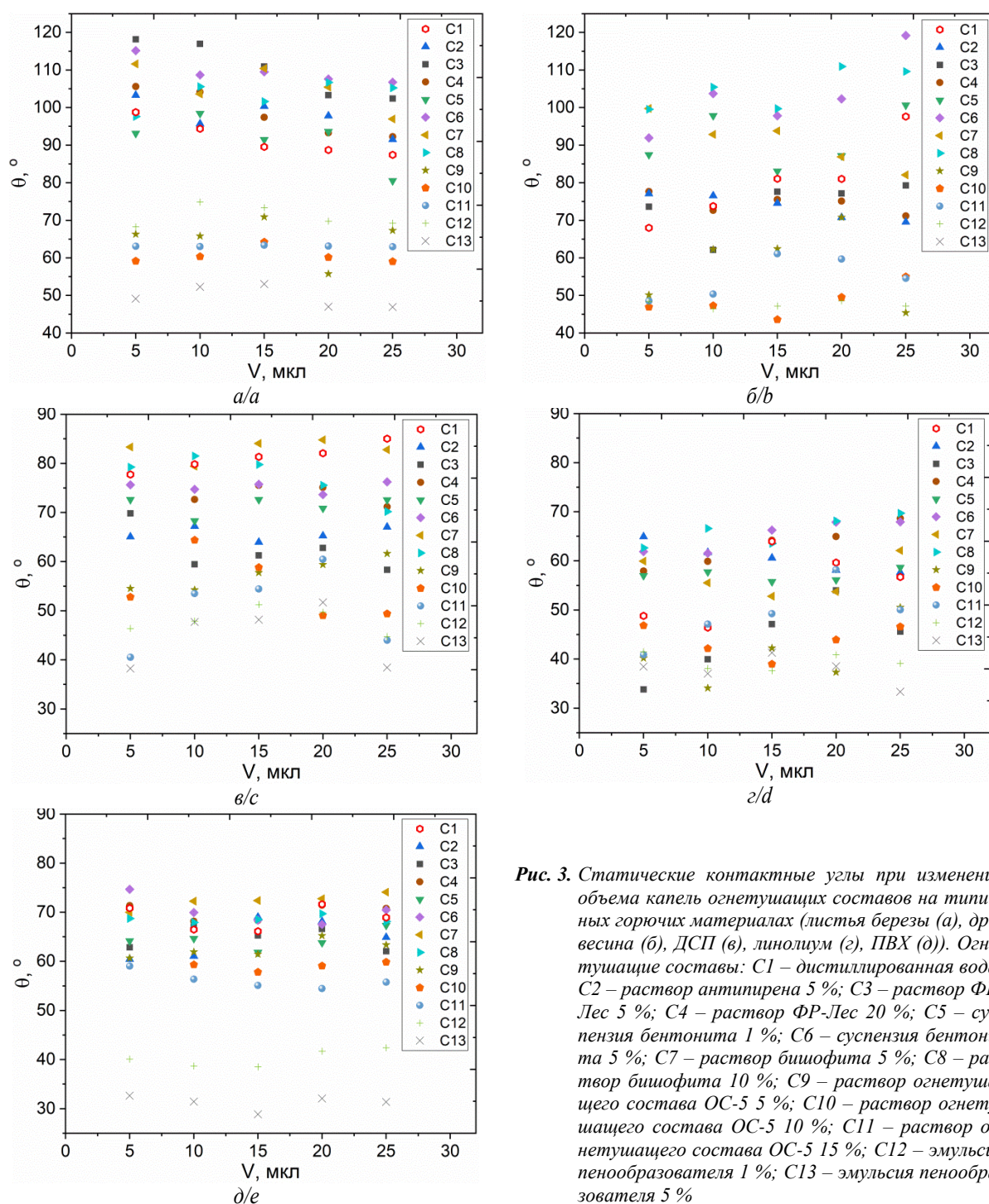


Рис. 3. Статические контактные углы при изменении объема капель огнетушащих составов на типичных горючих материалах (листья березы (а), древесина (б), ДСП (в), линолеум (г), ПВХ (д)). Огнетушащие составы: C1 – дистиллированная вода; C2 – раствор антипирена 5 %; C3 – раствор ФР-Лес 5 %; C4 – раствор ФР-Лес 20 %; C5 – суспензия бентонита 1 %; C6 – суспензия бентонита 5 %; C7 – раствор бишофита 5 %; C8 – раствор бишофита 10 %; C9 – раствор огнетушащего состава ОС-5 5 %; C10 – раствор огнетушащего состава ОС-5 10 %; C11 – раствор огнетушащего состава ОС-5 15 %; C12 – эмульсия пенообразователя 1 %; C13 – эмульсия пенообразователя 5 %

Fig. 3. Static contact angles when changing the volume of droplets of fire extinguishing compositions on typical combustible materials (birch leaves (a), wood (b), chipboard (c), linoleum (d), PVC (e)). Fire extinguishing compositions: C1 – distilled water; C2 – flame retardant solution 5 %; C3 – FR-Les solution 5 %; C4 – FR-Les solution 20 %; C5 – suspension of bentonite 1 %; C6 – suspension of bentonite 5 %; C7 – bischofite solution 5 %; C8 – bischofite solution 10 %; C9 – solution of fire extinguishing composition OS-5 5 %; C10 – solution of fire extinguishing composition OS-5 10 %; C11 – solution of fire extinguishing composition OS-5 15 %; C12 – emulsion foaming agent 1 %; C13 – foam concentrate emulsion 5 %

На рис. 3 представлены зависимости статических контактных углов (θ) от объема капель (V) огнетушащих составов на типичных горючих материалах. Установлено, что по свойствам смачивания листьев березы огнетушащими составами можно условно выделить две группы жидкостей. К первой группе (огне-

тушащие составы плохо смачивающие лесной горючий материал) относятся составы C2–C8. Вторая группа жидкостей – составы C9–C13 – хорошо смачивает листья березы ($\theta < 90^\circ$). Показано, что если радиус капли превышает величину капиллярной постоянной жидкости, гравитационные силы оказывают

влияние на форму капли, в обратном случае их действием можно пренебречь [37]. Для первой группы жидкостей радиус капли при максимальном объеме 25 мкл не превышал капиллярную длину (например, для воды (C1) – 3,85 мм, для 10 % раствора бишофита (C8) – 3,78 мм, для 5 % суспензии бентонита (C6) – 3,56 мм и т. д.). При этом стоит отметить, что с ростом объема контактные углы у этих жидкостей уменьшаются, т. е. гравитационные силы все-таки оказывают влияние на капли и они больше растекаются по поверхности листьев. Причина обусловлена тем, что на поверхности листа присутствует шероховатость. Известно, что шероховатость оказывает сильное влияние на смачивание [36], причем чем больше шероховатость, тем сильнее проявляются свойства поверхности, обуславливающие притяжение или отталкивание состава. При смачивании первой группой жидкостей $\theta < 150^\circ$, т. е. на поверхности наблюдается состояние Венцеля (составы полностью обволакивают все элементы шероховатости под каплей). С увеличением объема энергия движения фронта капли преобладает над работой сил трения и жидкость преодолевает энергетические барьеры в виде шероховатости, тем самым сильнее растекаясь.

