

УДК 614.842

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДЛЯ ТУШЕНИЯ ГОРЮЧИХ ЖИДКОСТЕЙ

Лахвич В.В., к.т.н., Вариков Г.И.

Командно-инженерный институт МЧС Республики Беларусь

e-mail: slavasled@tut.by

Исследованы композиции фторированных поверхностно-активных веществ, дана оценка влияния концентрации составляющих ее элементов и модифицирующих добавок на поверхностное и межфазное натяжение, скорость образования водной паронепроницаемой пленки при самопроизвольном растекании по поверхности горючей жидкости

Studied of The compositions of fluorinated surfactants have been studied. The effect of concentration on its constituent elements and modifying additives on the surface and interfacial state, the rate of formation of water vapor impermeable film by spontaneous spreading on the surface of a flammable liquid have been assessed.

(Поступила в редакцию 10 января 2014 г.)

Введение

На территории Республики Беларусь функционируют два крупных нефтеперерабатывающих предприятия и более 600 мелких, в технологическом процессе которых обращаются в большом количестве нефтепродукты. При этом эксплуатируется более 10 000 резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов, количество, вместимость и суммарный объем которых постоянно возрастают. Ряд объектов, находится в черте населенных пунктов, и возможные пожары на них, помимо экономических потерь, нарушения экологического природного баланса могут оказать значительную угрозу для населения.

В более чем в 60 % случаев чрезвычайных ситуаций с нефтехранилищами в результате частичного разрушения резервуара и его крыши внутри них образуются «карманы», в которых горючие жидкости продолжают гореть, что значительно затрудняет тушение пламени подачей пены в горящий резервуар сверху.

Одно из решений этой проблемы состоит в использовании систем подслоного и комбинированного тушения пожаров путем оперативной врезки в технологический продуктопровод резервуара для подачи пены в резервуар. Вместе с тем этот способ имеет недостатки, а именно, выход пены осуществляется на «зеркале» над входом в резервуар продуктопровода, а при тушении вязких жидкостей распространение пенообразователя осуществляется уже по поверхности «зеркала» жидкости, что способствует разрушению пены пламенем и затрудняет тушение образовавшихся «карманов».

Анализ работ, как стран СНГ, так и в дальнем зарубежье, указывает на целесообразность оборудования резервуаров стационарной системой подслоного тушения. Вместе с тем, остается до конца нерешенный вопрос по тушению нефти и нефтепродуктов при образовании «карманов» в случае частичного разрушения резервуара или его крыши. Об этом свидетельствуют пожары произошедшие как в Республике Беларусь: 15 октября 1997 г. взрыв и дальнейшее горение резервуара с бензином объемом 2000 м³ в п. Фаниполь, Минской области; 3 сентября 2008 г. горение резервуара РВС-1000 с бензином марки Аи-92 г. Брест, так и за рубежом: 30 октября 2009 г. взрыв и горение 4-х резервуаров с нефтью г. Джайпур штата Раджастхан, Индия; 24 апреля 2010 г. горение резервуара РВС-

5000 с нефтью Республика Дагестан, Россия; 28 августа 2012 г. пожар на нефтеперерабатывающем заводе в Амуае, Венесуэла.

Таким образом, нами предположено, что подача мощными струями требуемого количества огнетушащих средств, на основе растворов фторсодержащих пленкообразующих пенообразователей, в заданном направлении, обеспечит существенное снижение временных, экономических затрат и экологических последствий данных чрезвычайных ситуаций.

Поверхностное натяжение водных растворов фторсодержащих пленкообразующих пенообразователей значительно ниже поверхностного натяжения бензина и других нефтепродуктов. В результате предположено, что при подаче в труднодоступное ограниченное место раствора фторсодержащего пленкообразующего пенообразователя, попадая на раскаленную поверхность, он охлаждает стенки резервуара, частично испаряясь, ингибирует горение в газовой фазе, и на поверхности горючей жидкости образует водную паронепроницаемую пленку, самопроизвольно растекающуюся по поверхности горючей жидкости. Паронепроницаемая пленка прекращает испарение жидкости, что не только приводит к тушению пламени, но и надежно защищает горючее от повторного воспламенения.

