

Д. А. КОРОЛЬЧЕНКО, канд. техн. наук, заведующий кафедрой комплексной безопасности в строительстве Московского государственного строительного университета (Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; e-mail: ICA_kbs@mgsu.ru)

А. Ф. ШАРОВАРНИКОВ, д-р техн. наук, профессор кафедры комплексной безопасности в строительстве Московского государственного строительного университета (Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; e-mail: ICA_kbs@mgsu.ru)

Е. Н. ДЕГАЕВ, аспирант кафедры комплексной безопасности в строительстве Московского государственного строительного университета (Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; e-mail: ICA_kbs@mgsu.ru)

УДК 614.84.664

КЛАССИФИКАЦИЯ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДЛЯ ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ ПО СТРУКТУРЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСТЕКАНИЯ РАБОЧЕГО РАСТВОРА ПО УГЛЕВОДОРОДУ

Представлена классификация пенообразователей, предназначенных для тушения пожаров нефтепродуктов, которая основана на структуре коэффициента растекания водного пенообразующего раствора по поверхности углеводорода. Приведены результаты экспериментальных исследований с использованием различных пенообразователей, отличающихся структурой коэффициента растекания. Установлено, какой из гомологов ряда первичных алкилсульфатов натрия отличается пенообразующей способностью и огнетушащей эффективностью. Выявлено, что снижение величины межфазного натяжения ниже 2,5 мН/м приводит к уменьшению огнетушащей эффективности пены.

Ключевые слова: классификация пенообразователей; способы тушения пожаров нефтепродуктов; коэффициент растекания; огнетушащая эффективность; пенообразующая способность.

DOI: 10.18322/PVB.2015.24.08.75-80

В связи с высокой пожарной опасностью резервуарных парков хранения нефтепродуктов актуальной является тема разработки новых средств и способов тушения их пожаров.

Поскольку тепловой поток, исходящий от горящего резервуара, не дает возможности приблизиться к горящему объекту [1], одним из способов тушения пожаров нефтепродуктов является подача с большого расстояния пены низкой кратности [2]. Для предотвращения смешения пены с нефтепродуктами при падении ее с большой высоты непосредственно на горящую поверхность используются пенообразователи, водные растворы которых обладают особенно низким поверхностным натяжением [3, 4].

В нормативных документах, в том числе в 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”, регламентируются характеристики рабочего раствора пенообразователя: поверхностное натяжение — не более 17,3 мН/м, межфазное — не менее 2,5 мН/м.

При этом предполагается, что коэффициент растекания водного раствора по гептану не должен быть ниже 0,3 мН/м.

В научной литературе отсутствует анализ влияния компонентов, определяющих величину коэффициента растекания водного раствора по гептану, на огнетушащую эффективность пены низкой кратности, а также влияния на огнетушащую эффективность пены ее кратности, высоты падения и способа подачи в основание резервуара.

Наиболее очевидным фактором, обеспечивающим огнетушащую эффективность пены, является поверхностная активность водного раствора на границе с нефтепродуктом [5, 6].

Существующая классификация пенообразователей для тушения пожаров нефтепродуктов определяется несколькими нормативными документами. Как правило, предусматривается разделение пенообразователей по химической природе [7, 8]. Потребители слабо разбираются в химической сути пенообразователя, тем более что чаще всего производитель держит в секрете состав его компонентов. В конечном счете потребители интересуют огне-

тушащие и пенообразующие свойства пенообразователя [9]. Эти свойства определяются поверхностной активностью водного раствора на границе с воздухом и на границе с нефтепродуктом, поэтому можно попытаться создать классификацию пенообразователей без учета их химической структуры.

Цель данной работы — на базе комплексных экспериментальных исследований огнетушащей эффективности пены и поверхностной активности на границе с углеводородом разработать классификацию пенообразователей, предназначенных для тушения пожаров нефтепродуктов, основываясь на структуре коэффициента растекания водного пенообразующего раствора по поверхности углеводорода.