При измерении контактных углов на поверхностях древесины, ДСП, линолеума и ПВХ граница между смачиваемостью и несмачиваемостью составами уменьшается. Из рис. 3, б видно, что однозначно не смачивают поверхность древесины составы C5–C8. Наибольшие контактные углы зарегистрированы у жидкостей C6–C7, т. к. при использовании этих добавок происходит наибольший рост вязкости и поверхностного натяжения по сравнению с водой. Растворы же C2–C3 по физическим свойствам обладают большим сходством с водой, поэтому значения θ лежат в пределах доверительного интервала.

Анализ рис. 4, в–д позволяет сделать вывод о том, что в диапазоне изменения объема капель от 5 до 25 мкл контактные углы капель огнетушащих жидкостей почти не изменяются. По сравнению с лесными горючими материалами поверхности линолеума, ДСП и ПВХ обладают химической однородностью и минимальной шероховатостью. К тому же эти поверхности более полярные (в своем составе они содержат полимеры), по сравнению с листьями и древесиной. А так как все исследуемые составы на водной основе (а вода по своей природе неполярная жидкость), взаимодействие между молекулами граничащих фаз больше, работа адгезии превышает работу когезии, составы по этим поверхностям растекаются сильнее. Огнетушащие составы C9–C13 хорошо смачивают все исследуемые материалы за счет наличия в них поверхностно-активных веществ (ПАВ). ПАВы снижают поверхностное натяжение жидкостей, тем самым приводя к меньшим значениям контактных углов.

Результаты экспериментальных исследований по изучению влияния температуры поверхности на свойства смачиваемости огнетушащих составов представлены на рис. 4. Установлено, что при увеличении температуры поверхности контактные углы капель дистиллированной воды (C1) уменьшились на 9° (с 86°

до 77°). Известно, что при повышении температуры от 0 до 100°C коэффициент поверхностного натяжения воды уменьшается примерно на 23 %. Происходит улучшение смачивающих свойств. При использовании в качестве добавок составов C2, C3, C6 и C7 существенных отличий в свойствах смачиваемости не зарегистрировано. Физические свойства этих растворов (поверхностное натяжение, вязкость) близки к свойствам воды. При взаимодействии с нагретыми до высоких температур энергетическими материалами состава ФР-Лес (C3, C4) и бишофита (C7, C8) происходит обугливание горючих материалов вместо выбросов легковоспламеняющихся газов. В состав ФР-Лес входит фосфор, который в конденсированной фазе инициирует образование угля или неорганического остатка [38, 39]. При увеличении концентрации раствора ФР-Лес до 20 % (C4) происходит «загущение» раствора, его плотность и поверхностное натяжение увеличиваются, а смачиваемость ухудшается.

С повышением температуры поверхности стали от 20 до 100°C у суспензии бентонита (1 %) (C5), как и у воды (C1) (рис. 4, а), смачиваемость улучшается (рис. 4, б). Однако при увеличении концентрации до 5 % суспензии бентонита статический контактный угол возрастает от 80° до 115° при температуре поверхности 20 и 100°C , соответственно. С ростом концентрации бентонита в суспензии, так же как и состава ФР-Лес, происходит «загущение», ее свойства близки скорее к неньютоновским жидкостям (при длительном хранении состав загустевает, однако при размешивании приобретает первоначальное состояние).

При добавлении к воде огнетушащего состава ОС-5 (рис. 4, б) и эмульсии пенообразователя (рис. 4, в) смачивание улучшается в связи с тем, что данные растворы содержат ПАВ. Влияние последних на смачивание связано с их адсорбцией на границах раздела фаз [40]. Согласно современным представлениям, на значения краевого угла влияют в основном изменения поверхностного натяжения в достаточно узкой области в непосредственной близости от линии трехфазного контакта [40]. ПАВы снижают поверхностное натяжение жидкости, приводя к лучшему смачиванию. К тому же, как известно, с увеличением температуры поверхностное натяжение жидкости уменьшается, тем самым способствуя еще большему растеканию капли. Также стоит отметить, что с увеличением концентрации раствора ОС-5 с 5 до 10 % смачиваемость поверхности улучшается (например, при температуре поверхности 50°C контактный угол уменьшается с $52,8^\circ$ до $42,0^\circ$). Однако изменение концентрации с 10 до 15 % не приводит к изменению смачивающих свойств (значения контактных углов лежат в пределах доверительного интервала). На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что применение растворов ОС-5 с концентрацией выше 10 % не приводит к изменению поверхностного натяжения.

Из рис. 4, в видно, что при нормальных условиях увеличение концентрации пенообразователя с 1 до 5 % значение контактных углов уменьшается более чем на

20°. При нагреве подложки различие в углах уменьшается и при 100 °С составляет около 7°. Можно предположить, что с ростом температуры различие в поверхностном натяжении 1 и 5 % эмульсий уменьшается, та-

ким образом разница в свойствах смачиваемости сокращается (т. е. в условиях применения этого состава для тушения увеличение концентрации с 1 до 5 % не приводит к качественным и количественным изменениям).