В Республике Беларусь фторированные поверхностно-активные вещества не производятся, и для исследований использовались вещества, поставляемые в республику мировыми производителями, имеющими региональные представительства в Беларуси. За рубежом производится широкий спектр фторированных ПАВ (таблица 1), что позволяет произвести среди них отбор наиболее перспективных компонентов для пленкообразующих пенообразователей.

Таблица 1 – Перечень фторированных ПАВ, использованных для проведения исследований

Торговое название фторированного ПАВ	Тип ПАВ	Основное действующее вещество
SA	амфотерное	перфторалкилсульфобетаин
FT948	амфотерное	перфтороктилсульфонамид
FSK	амфотерное	перфторалкилбетаин $R_fCH_2CH(OCOCH_3)CH_2N^+(CH_2)_3COO^-$
SB	анионактивное	перфторакилсульфосукцинат sodium [bis(perfluorohexylethyl)-2-sulfosuccinate]
TBS	анионактивное	перфторалкилсульфонат аммония $R_fCH_2CH_2SO_3NH_4$
FT 729	неионогенное	перфторалкилполиэтоксиполипроксилат
OTL	неионогенное	перфторалкилэтанолполиэтоксидат ethoxylated perfluoroalkylethanol mixtures
FS-300	неионогенное	перфторалкилэтанолполиэтоксидат $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$ $R_f = F(CF_2CF_2)_{3-8}$
FSN-100	неионогенное	перфторалкилэтанолполиэтоксидат $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$ $R_f = F(CF_2CF_2)_{3-8}$
FSO-100	неионогенное	перфторалкилэтанолполиэтоксидат $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$ $R_f = F(CF_2CF_2)_{3-8}$
SC4041	композиция	–
FC3072	композиция	–

Результаты и обсуждение

В представленной работе с целью определения наиболее эффективно снижающих поверхностное натяжение фторированных ПАВ, исследована зависимость поверхностного натяжения фторированных ПАВ различной химической природы от их концентрации (рис. 1–3). Как видно из рисунков, некоторые фторированные ПАВ в количестве 0,1 % приводят к существенному изменению поверхностного натяжения воды. При увеличении концентрации свыше 0,3 % поверхностное натяжение практически не изменяется. В диапазоне 0,1–0,3 % характер изменения поверхностного натяжения существенно зависит от вида фторированного ПАВ. Для отдельных фторированных ПАВ, например, FT948, в диапазоне 0,1–0,3 %, поверхностное натяжение воды существенно не меняется. Для других, например, FC3072, в указанном диапазоне наблюдается существенное изменение поверхностного натяжения.

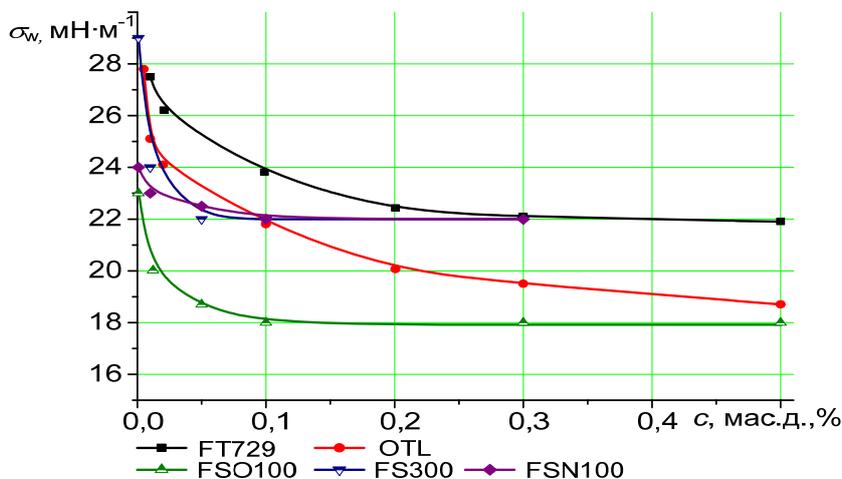


Рисунок 1 – Зависимость поверхностного натяжения от концентрации неионогенных фторированных ПАВ