Классификация пенообразователей для тушения пожаров нефтепродуктов построена на базе второго закона термодинамики, в соответствии с которым самопроизвольное протекание процесса возможно только при условии снижения свободной энергии системы. В случае формирования водной пленки на поверхности углеводородов изменение свободной энергии обусловлено снижением поверхностной энергии в системе *углеводород – водный раствор* с межфазной границей *пленка – углеводород* [10]. Если не принимать во внимание толщину водной пленки в системе *пленка – углеводород*, то изменение поверхностной энергии системы можно выразить разницей соответствующих величин поверхностных натяжений и межфазного натяжения на границе *пленка – углеводород* по известной формуле [11, 12] и оценить по величине коэффициента растекания раствора по углеводороду $KP_{p/g}$:

$$KP_{p/g} = \sigma_g - (\sigma_p + \sigma_{mf}), \quad (1)$$

где σ_p , σ_g — поверхностное натяжение соответственно водного раствора и горючей жидкости;

σ_{mf} — межфазное натяжение на границе *раствор – углеводород*.

Таким образом, согласно формуле (1) структура коэффициента растекания характеризуется поверхностным натяжением водного раствора, горючей жидкости и межфазным натяжением на границе *раствор – углеводород*.

Предлагаемый вариант классификации пенообразователей для тушения пожаров нефтепродуктов по структуре коэффициента растекания рабочего водного раствора по углеводороду включает пять групп:

1 — $KP_{p/g} > 0$; $\sigma_p < \sigma_g$; $\sigma_{mf} \geq 2,5$ мН/м; фторированный комплекс; эффективен при подслоной подаче в нефтепродукт; образует равновесную водную пленку на углеводороде; характеризуется большим периодом повторного возгорания от открытого источника пламени;

2 — $KP_{p/g} > 0$; $\sigma_p < \sigma_g$; $\sigma_{mf} < 2,5$ мН/м; фторированный комплекс; при подслоной подаче в нефтепродукт требуется повышенный удельный расход раствора;

3 — $KP_{p/g} < 0$; $\sigma_p < \sigma_g$; $\sigma_{mf} > 2,5$ мН/м; фторированный комплекс; эффективен при подслоной подаче в нефтепродукт, но не образует равновесной водной пленки на углеводороде; обладает длительным изолирующим действием;

4 — $KP_{p/g} < 0$; $\sigma_p \gg \sigma_g$; $\sigma_{mf} \gg 2,5$ мН/м; углеводородный комплекс; эффективен при тушении подпачи пены на поверхность углеводорода;

5 — $KP_{p/g} < 0$; $\sigma_p > \sigma_g$; $\sigma_{mf} \geq 2,5$ мН/м; углеводородный комплекс; эффективен при подаче пены на стенку резервуара.

Величина межфазного натяжения 2,5 мН/м, найденная экспериментальным путем, принята в качестве порогового значения и ранее была введена в ГОСТ Р 53280.2–2010.

На базе предложенного варианта классификации были проведены последовательно экспериментальные исследования с использованием пенообразователей, соответствующих перечисленным группам и отличающихся структурой коэффициента растекания.

Наиболее отчетливо роль структуры коэффициента растекания просматривается на растворах пенообразователя, приготовленного на базе углеводородных ПАВ (УПАВ) с добавками фторированного стабилизатора. Такие системы относятся к 1–3-й группам классификации и наглядно иллюстрируют вклад компонентов структуры коэффициента растекания. Из них не всегда можно получить пленкообразующий состав, а в ряде случаев это возможно только в узком диапазоне концентраций компонентов. Так, система, состоящая из УПАВ — децилсульфата натрия и фторированного карбоксибетаина, позволяет получать пленкообразующие составы в ограниченном диапазоне соотношения компонентов.

На рис. 1 представлены изотермы коэффициента растекания водного раствора в зависимости от содержания децилсульфата натрия и перфторкарбоксибетаина в растворе.