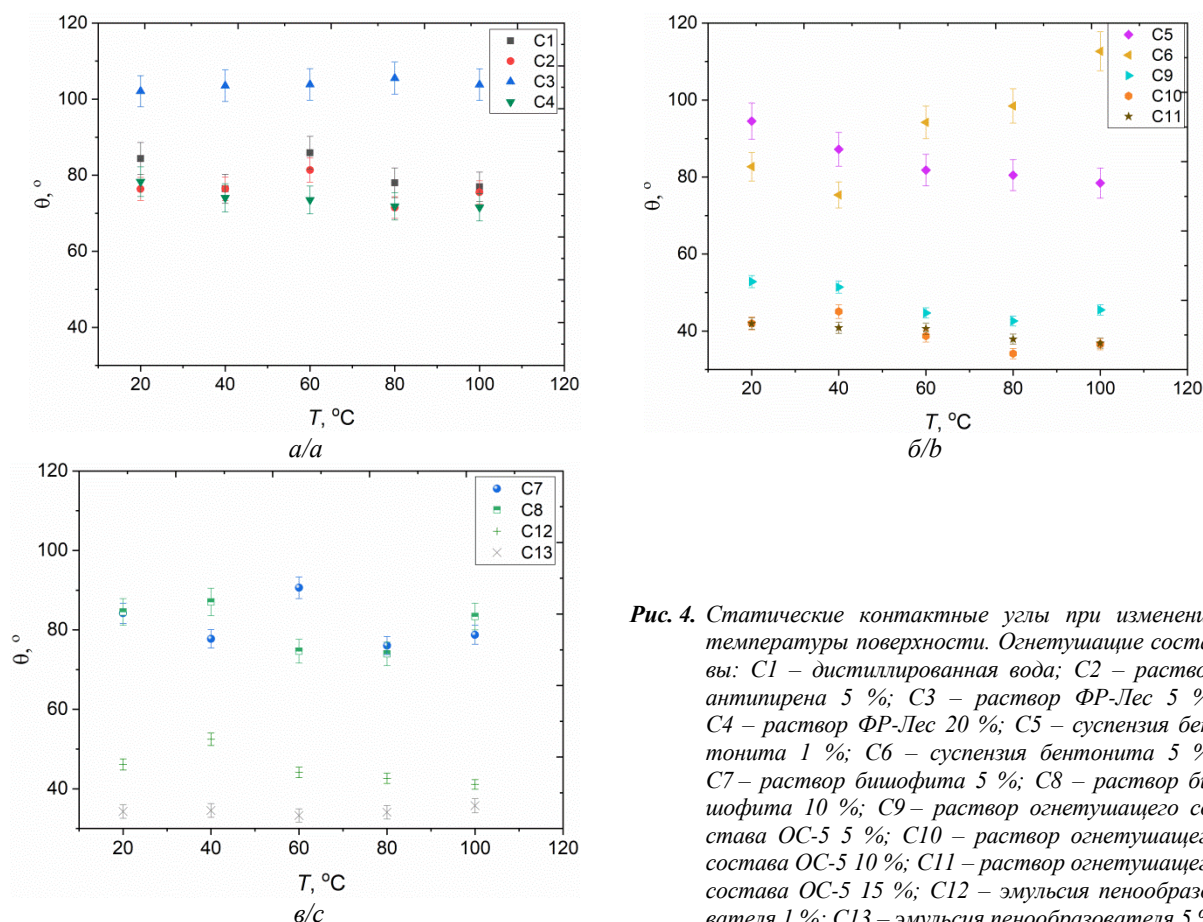


Рис. 4. Статические контактные углы при изменении температуры поверхности. Огнетушащие составы: C1 – дистиллированная вода; C2 – раствор антипирена 5 %; C3 – раствор ФР-Лес 5 %; C4 – раствор ФР-Лес 20 %; C5 – суспензия бентонита 1 %; C6 – суспензия бентонита 5 %; C7 – раствор бишофита 5 %; C8 – раствор бишофита 10 %; C9 – раствор огнетушащего состава ОС-5 5 %; C10 – раствор огнетушащего состава ОС-5 10 %; C11 – раствор огнетушащего состава ОС-5 15 %; C12 – эмульсия пенообразователя 1 %; C13 – эмульсия пенообразователя 5 %

Fig. 4. Static contact angles as the surface temperature changes. Fire extinguishing compositions: C1 – distilled water; C2 – flame retardant solution 5 %; C3 – FR-Les solution 5 %; C4 – FR-Les solution 20 %; C5 – suspension of bentonite 1 %; C6 – suspension of bentonite 5 %; C7 – bischofite solution 5 %; C8 – bischofite solution 10 %; C9 – solution of fire extinguishing composition OS-5 5 %; C10 – solution of fire extinguishing composition OS-5 10 %; C11 – solution of fire extinguishing composition OS-5 15 %; C12 – emulsion foaming agent 1 %; C13 – foam concentrate emulsion 5 %

Смачивание и испарение капель огнетушащих составов. Средние значения скорости испарения W_E с учетом полного времени жизни капель жидкостей τ рассчитывались по формуле:

$$W_E = \rho \cdot V_0 / S \cdot \tau, \quad (1)$$

где ρ – плотность жидкости, кг/м³; V_0 – начальный объем, равный 10^{-5} м³; S – средняя площадь поверхности капель, мм²; τ – среднее время испарения капель, с.

Типичные зависимости средней по времени скорости испарения капель огнетушащих составов от температуры нагрева поверхности подложки из стали, рассчитанные по выражению (1), представлены на рис. 5. При нормальных условиях максимальная средняя скорость испарения зарегистрирована у состава C13. Также установлено (рис. 5), что с увеличением температуры поверхности средняя по времени скорость испарения капель эмульсии пенообразовате-

ля растет интенсивнее, чем у остальных исследуемых огнетушащих составов. Это связано с тем, что скорость испарения огнетушащего состава прямо пропорциональна площади поверхности (чем выше площадь границы раздела жидкость–воздух, тем больше количество молекул специализированных составов на основе воды испаряется). Минимальный контактный угол и максимальная площадь зарегистрированы у эмульсии пенообразователя ($\theta \approx 34,2^\circ$, $S \approx 27,1$ мм²). Установлено, что различие в скоростях испарения эмульсий различных концентраций с ростом температур уменьшается, т. к. свойства смачиваемости практически идентичны (рис. 4), т. е. такой огнетушащий состав эффективнее охлаждает горючий материал, по сравнению с остальными исследуемыми составами. Анализ проведенных экспериментов показал, что увеличение концентрации раствора ОС-5 с 5 до 10 % (составы C9 и C10, соответственно) привело к росту скорости испарения более чем на 30 %. Дальнейшее

увеличение концентрации (состав C10 и C11) не только не привело к росту W_E , но и снизило скорость испарения почти в 2,1 раза (при $T > 60$ °C). Можно сделать заключение о том, что для эффективного подавления горения составами первой группы, которая выделена по свойствам смачиваемости, применение пенообразователя и ОС-5 с концентрацией более 10 % не приведет к значительным улучшениям при подавлении горения и пиролизе горючих материалов.

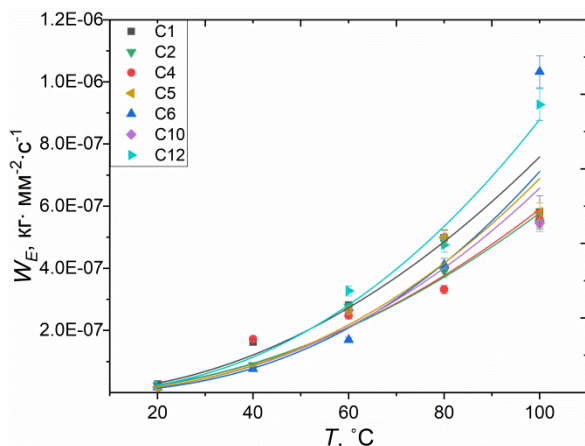


Рис. 5. Типичные зависимости средних по времени скоростей испарения капель огнетушащих составов от температуры нагрева поверхности стальной подложки. Огнетушащие составы: C1 – дистиллированная вода; C2 – раствор антипирена 5 %; C4 – раствор ФР-Лес 20 %; C5 – суспензия бентонита 1 %; C6 – суспензия бентонита 5 %; C10 – раствор огнетушащего состава ОС-5 10 %; C11 – раствор огнетушащего состава ОС-5 15 %; C12 – эмульсия пенообразователя 1 %