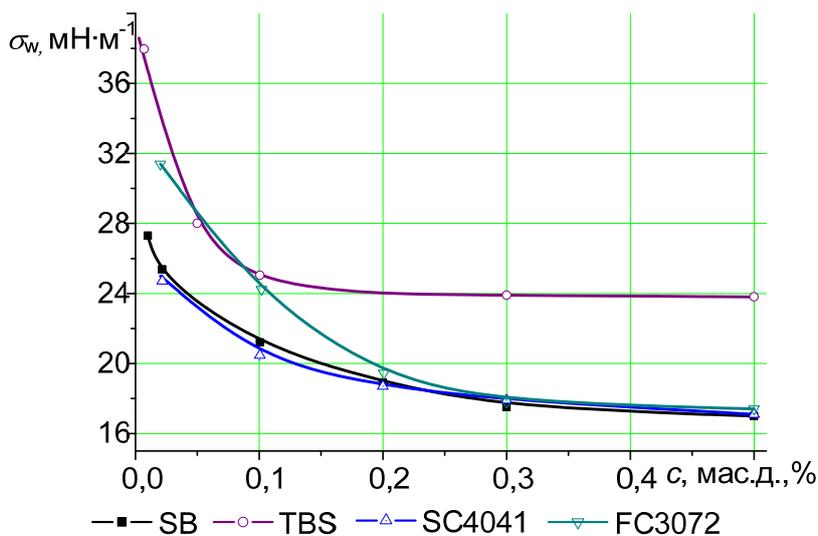


Рисунок 2 – Зависимость поверхностного натяжения от концентрации анионных фторированных ПАВ и композиций фторированных ПАВ

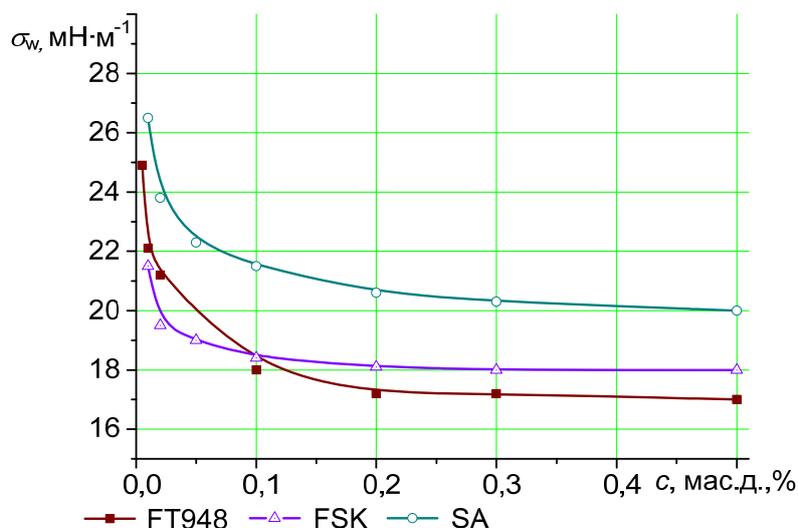


Рисунок 3 – Зависимость поверхностного натяжения от концентрации амфотерных фторированных ПАВ

Как видно из таблицы 2, только у SA критическая концентрация мицеллообразования (далее – ККМ) находится в области более высоких концентраций, чем исследованная область. У остальных фторированных ПАВ она находится в исследованной области концентраций. Величина ККМ у исследованных фторированных ПАВ колеблется в широком диапазоне. Так, у FS-300 она составляет всего 0,05 мас.д., %, а у SB – 0,335 мас.д., %.

Таблица 2 – Коэффициент поверхностного натяжения σ_w при критической концентрации мицеллообразования с ККМ у исследованных фторированных ПАВ

Торговое название фторированного ПАВ	σ_w , мН·м ⁻¹ при $c_{\text{ККМ}}$	$c_{\text{ККМ}}$, мас.д., % при которой $\sigma_w = 18$ мН·м ⁻¹
FSO 100	18	0,102
FT948	17,2	0,105
FSK	18,1	0,235
SC 4041	18	0,268
FC 3072	17,8	0,272
SB	17,4	0,293
OTL	19,4	1,675
SA	–	2,59
FSN 100	22,2	3,06
FT 729	22,2	3,54
TBS	24	12,1
FS 300	22	–

Значение поверхностного натяжения при ККМ у исследованных фторированных ПАВ так же изменяется существенно. У FT948 величина поверхностного натяжения при ККМ составляет всего 17,2 мН·м⁻¹, в то время как у TBS – 24,0 мН·м⁻¹.