Результаты исследований показывают, что положительное значение коэффициента растекания обеспечивается в диапазоне относительного содержания фторированного ПАВ (ФПАВ) от 25 до 85 %. При этом указанная концентрация относится к концентрированному раствору ФПАВ и составляет 4,0 % масс. по активному веществу для рабочего раствора, а концентрация исходного раствора УПАВ — соответственно 25 % масс. по активному веществу. Положительный знак коэффициента растекания обеспечивается растворами с концентрацией 1,5 % и более.

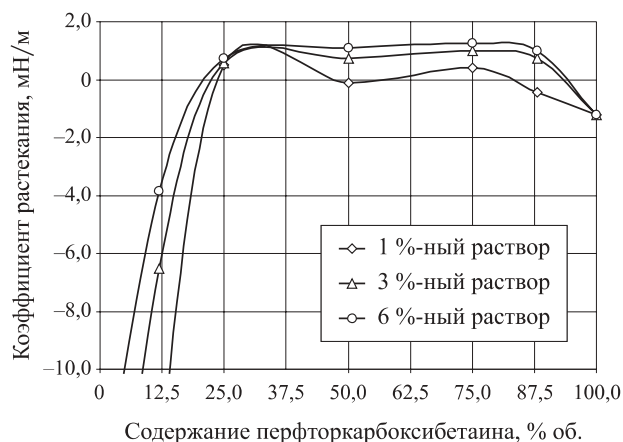


Рис. 1. Коэффициент растекания водного раствора концентраций 1, 3 и 6 % по гептану в системе децилсульфат натрия – перфторкарбоксибетанин

Структура коэффициента растекания представлена графиками поверхностного натяжения растворов на границе с воздухом (рис. 2) и межфазным натяжением на границе *раствор — гептан* (рис. 3). Из приведенных результатов следует, что пенообразующий состав переходит из 1-й группы ($KP_{p/g} > 0$; $\sigma_p < \sigma_r$; $\sigma_{mf} \geq 2,5$ мН/м) в 3-ю ($KP_{p/g} < 0$; $\sigma_p < \sigma_r$; $\sigma_{mf} > 2,5$ мН/м). Соответственно, снижается и огнетушащая эффективность этих составов, что показано на рис. 4.

Повышение концентрации рабочих растворов позволяет снизить поверхностное натяжение, что, в свою очередь, скажется на величине коэффициента растекания. Межфазное поверхностное натяжение водного раствора на границе с гептаном снижается с ростом концентрации компонентов в рабочем растворе. Если эффект снижения межфазного натяжения при добавлении углеводородных ПАВ предскажем, то повышение поверхностного натяжения является неожиданным.

Результаты экспериментов, представленные на рис. 2 и 3, показывают влияние соотношения компонентов и их концентрации на структуру коэффициента растекания (см. рис. 1).

Огнетушащая эффективность исследованных составов характеризуется кривыми зависимости времени тушения и удельного расхода пенообразующего раствора на тушение пламени гептана в модельном резервуаре при подаче пены в его основание, непосредственно в слой углеводорода. Измерения показывают (см. рис. 4), что чем больше положительное значение коэффициента растекания рабочего раствора, тем выше огнетушащая эффективность пены.

Для пенообразователей 4-й и 5-й групп ($KP_{p/g} < 0$; $\sigma_p \gg \sigma_r$; $\sigma_{mf} \gg 2,5$ мН/м и $KP_{p/g} < 0$; $\sigma_p > \sigma_r$; $\sigma_{mf} \geq 2,5$ мН/м), которые относятся к углеводородным пенообразователям и могут использоваться для

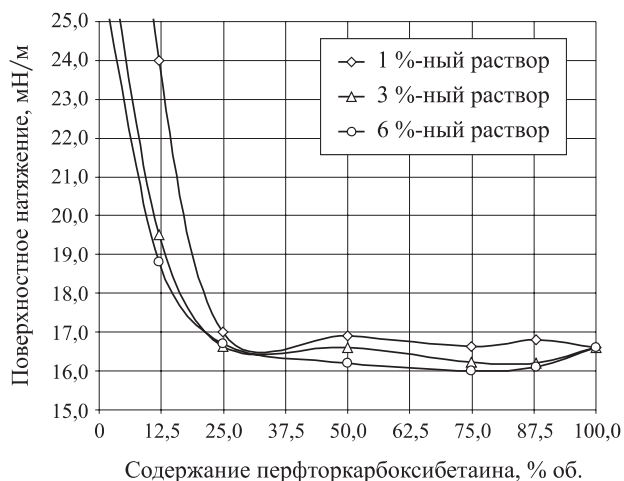


Рис. 2. Поверхностное натяжение водного раствора концентраций 1, 3 и 6 % на границе с воздухом в системе децилсульфат натрия – перфторкарбоксибетанин



Рис. 3. Межфазное поверхностное натяжение водного раствора концентраций 1, 3 и 6 % на границе с гептаном в системе децилсульфат натрия – перфторкарбоксибетанин

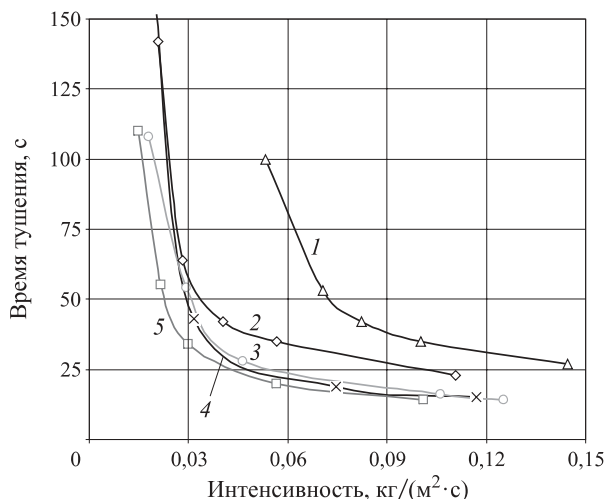


Рис. 4. Зависимость времени тушения пламени гептана от интенсивности подачи пены, полученной из рабочих растворов с различным коэффициентом растекания $KP_{p/g}$: 1 — $-1,0$ мН/м; 2 — $-0,5$ мН/м; 3 — $0,5$ мН/м; 4 — $1,0$ мН/м; 5 — $1,3$ мН/м

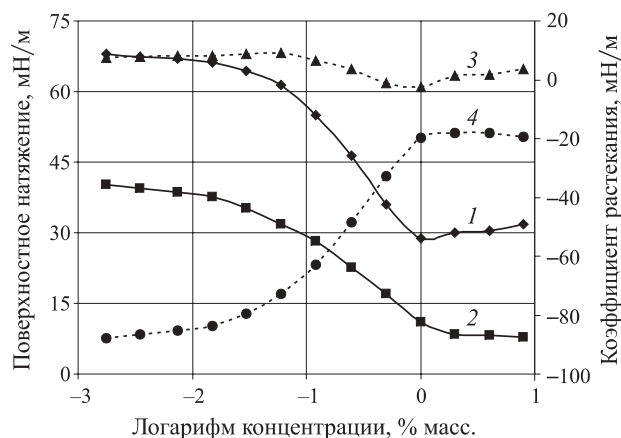


Рис. 5. Изотермы поверхностного (1) и межфазного (2) натяжения и коэффициент растекания гептана по раствору (3) и раствора по гептану (4) для растворов пенообразователя — алкилсульфата натрия фракции C_8-C_{10} ($K_{p/g} < 0$; $\sigma_p \gg \sigma_g$; $\sigma_{mf} \gg 2,5$ мН/м)

тушения пламени углеводородов путем подачи пены на поверхность нефтепродукта; проведены комплексные исследования огнетушащей эффективности и поверхностной активности пенообразователей.

В качестве пенообразователей использовали индивидуальные и смесевые углеводородные ПАВ. В большинстве известных углеводородных пенообразователей применяются первичные алкилсульфаты натрия. Исследования проводились с использованием отдельных гомологов ряда первичных алкилсульфатов натрия, включая гексилсульфат, октилсульфат, децилсульфат, додецилсульфат (лаурилсульфат) и смесь додецилсульфата с тетрадецилсульфатами, смесь тетрадецилсульфата с октадецилсульфатом натрия. Необходимо было установить, какой из гомологов отличается пенообразующей способностью и огнетушащей эффективностью. Результаты экспериментальных исследований представлены на рис. 5 и 6.

Особенностью поведения алкилсульфатов является наличие положительного значения коэффициента растекания углеводорода по водному раствору

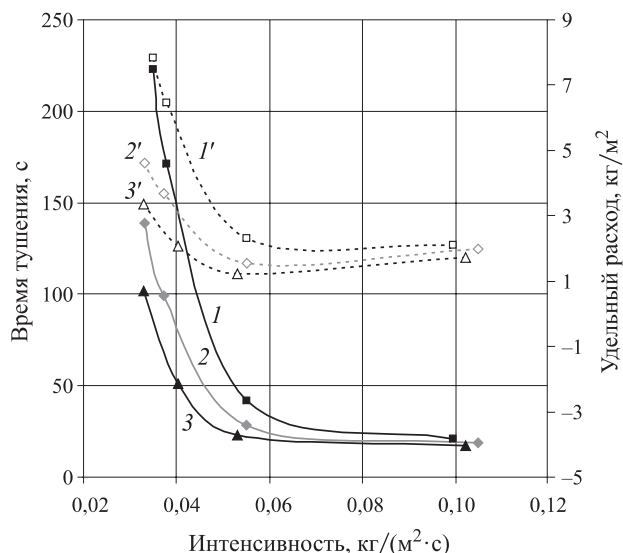


Рис. 6. Влияние концентрации пенообразователя 4-й группы — алкилсульфата натрия фракции C_8-C_{10} на зависимость времени тушения (1–3) и удельного расхода (1'–3') от интенсивности подачи пены на горящую поверхность гептана: 1, 1' — 1,5 %; 2, 2' — 2 %; 3, 3' — 3 %

пенообразователя. На отрезке кривой, характеризующей изменение межфазного натяжения, показано, что его величина снизилась с 11 до 8,3 мН/м, что привело к уменьшению времени тушения пламени гептана со 140 до 55 с, т. е. почти в 3 раза (см. рис. 6).

По огнетушащей эффективности выделяются растворы додецилсульфата натрия (лаурилсульфата натрия), имеющие поверхностное натяжение на границе с воздухом и повышенное межфазное натяжение на границе с гептаном.

Комплексные экспериментальные исследования огнетушащей эффективности пены и поверхностной активности рабочих растворов, полученных из растворов различных пенообразователей, показали возможность деления пенообразователей в соответствии с предложенной классификацией, основанной на анализе структуры коэффициента растекания рабочего раствора пенообразователя по гептану.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Басманов А. Е., Михайлюк А. А. Выбор зон безопасного размещения сил и средств при тушении горящего резервуара // Проблемы пожарной безопасности. — 2007. — Вып. 22. — С. 32–37.
2. Накакуки А. Историческое изучение вопросов тушения пожаров в нефтяных резервуарах, оборудованных системой подачи под слой // Хайкан гидзюцу кэнкю кекайси. — 1981. — Т. 21, № 2. — С. 73–77.
3. Корольченко Д. А., Шароварников А. Ф. Физические параметры пены высокой кратности, используемой при тушении пожаров в закрытых помещениях // Вестник МГСУ. — 2015. — № 2. — С. 85–92.
4. Korolchenko D. A., Sharovarnikov A. F., Byakov A. V. The analysis of oil suppression by aqueous film forming foam through a gas-salt layer of water // Advanced Materials Research. — 2014. — Vol. 1073–1076. — P. 2353–2357. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.1073-1076.2353.
5. Korolchenko D. A., Sharovarnikov A. F. Heat balance of extinguishing process of flammable liquid by sprayed water // Advanced Materials Research. — 2014. — Vol. 1070–1072. — P. 1794–1798. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.1070-1072.1794.