Fig. 5. Typical dependences of the time-average rates of evaporation of droplets of fire-extinguishing compositions on the heating temperature of steel substrate surface. Fire extinguishing compositions: C1 – distilled water; C2 – flame retardant solution 5 %; C4 – FR-Les solution 20 %; C5 – suspension of bentonite 1 %; C6 – suspension of bentonite 5 %; C10 – solution of fire extinguishing composition OS-5 10 %; C11 – solution of fire extinguishing composition OS-5 15 %; C12 – foam concentrate emulsion 1 %

По результатам сравнительного анализа установлено, что средние скорости испарения капель составов C1–C3, C5 и C7 отличаются незначительно. Установленный результат является следствием того, что численные значения теплофизических свойств этих жидкостей (плотность, теплоемкость) и контактные углы (а значит, площадь взаимодействия капли и граница раздела жидкость–воздух) принимают близкие значения. С увеличением концентрации составов ФР-Лес и бишофита скорость испарения уменьшается. При испарении огнетушащих составов (бентонита, бишофита, ФР-Лес и ОС-5) остается твердый осадок (бентонит, кристаллы соли $MgCl_2$, полифосфата аммония и диамонийфосфат-карбамид). Этот осадок обеспечивает «запирание» газообразных продуктов термического разложения в зоне пиролиза в результате образования слоя конденсированного вещества на верхней границе этой зоны.

При испарении единицы массы растворителя в суспензии, эмульсии или раствора поглощается меньше теплоты, чем при испарении воды (теплоемкость всех исследуемых составов меньше 4 кДж/кг·К). Аналогично и на аккумуляцию теплоты перед испарением воды затрачивается больше энергии, чем у растворов эмульсий и суспензий. Этот вывод подтверждает, например, анализ баланса теплоты при испарении воды ($Q_{исп}=335,2$ кДж) и 10 % раствора бишофита ($Q_{исп}=288$ кДж). Однако анализ ранних результатов [41–43] показал, что из всех исследованных жидкостей наименее эффективна для подавления горения ЛГМ вода (необходимы большие объемы жидкости и/или время тушения). Можно сделать вывод о том, что при тушении горючих материалов и подавлении пиролиза составами (а именно при использовании антипиренов, бишофита, бентонита, ФР-Лес) доминирующим механизмом будет не поглощение теплоты при испарении растворителя, а формирование защитного слоя на элементах материала.

Для каждого из тринадцати исследованных составов можно построить свое уравнение типа $W_E = a \cdot T^b$ (рис. 5). Эмпирические коэффициенты (a и b) и коэффициент детерминации R^2 для этих уравнений приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения эмпирических коэффициентов в аппроксимационном выражении $W_E = a \cdot T^b$

Table 2. Values of empirical coefficients in the approximation expression $W_E = a \cdot T^b$

№ состава Composition number	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13
$a \cdot 10^{11}$	5	0,9	4	8	2	6	2	1	2	2	3	3	3
b	2,16	2,46	2,16	1,95	2,39	2,02	2,28	2,46	2,28	2,19	2,14	2,28	2,15
R^2	0,99	0,98	0,96	0,97	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,99	0,99	1,00

Полученные коэффициенты можно использовать при математическом моделировании процессов локализации горения огнетушащими составами, а также для разработки теоретических положений, позволяющих проводить прогностическую оценку эффективности подавления горения и пиролиза энергетических материалов с использованием нескольких составов в диапазоне температур от 20 до 100 °C.

По экспериментальной зависимости $W_E(T)$ рассчитан коэффициент аккомодации. Формула для нахождения массовой скорости испарения (закон Герца–Кнудсена) имеет вид:

$$W_E = \frac{A \cdot (P'' - P^*)}{\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}},$$

где W_E – массовая скорость испарения, $\text{кг}/\text{м}^2\cdot\text{с}$; P^H – давление насыщенного пара, Па; P^* – парциальное давление испаряющихся компонент, рассчитанное при относительной влажности $\varphi=0,87$, Па; $R=8,31$ – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/\text{моль}\cdot\text{К}$; M – молекулярный вес; T – температура вещества, К; A – коэффициент аккомодации.

Из известной формулы для нахождения массовой скорости испарения получено выражение для расчета коэффициента аккомодации:

$$A = \frac{W_E \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}}{(P^H - P^*)}.$$

Таблица 3. Коэффициент аккомодации исследованных составов

Table 3. Accommodation coefficient of the studied compositions

T, K	P^H кПа/кПа	P^* кПа/кПа	$W_E \cdot 10, \text{кг}/(\text{м}^2\cdot\text{с})/\text{кг}/(\text{м}^2\cdot\text{с})$							$A \cdot 10^4$						
			C1	C4	C6	C2	C10	C5	C12	C1	C4	C6	C2	C10	C5	C12
293	2,34	2,01	0,27	0,20	0,17	0,23	0,17	0,17	0,24	0,78	0,58	0,48	0,66	0,49	0,49	0,68
313	7,38	6,42	1,63	1,72	0,76	0,89	0,64	1,35	1,35	1,62	1,71	0,76	0,88	0,64	1,34	1,34
333	19,92	17,33	2,80	2,48	1,70	2,77	2,65	2,65	3,27	1,06	0,94	0,64	1,05	1,01	1,01	1,24
353	47,36	41,20	4,98	3,32	4,11	3,92	4,99	4,99	4,76	0,82	0,55	0,68	0,64	0,82	0,82	0,78
373	101,32	99,65	5,81	5,58	10,33	5,46	5,46	5,82	9,27	3,61	3,47	6,42	3,40	3,40	3,62	5,76

Полученные экспериментальные результаты являются базой для математического моделирования процессов испарения капель огнетушащих составов на поверхностях горючих материалов. Экспериментальные зависимости массовой скорости испарения исследованных составов от температуры позволяют определить коэффициент аккомодации в математическом выражении закона Герца–Кнудсена. Полученные результаты можно использовать для развития математических моделей испарения капель огнетушащих составов на поверхностях термически разлагающихся материалов.

Анализ экспериментальных исследований по смачиванию и испарению капель огнетушащих составов дает основание для вывода о том, что использование в качестве добавок пенообразователя и ОС-5 (вторая группа жидкостей) позволит нивелировать основной недостаток воды как огнетушащего средства, а именно, снижение поверхностного натяжения более чем в 2 раза. Вследствие этого (рис. 3, 4) огнетушащие составы на их основе хорошо смачивают все исследуемые образцы. На практике применение эмульсии пенообразователя и раствора ОС-5 позволит уменьшить расход воды и снизить время тушения лесных и техногенных пожаров (из-за низкого поверхностного натяжения и хороших смачивающих свойств огнетушащие составы проникают в более глубокие слои высокопористого материала, охлаждая его), что позволит обеспечить тушение большей площади возгорания одним и тем же объемом. Первая группа жидкостей помимо охлаждающего эффекта обладает способностью изолировать пиролизирующиеся горючие газы от кислорода и теплового воздействия пламени. При тушении горючих материалов составами на основе антипирена, ФР-Лес, бентонита и бишофита

В табл. 3 приведены расчетные значения коэффициента аккомодации в диапазоне температур от 293 до 373 К для исследованных составов.