Для образования водной пленки на поверхности горючей жидкости необходимо, чтобы сумма поверхностного натяжения на границе раздела воздух – раствор ПАВ и поверхностного натяжения на границе раздела раствор ПАВ – горючая жидкость (межфазного натяжения) была меньше поверхностного натяжения горючей жидкости. В качестве горючей жидкости в лабораторных исследованиях в соответствии с СТБ ГОСТ Р 50588 использовался н-гептан с поверхностным натяжением $20,5 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$.

Согласно [1] поверхностное натяжение раствора ПАВ должно быть меньше $18 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$. Поверхностное натяжение водного раствора равное $18 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ может быть достигнуто при использовании практически всех исследованных фторированных ПАВ (кроме FS–300). В то же время концентрация, при которой достигается значение поверхностного натяжения водного раствора равное $18 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$, колеблется в широком диапазоне. Так, у FT948, FSO 100 значение поверхностного натяжения достигается при концентрации $\sim 0,1$ мас.д., %, а у TBS – при концентрации 12,1 мас.д., %.

Межфазное натяжение на границе раздела с н-гептаном можно регулировать с помощью использования углеводородных ПАВ с различной длиной углеводородной цепи [2]. При уменьшении длины углеводородной цепи межфазное натяжение на границе раздела с гептаном будет увеличиваться. Так как среди испытанных составов лучшими показателями обладали составы на основе алкилсульфата (длина углеводородной цепи C_{10} – C_{14} , из них более 60 мас.д., % – C_{12}), было проведено исследование влияния длины углеводородной цепи у ПАВ на поверхностное и межфазное натяжение путем замены алкилсульфата натрия (C_{10} – C_{14}) на децилсульфат натрия (C_{10}) и октилсульфат натрия (C_8).

Для определения минимальной концентрации фторированных ПАВ, необходимой для достижения пленкообразующей способности на поверхности н-гептана, были исследованы растворы ПАВ следующего состава, мас.д., %:

Фторированное ПАВ (FT948, FT729, SA, SC4041, FC3072, SB, OTL, TBS, FSK, FSO100, FSN100, FS300)	от 0,1 до 5,0
Алкилсульфонат	1
Вода	до 100

В результате проведенных испытаний пленкообразующей способности растворов ПАВ на поверхности н-гептана установлено, что для фторированных ПАВ FT729, OTL, SB, FC3072, TBS, FSN100, FS300 в исследуемом интервале концентраций образование пленки на поверхности н-гептана не наблюдается. Установлено, что водная пленка в системе ФПАВ–алкилсульфонат на поверхности н-гептана образуется при следующих минимальных концентрациях, мас.д., %:

FT948	0,18
SA	2,5
SC4041	1,5
FSK	5,0
FSO100	5,0

Результаты проведенных исследований показали, что для разработки пленкообразующего пенообразователя перспективна система FT948 (перфтороктилсульфонамид) – алкилсульфонат. Это обусловлено тем, что в этой системе пленкообразующая способность на поверхности н-гептана достигается при значительно меньших концентрациях фторированного ПАВ, чем в системах алкилсульфонат–SC4041, алкилсульфонат–SA, алкилсульфонат–FSK, алкилсульфонат–FSN100.

Основываясь на результатах проведенных исследований, нами выбран следующий базовый состав пенкообразующего пенообразователя для испытаний, мас.д., %:

FT948	4
Изопропанол	10
Алкилсульфонат	20
Вода	до 100

Для определения углеводородного ПАВ, пригодного для использования в пенкообразующих пенообразователях, исследовано влияние типа углеводородного ПАВ на скорость образования водной паронепроницаемой пленки при самопроизвольном растекании по поверхности горючей жидкости и устойчивость к воспламенению н-гептана, покрытого пленкой. Результаты этих испытаний приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты исследования зависимости поверхностного натяжения, кратности, скорости пенкообразования от типа ПАВ