6. Шароварников А. Ф., Корольченко Д. А. Использование генераторов пены высокой кратности для тушения пожаров в складских помещениях // Научное обозрение. — 2014. — № 9. — Ч. 2. — С. 461–465.
7. Корольченко Д. А., Шароварников А. Ф., Овсяников А. А. Тушение пламени модельного пролива пеной высокой кратности // Международная научно-техническая конференция “Юность и знания — гарантия успеха” : сб. науч. тр. — Курск, 2014. — С. 6.
8. Jho C. Spreading of aqueous solutions of a mixture of fluoro- and hydrocarbon surfactants on liquid hydrocarbon substrates // Journal of Colloid and Interface Science. — 1987. — Vol. 117, No. 1. — P. 138–148. DOI: 10.1016/0021-9797(87)90176-7.
9. Воевода С. С., Хинг В. В., Степанов В. Н. Огнетушащие составы для подслоного тушения нефтепродуктов // Организация тушения пожаров и аварийно-спасательных работ : сб. науч. тр. — М. : ВИПТШ МВД России, 1990. — С. 135–139.
10. Салем Р. Р., Шароварников А. Ф. Термодинамика химических, фазовых и электрохимических равновесий. — М. : Знак, 1999. — 393 с.
11. Oke J. L., Antony R. R., Stevens A. B., Lindsay C. Fire extinguishants: their history, properties and use // ICAO Dull. — 1981. — Vol. 36, No. 10. — P. 16–21.
12. Поверхностное натяжение и свободная поверхностная энергия вещества. URL: <http://nanostr.ru> (дата обращения: 10.05.2015).

Материал поступил в редакцию 20 мая 2015 г.

Для цитирования: Корольченко Д. А., Шароварников А. Ф., Дегаев Е. Н. Классификация пенообразователей для тушения пожаров нефтепродуктов по структуре коэффициента растекания рабочего раствора по углеводороду // Пожаровзрывобезопасность. — 2015. — Т. 24, № 8. — С. 75–80. DOI: 10.18322/PVB.2015.24.08.75-80.

English

CLASSIFICATION OF FOAMING AGENTS FOR EXTINGUISHING OF FIRES OF OIL PRODUCTS TAKING INTO ACCOUNT THE STRUCTURE OF SPREADING COEFFICIENT OF WORKING SOLUTION OVER HYDROCARBON

KOROLCHENKO D. A., Candidate of Technical Sciences, Head of Department of Complex Safety in Construction, Moscow State University of Civil Engineering (Yaroslavskoye Shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; e-mail address: ICA_kbs@mgsu.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: ICA_kbs@mgsu.ru)

DEGAEV E. N., Postgraduate Student of Department of Complex Safety in Construction, Moscow State University of Civil Engineering (Yaroslavskoye Shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; e-mail address: ICA_kbs@mgsu.ru)

ABSTRACT

Classification of foaming agents, intended for extinguishing of fires of oil products, which is based on the structure of spreading coefficient of water foam-forming solution over hydrocarbon surface is presented. Results of experimental studies using various foaming agents with different structure of spreading coefficient are given. It is determined which of homologs of a number of sodium primary alkylsulfates differ in foaming capacity and fire extinguishing efficiency. It is revealed that decrease of interfacial tension value leads to reduction of extinguishing time of a heptane flame.

Keywords: classification of foaming agents; methods of extinguishing of oil products fires; spreading coefficient; extinguishing efficiency; foaming capacity.

REFERENCES

1. Basmanov A. E., Mikhaylyuk A. A. Vybór zon bezopasnogo razmeshcheniya sil i sredstv pri tushenii goryashchego rezervuara [Sampling of zones of safe placement of forces and means during suppression of a burning tank]. *Problemy pozharnoy bezopasnosti — Problems of Fire Safety*, 2007, issue 22, pp. 32–37.
2. Nakakuki A. Istoricheskoye izucheniye voprosov tusheniya pozharov v neftyanykh rezervuarakh, oborudovannykh sistemoy podachi pod sloj [Historical study of problems of extinguishing of fires in oil tanks equipped with system of sublayer supply]. *Haykan gidzyutsu kenkyu kekaysi*, 1981, vol. 21, no. 2, pp. 73–77.
3. Korolchenko D. A., Sharovarnikov A. F. Fizicheskiye parametry peny vysokoy kratnosti, ispolzuyemoy pri tushenii pozharov v zakrytykh pomeshcheniyakh [Physical parameters of high expansion foam used for fire suppression in the enclosed space]. *Vestnik MGSU — Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering*, 2015, no. 2, pp. 85–92.
4. Korolchenko D. A., Sharovarnikov A. F., Byakov A. V. The analysis of oil suppression by aqueous film forming foam through a gas-salt layer of water. *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 1073–1076, pp. 2353–2357. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.1073-1076.2353.
5. Korolchenko D. A., Sharovarnikov A. F. Heat balance of extinguishing process of flammable liquid by sprayed water. *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 1070–1072, pp. 1794–1798. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.1070-1072.1794.
6. Sharovarnikov A. F., Korolchenko D. A. Ispolzovaniye generatorov peny vysokoy kratnosti dlya tusheniya pozharov v skladskikh pomeshcheniyakh [Usage of high-expansion foam generators for extinguishing fires in warehouses]. *Nauchnoye obozreniye — Science Review*, 2014, vol. 9, part 2, pp. 461–465.
7. Korolchenko D. A., Sharovarnikov A. F., Ovsiyanikov A. A. Tusheniye plameni modelnogo proliva penoy vysokoy kratnosti [Suppression of a model spill's flame by high-expansion foam]. *Mezhdunarodnaya nauchno-tehnicheskaya konferentsiya “Yunost i znaniya — garantiya uspekha”: sb. nauch. tr.* [International Scientific-Technical Conference “Youth and knowledge — guarantee of success”. Collected scientific papers]. Kursk, 2014, p. 6.
8. Jho C. Spreading of aqueous solutions of a mixture of fluoro- and hydrocarbon surfactants on liquid hydrocarbon substrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1987, vol. 117, no. 1, pp. 138–148. DOI: 10.1016/0021-9797(87)90176-7.
9. Voevoda S. S., Hing V. V., Stepanov V. N. Ognnetushashchiye sostavy dlya podsloynogo tusheniya nefteproduktov [Fire extinguishing compounds for sublayer suppression of oil products]. *Organizatsiya tusheniya pozharov i avariynno-spasatelnykh rabot: sb. nauch. tr.* [Organization of fire extinguishing and rescue operations. Collected scientific papers]. Moscow, High Engineering Fire Technical School of Ministry of the Interior of Russia Publ., 1990, pp. 135–139.
10. Salem P. P., Sharovarnikov A. F. *Termodinamika khimicheskikh, fazovykh i elektrokhimicheskikh ravnovesiy* [Thermodynamics of chemical, phase and electrochemical equilibria]. Moscow, Znack Publ., 1999. 393 p.
11. Oke J. L., Antony R. R., Stevens A. B., Lindsay C. Fire extinguishants: their history, properties and use. *ICAO Dull.*, 1981, vol. 36, no. 10, pp. 16–21.
12. *Poverkhnostnoye natyazheniye i svobodnaya poverkhnostnaya energiya veshchestva* [Superficial tension and free superficial energy of a substance]. Available at: <http://nanostr.ru> (Accessed 10 May 2015).

For citation: Korolchenko D. A., Sharovarnikov A. F., Degaev E. N. Klassifikatsiya penoobrazovateley dlya tusheniya pozharov nefteproduktov po strukture koeffitsienta rastekaniya rabochego rastvora po uglevodorodu [Classification of foaming agents for extinguishing of fires of oil products taking into account the structure of spreading coefficient of working solution over hydrocarbon]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2015, vol. 24, no. 8, pp. 75–80. DOI: 10.18322/PVB.2015.24.08.75-80.