Так, например, в [44] экспериментально зарегистрированы удельные скорости испарения $(1,6 \cdot 10^{-6} \dots 9,8 \cdot 10^{-6} \text{ г}/(\text{мм}^2\cdot\text{с}))$ капель воды начального объема 80...400 мкл для разных подложек (Spin Teflon, Spray Teflon, HMDS, Aluminum) с температурой 64 °С при температуре окружающей среды 22 °С. Результаты экспериментальных исследований [45] по испарению водно-натриевого раствора на твердой подложке из алюминия при изменяющемся тепловом потоке позволили рассчитать удельную скорость испарения $(0,002 \cdot 10^3 \dots 0,006 \cdot 10^3 \text{ мл}/(\text{мм}^2\cdot\text{с}))$.

вследствие высокой адгезии (плохих смачивающих свойств) капли жидкости закрепятся на поверхности после попадания. Высыхая, они образуют защитный слой. Применение этих составов за счет их экранирующих и охлаждающих свойств возможно при тушении лесных и техногенных пожаров.

Заключение

Анализ результатов проведенных экспериментов показал, что при подавлении пиролиза горючих материалов в глубине слоя более эффективными будут составы с меньшим поверхностным натяжением, проникающие в более глубокие слои горючего материала, при этом будут охлаждаться нагретые до высоких температур элементы материалов и подавляться процесс генерации горючего – газообразных продуктов термического разложения. Установлено, что при добавлении в воду ОС-5 и пенообразователя капли растекаются по листьям, древесине, ДСП и ПВХ, тем самым проникая в более глубокие слои пиролизирующегося материала и эффективнее охлаждая его. При использовании в качестве добавок бишофита, бентонита, ФР-Лес доминирующими механизмами огнетушащего действия являются экранирующий и изолирующий эффекты оседающих частиц этих веществ (на поверхности создается защитный теплоизолирующий слой), препятствующих поступлению теплоты в зону пиролиза горючих материалов и способствующих подавлению процессов их термического разложения.

Зависимости средних по времени скоростей испарения капель огнетушащих составов от температуры нагрева поверхности аппроксимированы экспоненциальной зависимостью $W_E = a \cdot T^b$. Полученные значения эмпирических коэффициентов можно использовать при

моделировании процессов подавления горения и пиролиза огнетушащими составами (а именно эмульсиями пенообразователя, суспензиями бентонита, растворами бишофита, огнетушащего состава ОС-5, антипирена и ФР-Лес) с различной концентрацией и при разработке теоретических положений, позволяющих проводить