Состав пенообразователя, мас.д., %	Поверхностное натяжение между воздухом и 6 % раствором пенообразователя, мН·м ⁻¹	Межфазное натяжение между н-гептаном и 6 % раствором пенообразователя, мН·м ⁻¹	Сумма поверхностного натяжения между воздухом и раствором пенообразователя и поверхностного натяжения между н-гептаном раствором пенообразователя, мН·м ⁻¹	Пенкообразующая способность	Скорость пенкообразования	Устойчивость пленки к воспламенению, с
FT948 Алкилбензосульфонат Спирт изопропиловый Вода до 100	4,0 5,0 10,0 18,0	0,3	18,3	+	5,2	250
FT948 Алкилсульфонат Спирт изопропиловый Вода до 100	4,0 5,0 10,0 17,0	0,7	17,7	+	5,8	265
FT948 Алкилсульфоэтоксилат Спирт изопропиловый Вода до 100	4,0 5,0 10,0 17,6	1,0	17,6	+	5,4	270
FT948 Алкилсульфат Спирт изопропиловый Вода до 100	4,0 5,0 10,0 17,6	1,3	18,9	+	6,1	305
FT948 Оксиэтилированный нонилфенол Спирт изопропиловый Вода до 100	4,0 5,0 10,0 20,0	1,0	21,0	-	-	-
Примечание: “+” – пленка образуется “-” – пленка не образуется						

Представленные в таблице 3 результаты свидетельствуют, что из исследованных систем ПАВ–Bayowet–изопропанол–вода наибольшую стойкость пленки к тепловому воздействию состав с использованием в качестве углеводородного ПАВ алкилсульфата.

Замена лаурилсульфата на децилсульфат и октилсульфат приводит к увеличению межфазного натяжения на границе раздела с гептаном до $5,1 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$. Даже при введении 15 % октилсульфата и децилсульфата условие образования пленки на н-гептане не выполняется. Следствием увеличения межфазного натяжения на границе раздела с гептаном при введении децилсульфата и октилсульфата является нарушение условия образования пленки на н-гептане.

Для достижения требуемого межфазного натяжения (не менее $2,5 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$) при сохранении условия образования пленки на н-гептане было исследовано влияние введения добавок анионоактивного (лаурилсульфат натрия), неионогенного (неонол) и амфотерного ПАВ (кокамидопролсульфобетаин) в систему октилсульфат–FT948–изопропанол–вода. Выбор этой системы был обусловлен тем, что в ней наряду с требуемым межфазным натяжением на границе раздела с н-гептаном, было получено наиболее низкие значения поверхностного натяжения.

Составы, содержащие 2,0 % FT948, 5,0 % октилсульфата натрия 10,0 % изопропилового спирта и 0,2 % лаурилсульфата натрия или 0,25 % кокамидопропилсульфобетаина имеют межфазное натяжение $2,5\text{--}2,8 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ при сохранении условия образования пленки.

Ввиду того, что с помощью анионоактивных углеводородных ПАВ регулирование межфазного натяжения затруднительно для изменения межфазного натяжения в широком диапазоне значений, были использованы амфотерные и неионогенные ПАВ. Среди большого количества исследованных амфотерных и неионогенные ПАВ, при использовании в качестве амфотерного ПАВ алкилбетаин, а в качестве неионогенного ПАВ – алкилполиглизозид, удалось получить две серии составов с межфазным натяжением в пределах от $0,1$ до $6,0 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$.

Проведено исследование влияния модифицирующих добавок этиленгликоля, пропиленгликоля и изопропилового спирта на вязкость, температуру кристаллизации, и пленкообразующую способность растворов на основе FT948, октилсульфата и алкилполиглизозида (таблица 4).

В результате проведенных исследований на основе промышленно выпускаемых ПАВ авторами предположено, что для дальнейших исследований целесообразно использовать фторсинтетический ПАВ следующего состава:

фторированное ПАВ (FT948 или аналог) – 3-4 %; углеводородное ПАВ (октилсульфат, децилсульфат или аналоги) – 5-7 %; углеводородное ПАВ (алкилполиглизозид, алкилбетаин) до 1 %; модифицирующая добавка (изопропиловый спирт, этиленгликоль, пропиленгликоль и др.) до 15%; остальное вода.

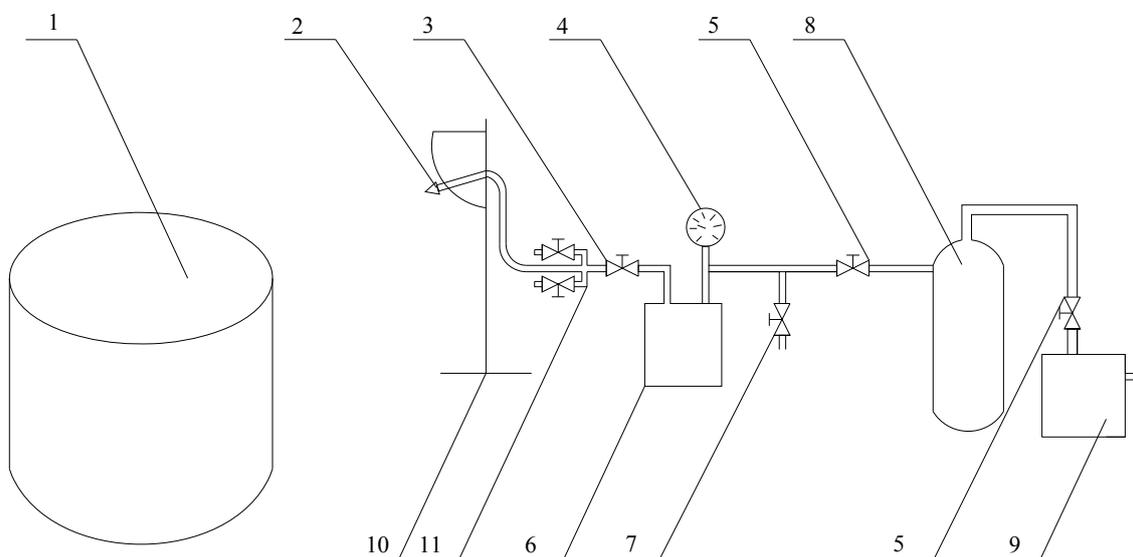
Для проведения исследований по определению огнетушащей эффективности фторсинтетических пенообразователей при подаче компактной струей разработана лабораторная установка и методика.

Принципиальная схема лабораторной установки представлена на рис. 4. Установка представляет собой мерную емкость 6 для огнетушащего средства объемом до 130 см^3 снабженную входным и выходным патрубками. Для вытеснения жидкости через выходной патрубок под заданным давлением подается воздух, нагнетаемый компрессором 9 в баллон-ресивер 8. Контроль давления в системе осуществляется манометром 4. Вытеснение рабочего раствора пенообразователя происходит по выходному патрубку при нажатии кнопочного крана 3 через сменные насадки 2, позволяющие обеспечить требуемый расход огнетушащего средства на тушение. Возможности получить поток жидкости с заданными

параметрами позволяет моделировать работу пожарно-технического вооружения при тушении пожаров.

Таблица 4 – Результаты исследования влияния модифицирующих добавок на физико-химические свойства пленкообразующего пенообразователя

Состав пенообразователя	Модифицирующие добавки	Вязкость, $\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Температура кристаллизации, $^{\circ}\text{C}$	Пленкообразование на н-гептане
FT948 3% Октилсульфат 6% Алкилполигликозид 1%	Отсутствуют	5,1	0,5	+
	ЭГ 5%	5,4	-2,1	+
	ЭГ 10%	5,8	-4,9	+
	ЭГ 15%	6,2	-7,5	+
	ПГ 5%	5,5	-1,8	+
	ПГ 10%	6,0	-4,5	+
	ПГ 15%	6,5	-7,0	+
	ИПС 5%	4,3	-2,8	+
	ИПС 7,5%	3,8	-4,0	+
	ИПС 10%	3,5	-5,5	+
	ИПС 12,5%	3,1	-7,1	+
	ИПС 15%	2,8	-8,5	+



1 – резервуар для горючей жидкости; 2 – сменный насадок; 3, 5, 7 – запорные вентили; 4 – манометр; 6 – мерная емкость для огнетушащих средств; 8 – балон-ресивер; 9 – компрессор; 10 – штатив для изменения угла подачи огнетушащих средств на тушение; 11 – разветвитель для дополнительных насадок

Рисунок 4 – Лабораторная установка по определению огнетушащей эффективности

Заключение

Таким образом результаты проведенных предварительных исследований свидетельствуют, что удельный расход на тушение лабораторных очагов различных диаметров составляет $\sim 0,05 \text{ дм}^3/\text{м}^2$. Более точный результат будет получен при проведении полигонных исследований по тушению модельных очагов пожара класса В.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шароварников, А.Ф. Тушение пожаров нефти и нефтепродуктов / А.Ф. Шароварников [и др.] – М.: Пожнаука, 2005. – 448 с.
2. Абрамзон, А.А. Поверхностно-активные вещества : Справочник / А.А. Абрамзон, В.В. Бочаров, Г.М. Гаевой и др.; Под ред. А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевой. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.