

Е. И. ХИЛЬ, адъюнкт кафедры общей и специальной химии, Академия ГПС МЧС России (Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4; e-mail: gpslab@yandex.ru)

М. И. САУТИЕВ, адъюнкт кафедры общей и специальной химии, Академия ГПС МЧС России (Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4; e-mail: gpslab@yandex.ru)

А. Ф. ШАРОВАРНИКОВ, д-р техн. наук, профессор кафедры комплексной безопасности в строительстве, Московский Государственный строительный университет (Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; e-mail: kafedrapb@yandex.ru)

Д. Л. БАСТРИКОВ, канд. техн. наук, начальник кафедры общей и специальной химии, Академия ГПС МЧС России (Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4; e-mail: dlbastrikov@mail.ru)

УДК 614.84.664

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОГNETУШАЩАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ УГЛЕВОДОРОДНЫХ И ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Рассматривается огнетушащая эффективность пен, полученных из рабочих растворов углеводородного и фторсодержащего пенообразователей. Показано превосходство пленкообразующего пенообразователя по таким параметрам тушения, как время тушения и удельный расход. Рассмотрена проблема тушения многокомпонентными пенообразователями. Проведены экспериментальные исследования по тушению пламени углеводорода пеной, полученной из растворов поверхностно-активных веществ с различным соотношением коэффициентов растекания.

Ключевые слова: пенообразователь; огнетушащая эффективность; поверхностное натяжение; коэффициент растекания.

Огнетушащая эффективность пены в первую очередь определяется химическим составом пенообразователя. Поскольку химический состав основных компонентов пенообразователей — поверхностно-активных веществ (ПАВ) обычно не раскрывается изготовителем пенообразователя, единственным экспериментальным способом подтверждения идентичности различных партий пенообразователя является определение поверхностного и межфазного натяжения водных растворов на границе с воздухом и углеводородом. Важность этих измерений связана с попытками разработчиков снизить содержание стабилизирующих добавок, таких как фторированные ПАВ.

На первом этапе проводятся выборочные измерения поверхностного натяжения рабочих растворов, которые предусмотрены изготовителем. Если оно выше 28 мН/м, то пенообразователь является чисто углеводородным; если составляет от 27 до 22 мН/м, то пенообразователь содержит добавки высших жирных спиртов или фторированных ПАВ; если ниже 21 мН/м, то пенообразователь является фторсодержащим.

Отдельную группу составляют пленкообразующие пенообразователи, поверхностное натяжение водных растворов которых должна быть ниже 18 мН/м, а межфазное натяжение на границе с гептаном — менее 2,0 мН/м. На основе комплексных

измерений поверхностного и межфазного натяжения рассчитывают коэффициент растекания водного раствора по гептану. Для этого используется известное соотношение [1]:

$$f_{p/\Gamma} = \sigma_{\Gamma} - (\sigma_p + \sigma_{\text{мф}}), \quad (1)$$

где $f_{p/\Gamma}$ — коэффициент растекания раствора по углеводороду (гептану);

σ_p , σ_{Γ} , $\sigma_{\text{мф}}$ — поверхностное натяжение соответственно водного раствора, горючей жидкости (ГЖ) и на границе *раствор – углеводород*.

Для углеводородных пенообразователей, у которых поверхностное натяжение выше, чем у гептана, коэффициент растекания раствора по горючему отрицателен, поэтому рассчитывают коэффициент растекания гептана по раствору:

$$f_{\Gamma/p} = \sigma_p - (\sigma_{\Gamma} + \sigma_{\text{мф}}). \quad (2)$$

Обеспечить условие $f_{p/\Gamma} > 0$ удастся только при использовании особой группы фторсодержащих пенообразователей, которые позволяют снизить поверхностное натяжение водного раствора до необычайно низких величин — меньших, чем поверхностное натяжение углеводорода.

Этот случай описывается следующим набором параметров:

$$f_{p/\Gamma} > 0; f_{p/\Gamma} > f_i/f_p; \sigma_p \ll \sigma_{\Gamma}. \quad (3)$$

Параметр $f_{г/р}$ вводится для демонстрации возможности растекания углеводородной смеси по водному раствору. Если концентрация пенообразователя очень мала и не обеспечивает существенного снижения поверхностного натяжения, то оба коэффициента растекания могут иметь отрицательный знак.

Сопоставление отрицательных параметров коэффициентов растекания позволяет судить о преимущественном смачивании в системе *водный раствор – гептан* и прогнозировать контактную устойчивость пены на горящей поверхности гептана.

Цель данной работы — провести экспериментальные исследования по тушению пламени гептана пеной, полученной из растворов ПАВ с различным соотношением коэффициентов растекания в системе *раствор – гептан*. Экспериментальные измерения зависимости времени тушения от интенсивности подачи пены проводили на установке с модельным резервуаром, которая описана в ГОСТ Р 53280.2–2010 [2]. Там же приведена методика измерения поверхностного натяжения методом отрыва кольца. В отличие от процедуры измерений по ГОСТ Р 53280.2–2010 пену подавали на горящую поверхность гептана сверху, с высоты 5 см над уровнем горючего [3]. Конструкция модельного резервуара такова, что горючее охлаждается за счет циркуляции холодной воды в рубашке резервуара. Наличие водяной рубашки позволяет повысить воспроизводимость результатов тушения пламени гептана за счет поддержания температуры гептана перед тушением в узком диапазоне температур — от 19 до 21 °С. За счет охлаждения стенок резервуара в процессе свободного горения сокращается период времени с момента локализации до полного тушения пламени. Именно этот отрезок времени вносит неопределенность в процесс тушения, когда пеной покрыта вся поверхность горения, но пламя периодически возникает около перегретых стенок резервуара. При необходимости циркуляцию воды на охлаждение отключают и сливают из рубашки воду.

На рис. 1 приведены кривые, характеризующие время тушения пламени гептана углеводородными и фторсодержащими пенообразователями, а также кривые, иллюстрирующие удельный расход пенообразователя на тушение единицы площади поверхности гептана.

Анализ результатов измерений проводили по методике, описанной в работах [3, 4]. Выделялись три характерных параметра: критическая интенсивность, оптимальная интенсивность и минимальный удельный расход пенообразователя на тушение единицы площади поверхности гептана.

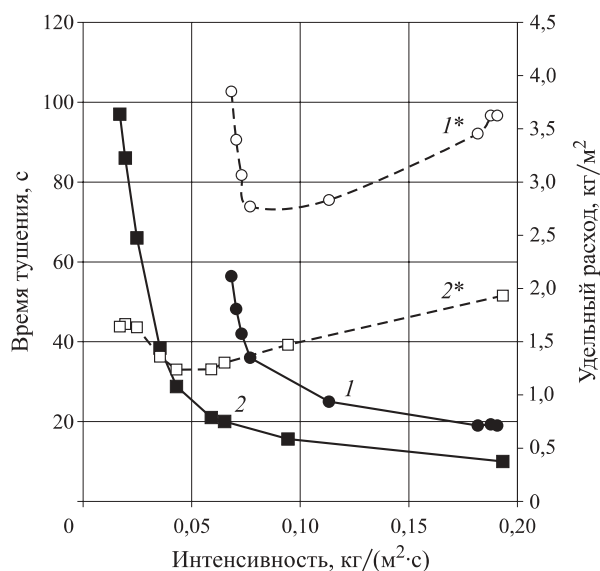


Рис. 1. Зависимость времени тушения пламени гептана (1, 2) и удельного расхода (1*, 2*) пенообразователей с углеводородным стабилизатором “Эльфтор” (1, 1*) и фторированным “Кемгард ФС-226” (2, 2*) от интенсивности подачи пены низкой кратности

Удельный расход пенообразователя рассчитывали умножением времени тушения на соответствующую интенсивность подачи пены.

Критическая интенсивность для пены, полученной из фторированного пенообразователя, оказалась почти в 4 раза ниже, чем из углеводородного, соответственно и удельный расход пенообразователя снизился с 2,7 до 1,3 кг/м².

Оптимальную интенсивность определяли по положению минимума удельного расхода пенообразователя на рис. 1. Судя по положению минимума на кривой удельного расхода пенообразователя, оптимальная интенсивность подачи пены, полученной из фторированного пенообразователя, снизилась с 0,08 до 0,03 кг/(м²·с).

Процесс тушения пламени способом подачи пены на поверхность горящего гептана сопровождается разрушением пены. Механизм разрушения пены рассматривался в ряде работ, при этом основное действие сводилось к термическому воздействию факела пламени непосредственно на пену и контактному разрушению пены разогретой поверхностью горящего углеводорода.

Причина как контактного, так и термического разрушения пены авторы [4] связывают с утратой молекулами стабилизаторов поверхностной активности при нагревании раствора в водных пленках. Фторированные ПАВ более активны, поэтому утрачивают поверхностную активность при более высоких температурах, и пены на их основе более устойчивы к действию теплового потока.

Как и следовало из работ [1, 4], величина оптимальной интенсивности отличается от критической

в 2–3 раза в зависимости от вида ПАВ и структуры пены.

Характер взаимодействия водного раствора пенообразователей с гептаном определяется величиной межфазного натяжения и комплексом, который характеризуется коэффициентом растекания. Чем выше коэффициент растекания, тем быстрее слой пены растекается по горячей поверхности гептана.

Рассмотрим результаты измерений поверхностного натяжения на границе водного раствора пенообразователей с воздухом и гептаном (рис. 2).

Поверхностное натяжение растворов пенообразователей с углеводородными ПАВ при их концентрации около 1 % масс. составило порядка 30 мН/м, а с фторированными, как и ожидалось, ниже, чем у гептана (20,3 мН/м) — 17–18 мН/м. Отсюда следует, что первый пенообразователь относится к чисто углеводородным, а второй — к пенообразователям на фторированной основе.

На основе изотерм поверхностного и межфазного натяжения рассчитаны коэффициенты растекания в системе *водный раствор пенообразователя – гептан*. Анализ кривых, иллюстрирующих зависимость коэффициентов растекания в данной системе, позволил выявить диапазон концентраций фторированного пенообразователя, в котором может проявляться его пленкообразующая способность. Здесь при разрушении пены часть водного раствора начинает самопроизвольно растекаться по поверхности гептана. Пена из растворов этого пенообразователя должна обладать высокой огнетушащей способностью, что и подтверждено экспериментальными исследованиями, представленными на рис. 3.

Растворы углеводородного пенообразователя не только не способны к растеканию по гептану, но и преимущественно смачиваются гептаном. Во всем диапазоне исследованных концентраций коэффициент растекания горячего по пленкам из раствора пенообразователя “Эльфор” имеет положительную величину, а пена, полученная из него, быстро разрушается при контакте с нагретой поверхностью гептана. В результате огнетушащая эффективность углеводородного пенообразователя значительно хуже, чем фторированного.

Результаты комплексных измерений поверхностной активности и огнетушащей эффективности показали определяющую роль коэффициента растекания по углеводороду.

Существует множество вариантов сочетания поверхностного и межфазного натяжения. Представленные на рис. 2 результаты измерений показывают, что поверхностное натяжение достигает минимальных значений при концентрации, равной критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Поскольку пенообразователи, как правило, состоят из

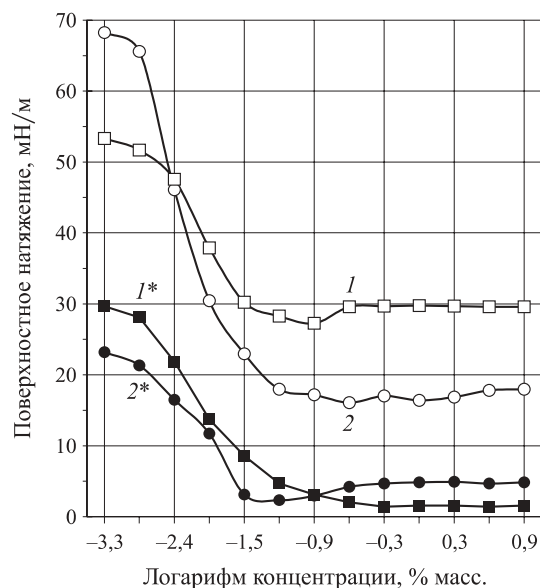


Рис. 2. Изотермы поверхностного (1, 2) и межфазного (1*, 2*) натяжения водных растворов пенообразователей с углеводородным стабилизатором “Эльфор” (1, 1*) и фторированным “Кемгард ФС-226” (2, 2*)

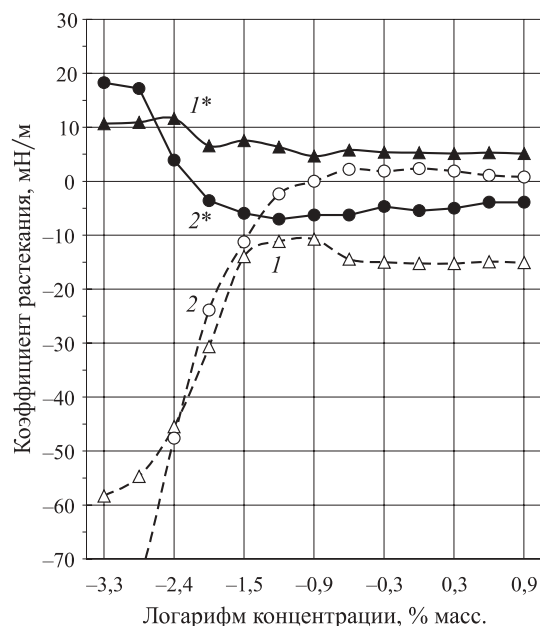


Рис. 3. Зависимость коэффициентов растекания гептана по раствору (1, 2) и раствора по гептану (1*, 2*) для водных растворов углеводородного пенообразователя “Эльфор” (1, 1*) и фторированного “Кемгард ФС-226” (2, 2*) от концентрации пенообразователя в растворе

нескольких видов ПАВ (анионные и неионогенные или анионные с амфолитными), некоторые системы демонстрируют нетрадиционную картину изотерм: например, у них явно выражен минимум на зависимости поверхностного натяжения от концентрации пенообразователя.

Использование пенообразователей, изотермы поверхностного натяжения которых имеют минимум,

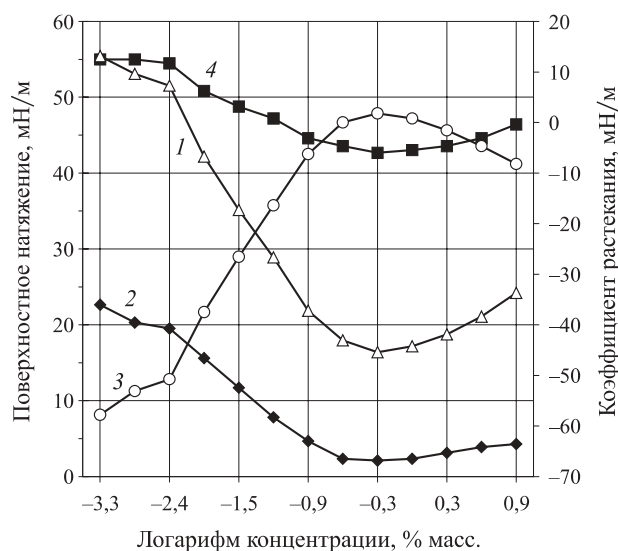


Рис. 4. Изотермы поверхностного (1) и межфазного (2) натяжения фторированного пенообразователя, содержащего несколько видов ПАВ различной природы, и коэффициенты растекания раствора по гептану (3) и гептана по раствору (4)

а коэффициент растекания достигает положительной величины в узком диапазоне концентраций, требует особой осторожности. Из-за избирательной экстракции одного из компонентов пенообразователя при контакте с углеводородом может измениться и со-

став водного раствора в поверхностном слое. При этом способность к растеканию может утратиться.

На рис. 4 показан пример такой картины, где поверхностное натяжение водного раствора после достижения минимума вновь начинает расти. Судя по описанию пенообразователя, в его состав входят четыре ПАВ — два фторированных и два углеводородных.

Для таких пенообразователей важно использовать надежные системы их дозирования и обеспечивать определенную концентрацию. Например, для обеспечения надежного процесса образования пены на генераторах эжекционного типа часто приготавливают рабочий раствор с концентрацией выше указанной производителем. В случае значительного превышения концентрации рабочего раствора (как это следует из результатов измерений изотерм поверхностного натяжения) раствор утратит свою пленкообразующую способность.

Результаты проведенных исследований показали, что по огнетушащей эффективности пенообразователи, содержащие фторированные ПАВ, во многом превосходят углеводородные пенообразователи. При этом критическая и оптимальная интенсивность пен на основе фторированных пенообразователей в 3–4 раза выше, чем пен на основе углеводородных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шароварников А. Ф., Шароварников С. А. Пенообразователи и пены для тушения пожара. — М.: Пожнаука, 2005. — С. 152.
2. ГОСТ Р 53280.2–2010. Установки пожаротушения автоматические. Огнетушащие вещества. Часть 2. Пенообразователи для подслоного тушения пожаров нефти и нефтепродуктов в резервуарах. Общие технические требования и методы испытаний. — Введ. 01.07.2010. — М.: Стандартинформ, 2010.
3. Корольченко Д. А., Шароварников А. Ф., Дегаев Е. Н. Лабораторная методика определения изолирующих свойств пены на поверхности гептана // Пожаровзрывобезопасность. — 2014. — Т. 23, № 4. — С. 72–76.
4. Шароварников А. Ф., Молчанов В. П. и др. Современные средства и способы тушения пожаров нефтепродуктов. — М., 2000. — 420 с.

Материал поступил в редакцию 28 ноября 2014 г.

English

COMPARATIVE EXTINGUISHING EFFICIENCY OF HYDROCARBON AND FLUORINATED FOAMING AGENTS

KHIL E. I., Postgraduate Student of General and Special Chemistry Department, State Fire Academy of Emercom of Russia (Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129336, Russian Federation; e-mail address: gpslab@yandex.ru)

SAUTIEV M. I., Postgraduate Student of General and Special Chemistry Department, State Fire Academy of Emercom of Russia (Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129336, Russian Federation; e-mail address: gpslab@yandex.ru)

SHAROVARNIKOV A. F., Doctor of Technical Sciences, Professor of Department of Complex Safety in Construction, Moscow State University of Civil Engineering (Yaroslavskoye Shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; e-mail address: kafedrapb@yandex.ru)

BASTRIKOV D. L., Candidate of Technical Sciences, Head of General and Special Chemistry Department, State Fire Academy of Emercom of Russia (Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129336, Russian Federation; e-mail address: dlbastrikov@mail.ru)

ABSTRACT

Fire extinguishing efficiency of foam, produced from process solution of hydrocarbon and fluor containing foaming agent is reviewed. Superiority of film forming foaming agent with regard to such parameters of fire extinguishing as fire suppression time and specific flow rate is shown. Problem of fire suppression with multi-component foaming agents is shown. Experimental study to suppress hydrocarbon flame with foam, obtained from the solutions of surface active substances with various ratios of spreading coefficient was conducted. Experimental method to determine type of foam forming agent depending on superficial and interfacial tension of foam forming agent aqueous solutions isotherm values obtained on the border of air and hydrocarbon is reviewed. Spreading coefficients on which capability of foam forming agent solutions to form aqueous film on hydrocarbon surface depends which, in its turn, affects contact stability of foam on hydrocarbon burning surface is reviewed. Effect of model tank structure with the ability to circulate water in the interwall space on reproducibility of heptane flame extinguishing results is discussed. Results of extinguishing, conducted with the solutions of hydrocarbon and fluor containing foam forming agent, are shown graphically. Also there are shown curves, illustrating dependence of specific flow of foam forming agent, used for extinguishing a unit of heptane surface as well as curves describing characteristics of foam forming agent specimens used.

Keywords: foaming agent; fire suppression efficiency; surface tension; spreading coefficient.

REFERENCES

1. Sharovarnikov A. F., Sharovarnikov S. A. *Penoobrazovateli i peny dlya tusheniya pozhara* [Foaming agents and foams for fire extinguishing]. Moscow, Pozhnauka Publ., 2005, p. 152.
2. *National standard of Russian Federation 53280. 2–2010. Automatic fire extinguishing systems. Fire extinguishing media. Part 2. Foam concentrates for subsurface extinguishing of fires of oil and petroleum products in tanks. General technical requirements and test methods*. Moscow, Standartinform Publ., 2010 (in Russian).
3. Korolchenko D. A., Sharovarnikov A. F., Degaev E. N. Laboratornaya metodika opredeleniya izoliruyushchikh svoystv peny na poverkhnosti heptana [Laboratory standard technique for insulating properties of foam on heptane surface]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 23, no. 4, pp. 72–76.
4. Sharovarnikov A. F., Molchanov V. P. et al. *Sovremennyye sredstva i sposoby tusheniya pozharov nefteproduktov* [Contemporary means and ways of oil products fire extinguishing]. Moscow, 2000. 420 p.