прогностическую оценку эффективности. Рассчитаны коэффициенты аккомодации в диапазоне температур от 293 до 373 К для исследованных составов.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект 21-79-00030, <https://rscf.ru/project/21-79-00030/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Особенности тушения лесных пожаров с применением авиации / Н.П. Копылов, В.Н. Карпов, А.Е. Кузнецов, Д.В. Федоткин, И.Р. Хасанов, Е.Ю. Сушкина // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2019. – № 59. – С. 79–86.
2. Токарева О.С., Абдулрахман А.А.Д., Пасько О.А. Оценка восстановительной динамики растительного покрова лесных гарей с использованием данных со спутников Landsat // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 7. – С. 191–199.
3. Высоцкий С.П., Козырь Д.А. Экологический мониторинг породных отвалов горнопромышленных агломераций // Известия Томского политехнического университета. – 2021. – Т. 332. – № 11. – С. 37–46.
4. Festag S. The statistical effectiveness of fire protection measures: learning from real fires in Germany // Fire Technology. – 2021. – V. 57. – № 4. – P. 1589–1609.
5. Himoto K. Conceptual framework for quantifying fire resilience—A new perspective on fire safety performance of buildings // Fire Safety Journal. – 2021. – V. 120. – P. 103052.
6. A statistical image feature-based deep belief network for fire detection / D. Sheng, J. Deng, W. Zhang, J. Cai, W. Zhao, J. Xiang // Complexity. – 2021. – V. 2021. – 5554316.
7. KRESNIK: a top-down, statistical approach to understand the fire performance of building facades using standard test data / M. Bonner, W. Wegrzynski, B.K. Papis, G. Rein // Building and Environment. – 2020. – V. 169. – P. 106540.
8. Государственный доклад «О состоянии защиты населения и территорий Российской Федерации от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера в 2020 году». – М.: Изд-во МЧС России, 2021. – 264 с.
9. Noaki M., Yamaguchi J.I., Ohmiya Y. Research on delay of pyrolysis and ignition by water application // Journal of Environmental Engineering. – 2018. – V. 83. – № 744. – P. 107–117.
10. Evaluation of the effect of water mist on propane/air mixture deflagration: large-scale test / G. Li, C. Pan, Y. Liu, X. Zhu, X. Ni, X. Zhao, G. Chen, X. Wang // Process Safety and Environmental Protection. – 2021. – V. 147. – P. 1101–1109.
11. A study of the probability distribution of pool fire extinguishing times using water mist / T. Liang, M. Liu, Z. Liu, W. Zhong, X. Xiao, S. Lo // Process Safety and Environmental Protection. – 2015. – V. 93. – P. 240–248.
12. Preliminary study on the suppression chemistry of water mists on poly (methyl methacrylate) flames / Z. Ziang, W.K. Chow, J. Tang, S.F. Li // Polymer degradation and stability. – 2004. – V. 86. – № 2. – P. 293–300.
13. Àgueda A., Pastor E., Planas E. Different scales for studying the effectiveness of long-term forest fire retardants // Progress in Energy and Combustion Science. – 2008. – V. 34. – № 6. – P. 782–796.
14. Slovák V., Taraba B. Urea and CaCl₂ as inhibitors of coal low-temperature oxidation // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2012. – V. 110. – № 1. – P. 363–367.
15. BeaBeard A., Angeler D. Flame retardants: chemistry, applications, and environmental impacts. – Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – P. 415–439.
16. Lioudakis S., Voris D., Agiovlaitis I. P. Testing the retardancy effect of various inorganic chemicals on smoldering combustion of Pinus halepensis needles // Thermochimica Acta. – 2006. – V. 444. – № 2. – P. 157–165.
17. Tang Y., Wang H. Development of a novel bentonite–acrylamide superabsorbent hydrogel for extinguishing gangue fire hazard // Powder Technology. – 2018. – V. 323. – P. 486–494.
18. Statheropoulos M., Kyriakou S.A. Quantitative thermogravimetric-mass spectrometric analysis for monitoring the effects of fire retardants on cellulose pyrolysis // Analytica Chimica Acta. – 2000. – V. 409. – № 1–2. – P. 203–214.
19. Aqueous clay suspensions stabilized by alginate fluid gels for coal spontaneous combustion prevention and control / B. Qin, D. Ma, F. Li, Y. Li // Environmental Science and Pollution Research. – 2017. – V. 24. – № 31. – P. 24657–24665.
20. Application tests of new wetting compositions for wildland firefighting / J. Rakowska, R. Szczygiel, M. Kwiatkowski, B. Porycka, K. Radwan, K. Prochaska // Fire Technology. – 2017. – V. 53. – № 3. – P. 1379–1398.
21. Изучение смачивания алюминиевой и стальной подложек полиорганосилоксанами в присутствии азотсодержащих поверхностно-активных веществ / В.Ю. Тюканько, А.Н. Дюрягина, К.А. Островной, А.В. Демьяненко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 11. – С. 75–82.
22. Wettability of heat-treated wood / M. Pétrissans, P. Gérardin, I. El bakali, M. Serraj // Holzforschung. De Gruyter. – 2003. – V. 57. – № 3. – P. 301–307.
23. Correlation between dynamic wetting behavior and chemical components of thermally modified wood / W. Wang, Y. Zhu, J. Cao, W. Sun // Applied Surface Science. – 2015. – V. 324. – P. 332–338.
24. Lopes J.O., Garcia R.A., Nascimento A.M. Wettability of the surface of heat-treated juvenile teak wood assessed by drop shape analyzer // Maderas. Ciencia y tecnología. – 2018. – V. 20. – № 2. – P. 249–256.
25. Metsä-Kortelainen S., Viitanen H. Wettability of sapwood and heartwood of thermally modified Norway spruce and Scots pine // European Journal of Wood and Wood Products. – 2012. – V. 70. – № 1. – P. 135–139.
26. Evolution of wood surface free energy after heat treatment / P. Gérardin, M. Petrič, M. Petrisans, J. Lambert, J.J. Ehrhardt // Polymer degradation and stability. – 2007. – V. 92. – № 4. – P. 653–657.
27. Klamerus-Iwan A., Błońska E. Canopy storage capacity and wettability of leaves and needles: The effect of water temperature changes // Journal of Hydrology. – 2018. – V. 559. – P. 534–540.
28. Aryal B., Neuner G. Leaf wettability decreases along an extreme altitudinal gradient // Oecologia. – 2010. – V. 162. – № 1. – P. 1–9.
29. Klamerus-Iwan A., Błońska E. Seasonal variability of interception and water wettability of common oak leaves // Annals of Forest Research. – 2016. – V. 60. – № 1. – P. 63–73.
30. ГОСТ Р 50588–2012. Пенообразователи для тушения пожаров. Общие технические требования и методы испытаний. – М.: Стандартинформ, 2012. – 23 с.
31. ГОСТ 16363–98. Средства огнезащитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 7 с.
32. ГОСТ Р 55067–2012. Магний хлористый. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2014. – 28 с.
33. Шадрин Е.М., Волкова Г.В. Определение теплофизических свойств газов, жидкостей и водных растворов веществ. – Иваново: Ивановский государственный химико-технологический Университет, 2009. – 80 с.
34. Physicochemical features of the effect of special water-based fire retardants on forest materials / G.V. Kuznetsov, A.G. Islamova, E.G. Orlova, P.A. Strizhak, D.V. Feoktistov // Fire Safety Journal. – 2021. – V. 123. – 103371 p.
35. Rates of high-temperature evaporation of promising fire-extinguishing liquid droplets / G.V. Kuznetsov, S.S. Kralinova, I.S. Voytkov, A.G. Islamova // Applied Sciences. – 2019. – V. 9. – № 23. – 5190 p.
36. Transformation of initially unatomized fire-extinguishing liquid arrays at free fall from different heights / A. Islamova, S. Kropotova, P. Tkachenko, I.S. Voytkov, G.V. Kuznetsov // Atomization and Sprays. – 2021. – V. 31. – № 1. – P. 71–91.

37. Butt H.J., Kappl M. Normal capillary forces // *Advances in colloid and interface science*. – 2009. – V. 146. – № 1–2. – P. 48–60.
38. Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6, 6 / U. Braun, B. Scharrel, M.A. Fichera, C. Jäger // *Polymer Degradation and Stability*. – 2007. – V. 92. – № 8. – P. 1528–1545.
39. Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites / U. Braun, A.I. Balabanovich, B. Scharrel, U. Knoll, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstadt, T. Hoffmann, D. Pospiech // *Polymer*. – 2006. – V. 47. – № 26. – P. 8495–8508.
40. Соболева О.А. Эффекты обогащения и обеднения области вблизи линии смачивания поверхностно-активными веществами // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. – 2003. – Т. 44. – № 5. – С. 337–341.
41. Influence of special additives in a water aerosol on the suppression of a forest fire with it / D.V. Antonov, R.S. Volkov, I.S. Voitkov, A.O. Zhdanova, G.V. Kuznetsov // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2018. – V. 91. – № 5. – P. 1250–1259.
42. Тушение пожаров с помощью аэрозолей растворов солей / О.П. Коробейничев, А.Г. Шмаков, А.А. Чернов, Т.А. Большова, В.М. Шварцберг, К.П. Куценогий, В.И. Макаров // *Физика горения и взрыва*. – 2010. – Т. 46. – № 1. – С. 20–25.
43. Mykhalichko B., Lavrenyuk H., Mykhalichko O. New water-based fire extinguishant: Elaboration, bench-scale tests, and flame extinguishment efficiency determination by cupric chloride aqueous solutions // *Fire Safety Journal*. – 2019. – V. 105. – P. 188–195.
44. Evaporation of a sessile water drop on a heated surface with controlled wettability / E.Y. Gatapova, A.A. Semenov, D.V. Zaitsev, O.A. Kabov // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2014. – V. 441. – P. 776–785.
45. Orlova E., Kuznetsov G., Feoktistov D. The evaporation of the water-sodium chlorides solution droplets on the heated substrate // *EPJ Web of Conferences*. – 2014. – V. 76. – № 01039.

Поступила 10.05.2022 г.

Информация об авторах

Жданова А.О., кандидат физико-математических наук, доцент Исследовательской школы физики высокоэнергетических процессов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Исламова А.Г., кандидат физико-математических наук, инженер-исследователь лаборатории тепломассопереноса Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Копылов Н.П., доктор технических наук, главный научный сотрудник Всероссийского ордена «Знак Почета» научно-исследовательского института противопожарной обороны МЧС России.

UDC 614.841.42; 532.64

INTERACTION OF DROPS OF FIRE-EXTINGUISHING COMPOSITIONS WITH FRAGMENTS OF COMBUSTIBLE MATERIALS

Alena O. Zhdanova¹,
zhdanovaaao@tpu.ru

Anastasia G. Islamova¹,
agi2@tpu.ru

Nikolay P. Kopylov²,
np.nanpb@mail.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² All-Russian Research Institute for Fire Protection of the Ministry of the Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters,
12, microdistrict VNIPO, Balashikha, 143903, Russia.

The relevance. The most common fire extinguishing composition for the localization and elimination of natural and man-made fires is water. Almost annual increase in the areas of fires in the boreal zone, as well as the remoteness of fires from water sources, necessitates an increase in the resource efficiency of extinguishing. The main task in extinguishing man-made fires is to reduce the consumption of fire extinguishing agents, which will reduce the risk of excessive water flooding of the premises and material costs for the restoration of facilities. For these purposes, it is advisable to improve existing and develop new fire extinguishing compositions. The insufficient knowledge of the processes occurring during the interaction of drops of various typical fire extinguishing liquids with the surface of combustible materials, and the high scientific and practical significance of such studies determines the relevance.

Purpose: to establish the patterns of wetting, spreading and evaporation of drops of fire extinguishing compositions on the surfaces of combustible materials during conductive heating.

Object: fire extinguishing compositions (water; flame retardant solutions, FR-Les, bischofite; bentonite suspensions; foam concentrate emulsions) of various concentrations.

Methods. The study of wetting and evaporation of drops of fire extinguishing compositions was carried out by the method of a «fixed» drop (placed on a solid surface using an electronic dispenser). To determine the geometric characteristics of the drops, a shadow optical system was used, and the obtained images were processed using special software using the «tangential 1» and «Young–Laplace» methods.

Results. The main patterns of wetting and evaporation of drops of fire extinguishing compositions on the surfaces of combustible materials (birch leaves, wood, laminated chipboard, linoleum and polyvinyl chloride) have been established. It is shown that in suppressing the pyrolysis of combustible materials in the depth of the layer, compositions with a lower surface tension, penetrating into deeper layers of combustible material, will be more effective. Under such conditions, fragments of materials heated to high temperatures are cooled, and generation of fuel – gaseous products of thermal decomposition – is suppressed. It was established that the dominant mechanism for suppressing combustion and pyrolysis when extinguishing combustible materials (namely, when using fire retardants, bischofite, bentonite, FR-Les) is the formation of a protective layer on the surface of elements of substances and materials, and not heat absorption during solvent evaporation. The dependences of the time-average evaporation rates of droplets of fire-extinguishing compositions on the surface heating temperature are approximated by the exponential curve $We = a \cdot T^b$.

Key words:

Wetting, drop, fire extinguishing, fire extinguishing compositions, combustible material.

The research was supported by the grant of the Russian Science Foundation (project no. 21-79-00030, <https://rscf.ru/project/21-79-00030/>).

REFERENCES

1. Kopylov N.P., Karpov V.N., Kuznetsov A.E.E., Fedotkin D.V., Khasanov I.R.E., Sushkina E.Y.E. Peculiarities of the forest fire-fighting with the use of aircrafts. *Vestnik Tomskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Matematika i Mekhanika*, 2019, no. 59, pp. 79–86. In Rus.
2. Tokareva O.S., Alshaibi A.D.A., Pasko O.A. Assessment of restoration dynamics of burnt forest area vegetation using landsat satellite data. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 7, pp. 191–199. In Rus.
3. Vysotsky S.P., Kozyr D.A. Environmental monitoring of waste dumps of mining agglomeration. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 11, pp. 37–46. In Rus.
4. Festag S. The statistical effectiveness of fire protection measures: learning from real fires in Germany. *Fire Technology*, 2021, vol. 57, no. 4, pp. 1589–1609.
5. Himoto K. Conceptual framework for quantifying fire resilience – a new perspective on fire safety performance of buildings. *Fire Safety Journal*, 2021, vol. 120, pp. 103052.
6. Sheng D., Deng J., Zhang W., Cai J., Zhao W., Xiang J. A statistical image feature-based deep belief network for fire detection. *Complexity*, 2021, vol. 2021, pp. 5554316.
7. Bonner M., Wegrzynski W., Papis B. K., Rein G. KRESNIK: a top-down, statistical approach to understand the fire performance of building facades using standard test data. *Building and Environment*, 2020, vol. 169, pp. 106540.
8. *Gosudarstvenny doklad «O sostoyanii zashchity naseleniya i territoriy Rossiyskoy Federatsii ot chrezvychaynykh situatsiy prirodnogo i tekhnogennogo kharaktera»* [State report «On the state of protection of the population and territories of the Russian Federation from natural and man-made emergencies in 2020»]. Moscow, EMERCOM of Russia Publ., 2021. 264 p.

9. Noaki M., Yamaguchi J. I., Ohmiya Y. Research on delay of pyrolysis and ignition by water application. *Journal of Environmental Engineering*, 2018, vol. 83, no. 744, pp. 107–117.
10. Li G., Pan C., Liu Y., Zhu X., Ni X., Zhao X., Chen G., Wang X. Evaluation of the effect of water mist on propane/air mixture deflagration: Large-scale test. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, vol. 147, pp. 1101–1109.
11. Liang T., Liu M., Liu Z., Zhong W., Xiao X., Lo S. A study of the probability distribution of pool fire extinguishing times using water mist. *Process Safety and Environmental Protection*, 2015, vol. 93, pp. 240–248.
12. Ziang Z., Chow W.K., Tang J., Li S.F. Preliminary study on the suppression chemistry of water mists on poly (methyl methacrylate) flames. *Polymer degradation and stability*, 2004, vol. 86, no. 2, pp. 293–300.
13. Águeda A., Pastor E., Planas E. Different scales for studying the effectiveness of long-term forest fire retardants. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, vol. 34, no. 6, pp. 782–796.
14. Slovák V., Taraba B. Urea and CaCl₂ as inhibitors of coal low-temperature oxidation. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2012, vol. 110, no. 1, pp. 363–367.
15. BeaBeard A., Angeler D. *Flame retardants: chemistry, applications, and environmental impacts*. Weinheim, Wiley-VCH, 2010. pp. 415–439.
16. Liodakis S., Vorisis D., Agiovlasis I. P. Testing the retardancy effect of various inorganic chemicals on smoldering combustion of *Pinus halepensis* needles. *Thermochimica Acta*, 2006, vol. 444, no. 2, pp. 157–165.
17. Tang Y., Wang H. Development of a novel bentonite–acrylamide superabsorbent hydrogel for extinguishing gangue fire hazard. *Powder Technology*, 2018, vol. 323, pp. 486–494.
18. Statheropoulos M., Kyriakou S.A. Quantitative thermogravimetric-mass spectrometric analysis for monitoring the effects of fire retardants on cellulose pyrolysis. *Analytica Chimica Acta*, 2000, vol. 409, no. 1–2, pp. 203–214.
19. Qin B., Ma D., Li F., Li Y. Aqueous clay suspensions stabilized by alginate fluid gels for coal spontaneous combustion prevention and control. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, vol. 24, no. 31, pp. 24657–24665.
20. Rakowska J., Szczygieł R., Kwiatkowski M., Porycka B., Radwan K., Prochaska K. Application tests of new wetting compositions for wildland firefighting. *Fire Technology*, 2017, vol. 53, no. 3, pp. 1379–1398.
21. Tyukanko V.Y., Duryagina A.N., Ostrovnoy K.A., Demyanenko A.V. Study of wetting of aluminum and steel substrates with polyorganosiloxanes in the presence of nitrogen-containing surfactants. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, pp. 75–82. In Rus.
22. Pétrissans M., Gérardin P., El Bakali I., Serraj M. Wettability of heat-treated wood. *Holzforschung. De Gruyter*, 2003, vol. 57, no. 3, pp. 301–307.
23. Wang W., Zhu Y., Cao J., Sun W. Correlation between dynamic wetting behavior and chemical components of thermally modified wood. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 324, pp. 332–338.
24. Lopes J.O., Garcia R.A., Nascimento A.M. Wettability of the surface of heat-treated juvenile teak wood assessed by drop shape analyzer. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 2018, vol. 20, no. 2, pp. 249–256.
25. Metsä-Kortelainen S., Viitanen H. Wettability of sapwood and heartwood of thermally modified Norway spruce and Scots pine. *European Journal of Wood and Wood Products*, 2012, vol. 70, no. 1, pp. 135–139.
26. Gérardin P., Petrič M., Petrisans M., Lambert J., Ehrhardt J. J. Evolution of wood surface free energy after heat treatment. *Polymer degradation and stability*, 2007, vol. 92, no. 4, pp. 653–657.
27. Klamerus-Iwan A., Błońska E. Canopy storage capacity and wettability of leaves and needles: The effect of water temperature changes. *Journal of Hydrology*, 2018, vol. 559, pp. 534–540.
28. Aryal B., Neuner G. Leaf wettability decreases along an extreme altitudinal gradient. *Oecologia*, 2010, vol. 162, no. 1, pp. 1–9.
29. Klamerus-Iwan A., Błońska E. Seasonal variability of interception and water wettability of common oak leaves. *Annals of Forest Research*, 2016, vol. 60, no. 1, pp. 63–73.
30. GOST R 50588–2012. *Penoobrazovateli dlya tusheniya pozharov. Obshchie tekhnicheskie trebovaniya i metody ispytaniy* [State Standard R 50588–2012. Foaming agents for fire extinguishing. General technical requirements and test methods]. Moscow, StandardInform Publ., 2012. 23 p.
31. GOST 16363–98. *Sredstva ogneshchitnykh svoystv dlya drevesiny. Metody opredeleniya ogneshchitnykh svoystv* [State Standard 16363–98. Fire protective means for wood. Methods for determination of fire protective properties]. Moscow, StandardInform Publ., 2002. 7 p.
32. GOST R 55067–2012. *Magniy khlorigid. Tekhnicheskie usloviya* [State Standard 55067–2012. Magnesium chloride. Specifications]. Moscow, StandardInform Publ., 2014. 28 p.
33. Shadrina E.M., Volkova G.V. *Opredelenie teplofizicheskikh svoystv gazov, zhidkostey i vodnykh rastvorov veshchestv* [Determination of thermophysical properties of gases, liquids and aqueous solutions of substances]. Ivanovo, IUCT Publ., 2009. 80 p.
34. Kuznetsov G.V., Islamova A.G., Orlova E.G., Strizhak P.A., Feoktistov D.V. Physicochemical features of the effect of special water-based fire retardants on forest materials. *Fire Safety Journal*, 2021, vol. 123, pp. 103371.
35. Kuznetsov G.V., Kralinova S.S., Voytkov I.S., Islamova A.G. Rates of high-temperature evaporation of promising fire-extinguishing liquid droplets. *Applied Sciences*, 2019, vol. 9, no. 23, pp. 5190.
36. Islamova A., Kropotova S., Tkachenko P., Voytkov I.S., Kuznetsov G.V. Transformation of initially unatomized fire-extinguishing liquid arrays at free fall from different heights. *Atomization and Sprays*, 2021, vol. 31, no. 1, pp. 71–91.
37. Butt H. J., Kappl M. Normal capillary forces. *Advances in colloid and interface science*, 2009, vol. 146, no. 1–2, pp. 48–60.
38. Braun U., Scharfel B., Fichera M.A., Jäger C. Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6, 6. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, vol. 92, no. 8, pp. 1528–1545.
39. Braun U., Balabanovich A. I., Scharfel B., Knoll U., Artner J., Ciesielski M., Döring M., Perez R., Sandler J. K. W., Altstädt V., Hoffmann T., Pospiech D. Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites. *Polymer*, 2006, vol. 47, no. 26, pp. 8495–8508.
40. Soboleva O.A. Effekty obogashcheniya i obedneniya oblasti vblizi linii smachivaniya poverhnostno-aktivnymi veshchestvami [Effects of enrichment and depletion of the region near the wetting line with surfactants]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2. Khimiya*, 2003, vol. 44, no. 5, pp. 337–341.
41. Antonov D.V., Volkov R.S., Voitkov I.S., Zhdanova A.O., Kuznetsov G.V. Influence of Special Additives in a Water Aerosol on the Suppression of a Forest Fire with it. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2018, vol. 91, no. 5, pp. 1250–1259.
42. Korobeinichev O.P., Shmakov A.G., Chernov A.A., Bolshova T.A., Shvartsberg V.M., Kutsenogii K.P., Makarov V.I. Fire suppression by aerosols of aqueous solutions of salts. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2010, vol. 46, no. 1, pp. 16–20. In Rus.
43. Mykhalichko B., Lavrenyuk H., Mykhalichko O. New water-based fire extinguishant: Elaboration, bench-scale tests, and flame extinguishment efficiency determination by cupric chloride aqueous solutions. *Fire Safety Journal*, 2019, vol. 105, pp. 188–195.
44. Gatapova E.Y., Semenov A.A., Zaitsev D.V., Kabov O.A. Evaporation of a sessile water drop on a heated surface with controlled wettability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, vol. 441, pp. 776–785.
45. Orlova E., Kuznetsov G., Feoktistov D. The evaporation of the water-sodium chlorides solution droplets on the heated substrate. *EPJ Web of Conferences*, 2014, vol. 76, no. 01039.

Received: 10 May 2022.

Information about the authors

Alena O. Zhdanova, Cand. Sc., senior lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University.

Anastasia G. Islamova, Cand. Sc., research engineer, National Research Tomsk Polytechnic University.

Nikolay P. Kopylov, Dr. Sc., chief researcher, All-Russian Research Institute for Fire Protection of the Ministry of the Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters.