

**А.Ф. Шароварников,
С.А. Шароварников**

**ПЕНООБРАЗОВАТЕЛИ И ПЕНЫ
ДЛЯ ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ
СОСТАВ. СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ**

**Москва
2005**

УДК 614.842.615
ББК 38.96

Шароварников А.Ф., Шароварников С.А.

Пенообразователи и пены для тушения пожаров. Состав, свойства, применение. — М.: Пожнаука, 2005. — 335 с.

ISBN 5-903049-02-X

Проведен анализ литературы, посвященной свойствам пенообразователей и пены для тушения пожаров. Описаны результаты комплексных исследований пены низкой, средней и высокой кратности. Приведены сведения о современном состоянии производства отечественных и зарубежных пенообразователей для тушения пожаров. Рассмотрен химический состав наиболее характерных рецептур пенообразователей, в том числе протеиновых, синтетических углеводородных, фторсинтетических пленкообразующих и фторсодержащих спиртоустойчивых с полимерными веществами.

Рассмотрен процесс получения, стабилизации и разрушения пены при тушении пожара нефтепродуктов, смешанных топлив и «полярных» горючих жидкостей. Анализируются результаты оригинальных исследований физических свойств пены различной структуры и кратности. Приведены методы направленного регулирования свойств пены. Впервые описаны оригинальные методы исследования пены, включая способ определения электрокинетических свойств пены и водных пленок. Рассмотрен механизм тушащего действия пены, полученной из растворов углеводородных и фторсинтетических пенообразователей.

**УДК 614.842.615
ББК 38.96**

ISBN 5-903049-02-X

© А.Ф. Шароварников, С.А. Шароварников, 2005

**A.F. Sharovarnikov,
S.A. Sharovarnikov**

**FOAM CONCENTRATES
AND FIRE EXTINGUISHING FOAMS
STRUCTURE. PROPERTIES. APPLICATION**

**Moscow
2005**

**Sharovarnikov Alexander Fedorovich,
Sharvoarnikov Sergey Alexandrovich**

Foam concentrates and Fire Extinguishing Foam. Structure, properties, application. — M.: Pozhnauka, 2005. — 335 p.

ISBN 5-903049-02-X

The analysis of the literature, devoted to properties of foams concentrate and foams for suppression of fires is lead. Results of complex researches of foam, low, average and high frequency rate are described. Data on a modern condition of manufacture of domestic and foreign foams concentrate for suppression of fires are resulted. The chemical compound of the most typical compoundings of foams concentrate, including protein, synthetic hydrocarbonic, fluorosintetic film-forming and fluorinated Alcohol Resistant with polymeric substances is considered

Process of reception, stabilization and destruction of foam is considered at fire extinguishing the mineral oil mixed топлив and "polar" combustible liquids. Results of original researches of physical properties of foam of various structure and frequency rate are analyzed. Methods of the directed regulation of properties of foam are resulted. For the first time original methods of research of foam, including a way of definition of electrokinetic properties of foam and water films are described. The mechanism of extinguishing action of the foam received from solutions hydrocarbonic and fluorocarbons of foam concentrate is considered.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Пена является наиболее эффективным средством тушения пожаров нефти и нефтепродуктов. Впервые пена была получена в начале прошлого века в результате химической реакции между содой и серноокислым алюминием. При смешении кислотной и щелочной частей химического заряда выделялся углекислый газ, который формировал пузырьковую систему. Стабилизатором такой вспененной структуры являлся «мыльный корень», а затем экстракт солодкового корня. Активной частью этих стабилизаторов были природные неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ).

В дальнейшем в Европе, а затем и в Америке — в США компанией *National Foam System, Inc.* в 1931–1933 гг. были запатентованы способы получения пены и составы пенообразователей для тушения пожаров (Pat. No. 1,790,125 «Method of and Apparatus for Producing Fire Extinguishing Foam») и пены для тушения пожаров полярных растворителей (Pat. No. 1,922,510). Непосредственно перед Второй Мировой войной компания выпустила синтетический пенообразователь «Aer-O-Foam», который применяли для тушения пожаров нефтепродуктов.

Для образования пены использовали специальные устройства, которые формировали встречные потоки водных струй. При соударении струй происходила эжекция (подсос) воздуха, который смешивался с раствором пенообразователя, образуя пену низкой кратности (Pat. US № 2,146,605). Таким образом, для тушения пожаров стала применяться воздушно-механическая (не химическая) пена. Струя пены низкой кратности погружалась в нефтепродукт и загрязнялась нефтью настолько, что начинала сама гореть. Во избежание погружения пены в горячее требовалось повысить ее кратность.

В 70-е годы в Швеции (Pat. Швеция № 7405991-6) и в США (Pat. США № 364026771) появились генераторы пены средней кратности, с помощью которых получали пену из составов с синтетическими поверхностно-активными веществами.

Появление аппаратуры для образования пены высокой кратности, в которой воздух подается принудительно от вентиляторов (Pat. Швеция № 346065, Pat. US № 3424,250), открыло возможность реального использования пены высокой кратности для тушения пожаров в закрытых помещениях.

В дальнейшем практика поставила дополнительные требования к качеству пены. Появление резервуаров с диаметром 30 м, а затем 60 и 90 м требовало подавать навесные струи пены на большие расстояния, что обусловило необходимость появления пен, не смешивающихся с нефтью

при их частичном погружении в горючую жидкость. Для пены средней, а тем более высокой кратности дальность полета струй ограничивается 10–15 м.

Выход из положения был в создании пенообразователей, пена из которых была бы инертной к действию нефтепродуктов. Такие составы были созданы в 70-е годы прошлого столетия. Появилось необычное средство тушения пожара — пенный концентрат с названием «Легкая вода» компании «ЗМ» и «Aer-O-Foam XL fluoroprotein» компании *National Foam* (США). Хотя водный раствор этих пенообразователей имел плотность выше, чем у бензина и нефти, тем не менее при нанесении на их поверхность капли раствора самопроизвольно растекались по поверхности горючего. В результате на поверхности формировался тончайший слой водной пленки, которая практически прекращала испарение углеводородов. После тушения пламени водная пленка в течение 15–25 мин препятствовала повторному воспламенению нефтепродукта.

В дальнейшем эти составы получили общее название «пленкообразующие пены» с обозначением «АFFF» или «А3F», что является производным от *Aqua Film Forming foam* — *водные пленкообразующие пены*.

Секрет этого эффекта — растекания более плотной жидкости по поверхности углеводородов — заключался в необычайно низком поверхностном натяжении этих растворов, что обеспечивалось использованием особого класса химических соединений — фторированных ПАВ [1–3].

Огневые испытания состава «Aer-O-Foam XL fluoroprotein» компании *National Foam* были проведены в 1968 году во Франции, где была проверена эффективность нового способа тушения пожара в резервуаре с нефтью — подачей низкократной пены в основание резервуара, непосредственно в горючую жидкость. Положительные результаты испытаний показали перспективность разработки пленкообразующих пенообразователей, пена из которых практически осталась чистой, несмотря на длительное время прохождения через толщу нефти в резервуаре.

Появление фторсодержащих пенообразующих концентратов, «пленкообразующей пены», внесло решительное изменение в практику тушения пожаров нефтепродуктов. В связи с этим произошло изменение оборудования, используемого для противопожарной защиты резервуарных парков, средств тушения аварийных проливов, защиты нефтяных терминалов морских портов и т. д.

С внедрением этого средства на первый план вновь вышло использование пены низкой кратности и разработка комплекса оборудования для ее эффективного применения. Появилась возможность подачи пены в виде компактных струй на большие расстояния; разработан «подслойный способ», позволяющий предотвратить выброс горячей нефти из резервуара путем подачи пены в его основание. Несмотря на высокую стоимость этих пенообразователей, они приняты на вооружение пожарной охраны США,

ФРГ, Италии и Японии [4, 5]. Начиная с 1996 года пенообразователи типа AFFF стали применяться в СССР, а затем в России.

Поворотным этапом в использовании этого типа пенообразователей в России стали крупномасштабные огневые испытания в резервуаре объемом 5 тыс. м³. Эксперименты были проведены «подслонным» способом на пожарном полигоне в г. Альметьевске в 1994 году. Здесь эффективность пенообразователей типа AFFF превзошла все ожидания, когда время тушения пожара в резервуаре, содержащем 4 тыс. т сырой нефти, составило не более 3 мин. В последующие годы было организовано отечественное производство пленкообразующих пенообразователей типа AFFF — «Подслонного», «Мультипены» в г. Новороссийске.

Пена средней кратности традиционно используется на стандартном оборудовании пожарной охраны, поскольку пожарные автомобили оснащены генераторами пены средней кратности типа ГПСС или ГПС-600 и ГПСС-2000.

Пена высокой кратности в основном применяется на кораблях для противопожарной защиты машинных отделений, поскольку до сих пор там используется громоздкое оборудование и установки, требующие принудительной подачи воздушного потока на сетки пеногенератора. Нагнетание воздуха осуществляется применением электро- или гидровентиляторов, что требует обеспечения установки электроэнергией и дополнительной системой функционирования гидравлической системы. По этой причине пена высокой кратности, несмотря на экономичность, применялась ограниченно.

Ситуация изменилась, когда исследователями было показано, что пену высокой кратности можно получать на тех же генераторах типа ГПСС, если вместо пакета сеток использовать тонкие перфорированные металлические листы (Pat. Швеция № 501 805). Гидравлическое сопротивление таких генераторов резко снизилось благодаря возросшей суммарной площади свободного сечения, через которое выходит воздух, образуя пену. Для образования пены высокой кратности оказалось достаточно воздуха, который эжектируется распыленной струей волного раствора пенообразователя, который под давлением подается в пеногенератор.

Благодаря новой технологии получения пены высокой кратности вновь нашла широкое применение для тушения пожара в закрытых помещениях. Генераторы пены новой конструкции не требуют применения вентиляторов для подачи свежего воздуха, поэтому могут устанавливаться внутри закрытых задымленных помещений.

Параллельно создавались новые рецептуры «пленкообразующей» пены с использованием биологически мягких соединений — фторированных поверхностно-активных веществ и разрабатывалась конструкция устройств для получения и транспортировки низкократной пены.

Проблема борьбы с пожарами в развитых индустриальных странах становится все более актуальной. Ежегодные материальные потери и число

жертв от пожара и взрывов неуклонно растут и достигают столь значительных размеров, что борьба с ними приобретает важнейшее государственное значение. Достаточно, например, отметить, что только в США ежегодные убытки от пожаров и взрывов достигают 5 млрд. долларов [6].

Противопожарная защита нефтяной и нефтехимической промышленности, объектов транспорта нефти, хранилищ и перевалочных баз во многом обеспечивается за счет применения в качестве средства тушения пожаров пены различной кратности, эффективность которой определяется составом пенообразующей композиции.

Увеличение в России масштабов производства нефти и нефтепродуктов, а также расширение их производства в районах с суровыми климатическими условиями поставило задачу создания эффективных пенообразователей, обладающих высокой огнетушащей способностью при тушении пламени углеводородов и спиртов. В связи с этим возникла необходимость написания книги, в которой приведены результаты многолетних исследований пенообразователей и пен, различных по своей химической природе и структуре.

Авторы глубоко признательны профессорам, докторам технических наук А.П. Петрову и А.П. Сучкову, которые ознакомились с рукописью и сделали ряд полезных замечаний, позволивших улучшить качество книги.

Мы также благодарим сотрудников лаборатории ВНИИПО, которые участвовали в многочисленных экспериментах по изучению коллоидно-химических и огнетушащих свойств пены, а также адъюнктов и преподавателей кафедры общей и специальной химии Академии ГПС МЧС России за участие в лабораторных исследованиях и полигонных огневых испытаниях.

Авторы не снимают с себя ответственности за некоторые неточности, допущенные в книге и ускользнувшие от внимания при редактировании. Они будут чрезвычайно благодарны читателям за все замечания и предложения.

1. ПЕНООБРАЗОВАТЕЛИ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ

Специфика пен, используемых для тушения пожаров, заключается в первую очередь в способе их получения — образовании пены на сетках или тонких перфорированных листах. Формирование пенной структуры этим способом происходит за доли секунды, и здесь определяющими являются свойства смачивающих пленок на металлической поверхности и свободных пленок в процессе их быстрой деформации и контактного взаимодействия.

Важнейшим показателем, характерным для процесса образования противопожарной пены, является наличие предельного давления, под которым водный раствор подается в генератор пены. При достижении предельного давления раствора (как правило, это 5–6 атм) происходит «срыв» процесса пенообразования и вместо пены из генератора отдельно выходят распыленный раствор и воздух. Существует критическая скорость формирования пены, превышение которой вызывает сбой процесса. Водный раствор пенообразователя должен содержать вещества, которые обеспечивают стабильность процесса пенообразования и устойчивость пены в процессе тушения пламени.

Второй характерной особенностью противопожарной пены является ее контактная устойчивость на поверхности горючих жидкостей и химических соединений, определяющая эффективность процесса тушения и способность предотвращения повторного возгорания жидкости. Сочетание специфического способа образования пены с возможностью подбора состава пенообразующей композиции позволяет ставить вопрос о направленном регулировании физико-химических свойств пены как путем изменения режима образования пены, так и варьированием рецептуры пенообразователя.

Связующим звеном при анализе процесса образования пены на сетках, механизма стабилизации и контактного разрушения пены являются электроповерхностные свойства границы раздела «углеводород — раствор ПАВ — воздух». Для пены и системы «пена — жидкость» их значение оказалось важным практически на всех этапах существования:

- при образовании пены на сетках — в дополнительной стабилизации смачивающих и деформируемых пленок за счет возбуждения электроосмотического противотока и электростатической компоненты расклинивающего давления;

- при обезвоживании пены — в снижении скорости утончения пенной пленки и в снижении темпов нарастания капиллярного давления пенных каналов при движении пены в вертикальных трубопроводах;
- при движении и деформации пены — в снижении величины динамической компоненты капиллярного давления каналов Плато-Гиббса;
- при контактном разрушении — в обеспечении изоэлектрического состояния частиц полимера в процессе формирования разделительной пленки на границе пены с органическим растворителем; в снижении электрокинетического потенциала границы «раствор — воздух» при образовании смешанного раствора в пенных каналах при контакте пены с растворителем;
- в электрическом поле — в возбуждении электроосмотического переноса жидкости и экранировании ионами двойного электрического слоя границы «раствор — воздух» внешнего высокочастотного электрического поля.

Основная трудность при изучении пены заключается в невозможности создания ее эталонного образца, поэтому важной стороной работы является создание устройств и методов измерения физико-химических параметров пены и обеспечения контролируемых и воспроизводимых условий ее получения.

Комплекс экспериментальных исследований и теоретических обобщений процесса образования пены, принципы регулирования свойств пены с различными газами-наполнителями, обеспечение контактной устойчивости пены к полярным жидкостям и способы ее «модифицирования» в сочетании с методологией определения электроповерхностных свойств пены и пленок проверены при создании новых пенообразователей и способов тушения нефти и нефтепродуктов.

Огнетушащая эффективность пены определяется комплексом физико-химических параметров. Причем в зависимости от назначения важнейшими свойствами пены могут быть такие, как изолирующая способность, термическая устойчивость, вязкость, предельное сдвиговое напряжение, кратность, самопроизвольное растекание, пленкообразующее действие и т. д. Обеспечение этих свойств осуществляется путем выбора состава пенообразующего раствора и способа получения пены.

Термин «пенообразователь» относится к концентрированному водному раствору, на основе которого получают рабочий раствор пенообразователя, а не к устройству, с помощью которого получают пену. Такие устройства называют генераторами пены или пеногенераторами. Существуют пеногенераторы различных типов, например эжекционного типа, с принудительной подачей воздуха, барботажные и т. д.

По мере развития промышленности возникали новые требования к качеству пены, что вело к синхронному совершенствованию состава пенообразователя и созданию новых конструкций пеногенераторов.

В настоящее время трудно определить авторство на конкретные виды генераторов пены, поскольку приблизительно одинаковые конструкции производятся различными компаниями в Европе и в Америке. При анализе литературы, включая материалы рекламного характера, авторы книги указывали авторство изделия, если находили его в патентном описании компании.

Составы пенообразователей, как правило, не раскрываются фирмами-производителями, поэтому бывает трудно отнести их к определенному классу. В связи с этим авторы книги не могут нести ответственность за информацию, предоставляемую компаниями-производителями.

Свойство, качество и эффективность пенообразователей тесно связаны с названием фирм, которые организовали их производство. С течением времени различные фирмы — производители пенообразователей, появившиеся на рынке пожарной техники, распались или меняли название.

К началу 2000 года ряд известных в области противопожарной техники компаний объединились в рамках нескольких концернов, таких как «Тайко», «Кидде», «Вильямс», а такая известная компания, как «ЗМ», покинула рынок пенообразователей для пожаротушения.

При изложении материалов настоящей книги авторы использовали прежние названия компаний, в рамках которых были предложены различные марки пенообразователей или генераторов пены.

Применяемые для пожаротушения пенообразователи, называемые еще пенными концентратами, представляют собой концентрированные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Для получения пенообразующего раствора исходный пенный концентрат — пенообразователь разбавляют на 94–99 % водой так, чтобы содержание пенообразователя в рабочем растворе составляло не более 6 % об.

Концентрация рабочего раствора зависит от типа пенообразователя. Например, пенообразователь ПО-ЗАИ (Ива) применяется в 3 %-ной концентрации, а ПО-1Д — в 6 %-ной. Такое различие связано с природой ПАВ, на основе которых изготовлены эти пенообразователи.

Природа молекул ПАВ определяет возможность образования пены высокой кратности, необходимой для тушения пожаров в трюмах кораблей и складских помещениях.

Пенообразователи (пенные концентраты) представляют собой многокомпонентные водные растворы, в состав которых входят один или несколько видов поверхностно-активных веществ; добавки, обеспечивающие термическую и гидростатическую устойчивость пены, низкую температуру замерзания пенного концентрата; ингибиторы коррозии и вещества, обеспечивающие совместимость перечисленных выше компонентов.

Химическое строение и состав молекул ПАВ определяют характер взаимодействия пены с горючей жидкостью, что в итоге отразится на «загрязнении» (сорбции) пены горючим, на самопроизвольном растекании пены и водного раствора по углеводородам и на обеспечении контактной устойчивости пены на полярных жидкостях, таких как низкомолекулярные спирты.

Для получения пены средней кратности на генераторах эжекционного типа используются пенообразователи на углеводородной поверхностно-активной основе. Эти вещества обеспечивают высокую пенообразующую способность водного раствора, но пены на их основе обладают низкой термической устойчивостью и смешиваются с нефтью и нефтепродуктами при погружении в топливо. Пены низкой кратности на основе углеводородных ПАВ практически не применяются для тушения пожаров углеводородов, поскольку они хорошо смешиваются с нефтепродуктами и утрачивают изолирующие свойства.

Низкократные пены, полученные на основе пенообразователей с фторированными ПАВ, обладают особыми свойствами, которые обусловлены сверхнизким поверхностным натяжением рабочих растворов этих веществ. Этот эффект позволяет предотвратить смещение пены с горючим и обеспечить образование и самопроизвольное растекание водного раствора из пены по поверхности нефтепродукта в виде тонкой водной пленки.

По природе поверхностно-активной основы пенообразователи делятся на протеиновые (фторпротеиновые) и синтетические (фторсинтетические).

Отечественный ГОСТ разделяет пенообразователи на составы общего и специального назначения, причем «общего» означает широкую доступность пенообразователя по стоимости. Пенообразователи специального назначения используются для тушения полярных горючих жидкостей, таких как ацетон или этиловый спирт.

Фторсодержащие пенообразователи также относятся к группе специальных и разрабатывались, в первую очередь, как пленкообразующие и для тушения пожаров низкомолекулярных спиртов.

Производившиеся в период 70–90-х годов прошлого столетия отечественные пенообразователи, такие как ПО-1, ПО-1Д и ПО-6К, относились к категории биологически жестких, поэтому их производство прекращено. Биологически мягкие углеводородные пенообразователи типа ПО-3А (ПО-3АИ), ПО-3НП, «Сампо», ТЭАС (ПО-6ТС) и их аналоги выпускаются в небольших количествах. Как показала практика, они недостаточно эффективны при тушении пожаров нефтепродуктов в резервуарах.

Наиболее эффективными в этом плане являются пенообразователи на основе фторсинтетических ПАВ, пена на основе которых способна формировать водные пленки, самопроизвольно растекающиеся по нефти и нефтепродуктам. Эти пенообразователи получили общее название — водные

пленкообразующие. К этой группе пенообразователей относятся отечественные составы «Подслоный» и «Мультипена» (г. Новороссийск).

К фторсодержащим пенообразователям, которые используются в системе подслоного тушения пожаров, предъявляются дополнительные требования:

Поверхностное натяжение рабочего раствора пенообразователя при 20 °С, мН/м, не выше	17,3
Межфазное поверхностное натяжение на границе с гептаном при 20 °С, мН/м, не менее	2,5
Сумма поверхностного и межфазного натяжений при 20 °С, мН/м, не более	19,8

Пенообразующая способность таких пенообразователей не должна зависеть от жесткости воды, использованной для приготовления рабочего раствора.

1.1. Поверхностно-активные вещества — основа пенообразователей для тушения пожаров

Пены получают из водных растворов поверхностно-активных веществ. Основное отличительное свойство этих веществ заключается в их способности самопроизвольно концентрироваться, адсорбироваться на границе раздела фаз «вода — воздух» и «вода — углеводороды».

Характерной особенностью ПАВ-пенообразователей является их способность к образованию мицелл, в которых ПАВ аккумулируются, если их концентрация превысила критическое значение, называемое критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). При появлении свободной поверхности, например при пенообразовании, молекулы ПАВ из мицелл поступают на поверхность пенных пленок. Вновь образованная поверхность пленок будет стабильной до тех пор, пока запас молекул в мицеллах не исчерпается.

ПАВ — это, как правило, вещества, синтезированные на белковой или синтетической основе, например на базе углеводородов или фторуглеродов, путем присоединения к ним гидрофильной группы, повышающей их растворимость в воде.

ПАВ снижают поверхностное натяжение воды на границе с воздухом и этим обеспечивают эластичность водных пленок в течение всего времени существования. Снижение поверхностного натяжения воды молекулами ПАВ достигается за счет их самопроизвольного концентрирования на поверхности. Причем молекулы ПАВ ориентируются углеводородными гидрофобными концами к воздуху, а полярным гидрофильным — к воде. Поэтому, если подойти сверху, поверхность водного раствора ПАВ представляется как углеводородная, а поверхностное натяжение углеводородов намного ниже, чем воды. В результате адсорбции поверхностное натяжение

воды оказывается заметно пониженным при растворении в ней даже очень небольшого количества ПАВ.

Склонность молекул ПАВ к адсорбции объясняется их дифильным строением, т. е. в одной молекуле имеются две части, которые резко различаются по растворимости в воде: гидрофобная часть — это углеводородная цепочка и гидрофильная часть, представляющая собой солевой остаток кислоты. Такое химическое строение характерно для веществ, относящихся к группе анионных ПАВ. Другие виды ПАВ также содержат гидрофильную и гидрофобную части, но их химическое строение иное.

При растворении в воде молекулы ПАВ вытесняются из раствора на поверхность из-за плохой совместимости гидрофобной части молекул с водой. По мере увеличения концентрации и достижения некоторой предельной величины молекулы ПАВ образуют ассоциаты, называемые мицеллами, в которых гидрофильные части молекул обращены наружу, а гидрофобные — внутрь. Мицеллярные растворы являются термодинамически устойчивыми коллоидными системами. Концентрация ПАВ, при которой начинается образование мицелл, называется критической концентрацией мицеллообразования.

В зависимости от знака заряда, который приобретает поверхность при адсорбции молекул, все поверхностно-активные вещества разделяются на четыре группы:

- *анионные*, придающие поверхности отрицательный заряд;
- *катионные*, заряжающие поверхность положительно;
- *неионогенные*, практически не влияющие на заряд поверхности;
- *амфолитные*, заряжающие поверхность в зависимости от кислотности среды (рН) положительно — в кислой среде или отрицательно — в щелочной.

Такое поведение ПАВ зависит от характера диссоциации молекул. Так, анионные ПАВ диссоциируют с образованием поверхностно-активного аниона, а катионные образуют поверхностно-активный катион.

Примеры:

анионное ПАВ — натриевая соль карбоновой кислоты;

катионное ПАВ — четвертичная аммонийная соль;

амфолитное ПАВ — карбоксибетаин;

неионогенное ПАВ — оксиэтилированный бутилфенол.

Величина адсорбции молекул ПАВ на границе «раствор — воздух» определяется на основании анализа зависимости поверхностного натяжения водного раствора от концентрации ПАВ.

Предполагается, что стабильной является пенная пленка, поверхность которой покрыта плотным монослоем молекул ПАВ, поэтому максимальная поверхность, которую может стабилизировать пенообразователь, опре-

деляется концентрацией ПАВ, величиной ККМ и величиной адсорбции молекул в плотном монослое на границе раздела фаз.

1.2. Классификация пенообразователей и пен

Пенообразователи и пены различаются по назначению, по структуре, по химической природе поверхностно-активного вещества и по способу образования:

по природе основного поверхностно-активного вещества:

- протеиновые (белковые);
- синтетические углеводородные;
- фторсодержащие.

по способу образования:

- химические (конденсационные);
- воздушно-механические;
- барботажные;
- струйные.

по назначению:

- общего назначения;
- целевого назначения;
- пленкообразующие.

Пены классифицируются следующим образом:

по структуре:

- высокодисперсные;
- грубодисперсные;

по кратности:

- низкократные, пеноэмульсии;
- средней кратности;
- высокократные.

1.3. Влияние состава пенообразователя на свойства пены

Пенообразователи целевого назначения отличаются определенной направленностью состава, например образующие очень устойчивую пену, длительно не разрушающуюся на открытом воздухе. Такие пены хорошо сохраняются на поверхности потушенного бензина и нефти, препятствуя повторному воспламенению горючего. Такие пенообразователи являются многокомпонентными растворами, например пенообразователь «Сампо», в состав которого входят алкилсульфаты, высшие жирные спирты, карбамид, бутанол и бутилацетат.

Для тушения спиртов и водорастворимых органических соединений используют пенообразователи, в состав которых входят природные или синтетические полимеры, которые коагулируют при смешении водного раствора с растворителем. В результате коагуляции на поверхности органического растворителя образуется толстая полимерная пленка, которая механически защищает пену от контакта с растворителем. Широко использовалось природное высокомолекулярное соединение — альгинат натрия, который добывают из морских водорослей — ламинарий. При контакте пены со спиртом полимер коагулирует, образуя толстую полимерную пленку на поверхности спирта, которая предотвращает непосредственный контакт пены со спиртом.

К пенообразователям целевого назначения также относятся морозостойчивые пенообразователи, которые содержат от 15 до 35 % полиэтиленгликолей. Универсальные и многоцелевые отечественные пенообразователи «Форэтол» и «Универсальный» пригодны для тушения любых горючих жидкостей, но особенно высока их эффективность при тушении метанола и этилового спирта. Причем тушение происходит без существенного разбавления их водой.

Пленкообразующие пенообразователи, например «Подслойный» (г. Новороссийск), способны самопроизвольно формировать на поверхности углеводородов водную пленку, которая предотвращает поступление паров воды в зону горения. Этот эффект достигается за счет резкого понижения поверхностного натяжения водного раствора до величины порядка 15...18 мН/м.

Пена — это структурированная дисперсная система, состоящая из деформированных пузырьков воздуха и жидкости, содержащейся в пленках и каналах.

Отношение объема пены V_1 к объему жидкости в пене V_0 называется кратностью K :

$$K = V_1 / V_0. \quad (1.1)$$

Пена является неустойчивой дисперсной системой. С момента образования в пене начинается процесс диффузионного переноса воздуха из маленьких пузырьков в большие, в результате число пузырьков со временем уменьшается, а их средний размер увеличивается.

Водный раствор постепенно выделяется из пены через систему каналов. Этот процесс традиционно называют синерезисом по аналогии с термином, принятым для обозначения потери воды в студнях.

1.4. Устойчивость пены

Общей характеристикой устойчивости пены является ее способность сохранять параметры исходной структуры. Различают следующие показатели, характеризующие устойчивость пены.

Устойчивость объема пены. Характеризуется временем разрушения 25 % от исходного объема.

Устойчивость к обезвоживанию (к синерезису). Характеризуется временем выделения из пены 50 % жидкости.

Структурная устойчивость. Характеризуется временем изменения среднего диаметра пузырьков на 25 % от исходной величины.

Контактная устойчивость на поверхности полярных горючих жидкостей. Характеризуется временем полного разрушения пены.

Термическая устойчивость. Характеризуется временем разрушения всего объема пены под действием теплового потока от факела пламени.

Устойчивость изолирующего действия. Характеризуется временем, в течение которого слой пены препятствует воспламенению жидкости открытым источником пламени.

Причиной контактного теплового разрушения пены является десорбция молекул поверхностно-активного вещества — пенообразователя, потеря поверхностной активности молекул при высокой температуре раствора в пленках пены.

При контакте пены с органическими водорастворимыми горючими жидкостями (ГЖ) в каналах пены образуется смешанный раствор, в котором молекулы пенообразователя хорошо растворимы. В таком растворителе не образуются мицеллы, поскольку растворы являются истинными, молекулярными, т. е. молекулы не адсорбируются на границе «раствор — воздух».

Аналогичная ситуация возникает и при нагревании раствора пенообразователя. По мере увеличения температуры повышается молекулярная (истинная) растворимость молекул ПАВ, и они перестают концентрироваться на поверхности.

Снижение поверхностной активности молекул ПАВ происходит по мере увеличения в водно-органической смеси концентрации горючего компонента или повышения температуры водного раствора.

Кратность пены

В зависимости от величины кратности пены разделяют на четыре группы:

- пеноэмульсии, $K < 3$;
- низкократные пены, $3 < K < 20$;
- пены средней кратности, $20 < K < 200$;
- пены высокой кратности, $K > 200$.

В практике тушения пожаров используются все четыре вида пены, которые получают различными способами и с помощью разных устройств:

- пеноэмульсии — соударением свободных струй раствора (рис. 1.1), для тушения пожаров нефти в амбарах;



Рис. 1.1. Иллюстрация процесса получения пеноэмульсий для тушения пожаров нефти в амбрах

- низкократные пены — в пеногенераторах, в которых эжектируемый воздух перемешивается с раствором пенообразователя (рис. 1.2);
- пена средней кратности — на металлических сетках эжекционных пеногенераторов (рис. 1.3);
- пена высокой кратности — в генераторах с перфорированной поверхностью тонких металлических листов или на специальном оборудовании, в результате принудительного наддува воздуха в пеногенератор от вентилятора.

Иллюстрация процесса получения пены представлена на рис. 1.1–1.4.

Устойчивость пены к обезвоживанию во многом определяет ее изолирующее действие, которое выражается в снижении скорости поступления паров горючего в зону горения. Чем больше пена теряет жидкости, тем тоньше становятся пленки пены и тем меньше они препятствуют испарению горючего. Скорость синерезиса определяется эффективным диаметром пенных каналов, высотой слоя пены и подвижностью поверхности



Рис. 1.2. Применение пены низкой кратности для тушения аварийного пролива нефти

пенных каналов, высотой слоя пены и подвижностью поверхности пенных каналов. Если стенки каналов жесткие, то течение жидкости будет определяться вязкостью раствора, а при подвижных стенках будет происходить совместное движение раствора и поверхности канала, что заметно снижает устойчивость пены.

Подвижность стенок каналов определяется природой поверхностно-активных веществ, содержащихся в пенообразователе.

Предельное напряжение сдвига (прочность) адсорбционного слоя молекул вторичных алкилсульфатов натрия очень низко, поэтому в процессе обезвоживания пены поверхность каналов движется вместе с раствором. При добавлении к этому пенообразователю жирных спиртов, например тетрадецилового спирта, образуется композиция, которая обеспечивает вы-



Рис. 1.3. Получение пены средней кратности на пеногенераторах типа ГПС

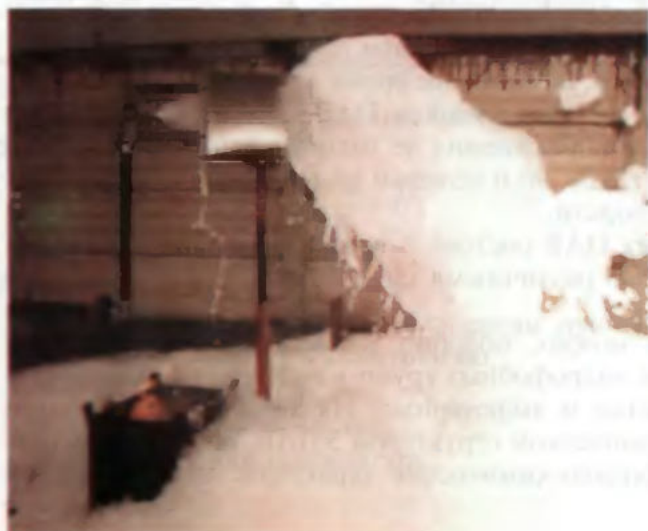


Рис. 1.4. Получение пены высокой кратности на пеногенераторах с перфорированными металлическими листами

сокую прочность адсорбционного слоя и придает неподвижность поверхности каналов, что резко снижает скорость течения жидкости и замедляет процесс синерезиса пены.

Пенообразователь, содержащий вторичные алкилсульфаты натрия и добавки высших жирных спиртов, называется «Сампо». В нем, наряду с указанными поверхностно-активными компонентами, содержатся вещества, предотвращающие расслоение системы при низких температурах и повышающие термическую устойчивость пены.

Пенообразователи представляют собой концентрированные водные растворы поверхностно-активных веществ, содержание которых обычно составляет 25 % масс.

Рабочие растворы, из которых непосредственно образуется пена в генераторах, содержат 3...6 % об. пенообразователя, т. е. 1...2 % масс. поверхностно-активного вещества.

Минимальное содержание молекул ПАВ в пенообразующем рабочем растворе определяется необходимостью обеспечить на вновь сформированной поверхности пенных пленок плотный монослой адсорбированных молекул пенообразователя. Поскольку его образование происходит при достижении в растворе ККМ C_k (когда в объеме раствора начинают образовываться ассоциаты, называемые мицеллами), общее содержание ПАВ в растворе должно складываться из количества вещества, равного C_k , и массы ПАВ, адсорбированной суммарной поверхностью пенных пузырьков.

1.5. Краткие сведения о специфике фторсодержащих соединений и фторированных ПАВ

Известно, что фторсодержащие поверхностно-активные вещества (ФПАВ), имеющие в качестве гидрофобных групп фторуглеродные цепи, обладают необычайно низким поверхностным натяжением по сравнению с углеводородными и силиконовыми ПАВ. В последнее время в промышленности стали использовать целый ряд фторсодержащих ПАВ, при этом характерно быстрое расширение сферы их применения не только в качестве заменителей углеводородных ПАВ (УПАВ), но и целевым назначением с учетом присущих им специфических свойств.

Синтез фторсодержащих ПАВ состоит в введении различных гидрофильных групп в полученные различными способами перфторалкильные соединения.

Фторсодержащие ПАВ можно, подобно углеводородным, разделить в зависимости от структуры гидрофобных групп на четыре класса: анионные, катионные, неионогенные и амфотерные. Их химическая структура практически совпадает с химической структурой УПАВ, обладающих гидрофобными группами, а физико-химические характеристики в большой

степени зависят от развитости фторуглеродных цепей гидрофобных групп (табл. 1.1 и 1.2).

Фторуглерод отличается высокой термической и химической стабильностью. Диаметр атомов фтора превышает диаметр атомов водорода, поэтому атомы фтора полностью блокируют атомы углерода.

Таблица 1.1

Различие между фторсодержащими и углеводородными ПАВ

Параметр	Поверхностно-активное вещество	
	фторсодержащее	углеводородное
Минимальное поверхностное натяжение, мН/м	15	27
Минимальное межфазное натяжение, мН/м	11,5	1...2
Энергия поверхностной адсорбции, кДж/моль	5,4...6,2	3,8...4,9

Таблица 1.2

Зависимость параметров связи (С—Х) от вида атома галогена

Параметр	Водород	Фтор	Хлор
Электроотрицательность	2,1	4,0	3,0
Радиус Ван-дер-Ваальса	1,2	1,35	1,8
Длина связи (С—Х) · 10 ¹⁰ м	1,11	1,39	1,78
Энергия связи, кДж/моль	410,62	452,52	339,39

Зависимость ККМ от длины цепи может быть представлена уравнением

$$\lg(\text{ККМ}) = -\frac{1}{1 + K_q} \frac{m \omega}{kT} + K, \quad (1.2)$$

где m — длина цепи;

ω — увеличение свободной энергии при переходе от мицеллярного к мономолекулярному состоянию;

K и K_q — константы;

k — константа Больцмана;

T — абсолютная температура.

У традиционных углеводородных ПАВ величина ω , приходящаяся на одну группу $-\text{CH}_2-$, составляет: $\omega \approx 1,08 \text{ кТ}$. Для фторированных ПАВ эта величина, приходящаяся на одну группу $-\text{CF}_2-$, $\omega_f = 1,6 \text{ кТ}$.

Специфика фторуглерода

Благодаря большой энергии связи между углеродом и фтором фторуглерод имеет высокую термостойкость и большую устойчивость к химическим реактивам; низкую токсичность.

Благодаря небольшой величине межмолекулярных сил он обеспечивает: необычайно низкое поверхностное натяжение; водоотталкивающую, маслоотталкивающую способность; отсутствие адгезионной способности.

Таблица 1.3

Величины критической концентрации мицеллообразования углеводородных и фторуглеродных ПАВ

ФПАВ	ККМ, моль/л	УПАВ	ККМ, моль/л
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Na}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{K}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{K}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONa}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOK}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK}$	$2,55 \cdot 10^{-2}$

Смешивание фторсодержащего анионного ПАВ и катионного не только не вызывает образования осадка, но даже приводит к уменьшению значения поверхностного натяжения водных растворов смеси по сравнению с соответствующими значениями отдельно взятых компонентов.

2. СВОЙСТВА ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДЛЯ ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ

Современное качество пенообразователей для тушения пожаров формировалось в течение прошлого столетия, начиная с первых опытов с химической пеной, предпринятых химиком Лораном в г. Санкт-Петербурге в 1902 году. Начиная с природных стабилизаторов пены — мыльного корня и экстракта лакричного корня, добываемых в России по берегам рек Сыр-Дарьи и Урала, и завершая продуктами высоких технологий синтеза перфторированных синтетических поверхностно-активных веществ, продолжается процесс совершенствования пенообразователей для тушения пожаров.

В этом разделе на основе анализа патентной и научной литературы дается описание основных композиций пенообразователей, которые содержат в себе много компонентов. Возможно, что некоторых из перечисленных пенообразователей и создавших их компаний больше не существуют или они изменили свое название, тем не менее при описании пенообразователей они даются в исходной транскрипции.

Современное состояние рынка пенообразователей дается в отдельной главе.

Пенообразующие композиции, предназначенные для тушения пожаров, принято подразделять по их назначению и химическому составу основного поверхностно-активного вещества.

2.1. Состав пенообразователей и свойства пены

Основными компонентами пенообразователей — стабилизаторами пены являются поверхностно-активные вещества. Необходимость введения в составы, кроме основного компонента, обеспечивающего пенообразование, других добавок мотивируется рядом специфических требований, предъявляемых к пенообразователям для тушения пожаров: повышенной устойчивостью пены; пониженной коррозионной активностью; низкой температурой застывания; стойкостью к замерзанию и оттаиванию; сохранемостью и т. д.

Отечественные пенообразователи, предназначенные для тушения пожаров, согласно [7] в зависимости от применения делятся на две группы:

- *общего назначения* — для получения пены и растворов смачивателей при тушении пожаров нефти, нефтепродуктов и твердых горючих материалов;

- *целевого назначения* — для тушения пожаров отдельных видов горючих жидкостей или в особых условиях (с морской водой, при низких температурах и т. д.).

Стандартом ИСО [36] предусмотрены следующие группы пенообразователей по назначению в зависимости от природы горючего, свойств пены и способов ее применения:

- пенообразователи для тушения углеводородов подачей сверху пены низкой кратности (до 20);
- пенообразователи для тушения углеводородов подачей пены низкой кратности под слой горючего;
- пенообразователи для тушения пожаров пеной средней кратности (20...200);
- пенообразователи для объемного тушения пожаров пеной высокой кратности (более 200);
- пенообразователи для тушения пожаров полярных и водорастворимых горючих жидкостей.

Сообщается о пенообразователях для тушения пожаров и предотвращения испарения ядовитых, взрывоопасных и агрессивных химических продуктов, таких как аммиак, гидразин, щелочи, кислоты (пенообразователи Hazmat NF № 1 и № 2, Biotec, National Hazmat) [9–10], о номенклатуре пенообразователей швейцарского филиала фирмы «ЗМС» для тушения пожаров топлив, растворителей и спиртов [11].

Часто назначение пенообразователей определяется исходя из характеристик пожара.

Фирма *Dr. Richard Stamer* (ФРГ) сообщает о пенообразователе Foamousse, предназначенном для тушения пожаров нефтепродуктов на больших площадях (розливы) [12]. В работах [13, 14] сообщается о пенообразователях для тушения розливов, пожаров при авиакатастрофах, пожаров в резервуарах, для применения в спринклерных системах, для объемного тушения.

Наиболее общим признаком классификации пенообразователей является их состав и, в частности, химическая природа основы пенообразователя.

Исходя из химической природы ПАВ — стабилизаторов пены пенообразователи принято подразделять на следующие типы [15–16]:

- *протеиновые*, в которых стабилизатором пены является продукт гидролиза природного белка;
- *фторпротеиновые*, которые готовятся на основе протеиновых добавлений к ним фторсодержащих ПАВ;
- *синтетические* — на основе смесей углеводородных ПАВ;
- *фторсинтетические* — на основе ФПАВ, не содержащие белковых соединений.

Все приведенные выше системы классификации являются в значительной мере условными, так как вычленение какого-либо одного свойства из системы («концентрат» — раствор пенообразователя — пена — горючее — тушение) не дает исчерпывающей информации о пенообразователе. Поэтому при характеристике пенообразователей часто пользуются признаками различных систем классификации. Например, фторсинтетические пенообразователи нередко дополнительно характеризуют их свойствами, и в частности способностью образовывать на поверхности нефтепродуктов водную пленку (Light Water, AFFF, A3F). Химическую природу фторпротеиновых пенообразователей также иногда дополняют припиской A3F [17, 18].

Фторсинтетические пенообразователи A3F с добавкой водорастворимого полимера, пена из которых способна тушить не только пламя углеводородов, но и полярных растворителей, называют универсальными или A3F/ATC (пленкообразующие с концентратом спиртового типа) [19–23]. Изготовители и разработчики, представляя номенклатуру пенообразователей, как правило, приводят характеристики, учитывающие химическую природу основы состава, область его применения или описывают некоторые свойства, которые определяют область применения. Так, фирма *Hoechst* (ФРГ), представляя свои пенообразователи [24], за основу берет химический состав, но приводит также области применения каждого пенообразователя в зависимости от характеристики пожара. Фирма предлагает потребителям 14 пенообразователей, которые делит на пять групп: протеиновые, фторпротеиновые, синтетические, пленкообразующие и универсального действия. Протеиновые пенообразователи представлены пятью марками и общим названием «Tutogen» и различаются некоторыми свойствами (температурой застывания, гидростатической устойчивостью пены, термостойкостью, пенообразующей способностью, возможностью использования для растворов морской воды). Фторпротеиновый пенообразователь выпускается под названием «Tutogen FP» в двух модификациях, которые различаются рабочей концентрацией раствора (3 и 6 %).

Синтетические пенообразователи с общим названием «Exrugol F» имеют четыре различных модификации, которые различаются температурами применения (застывания) — минус 5, минус 15 и минус 30 °С и концентрацией рабочего раствора — 1; 2 и 3 %.

Пленкообразующий пенообразователь «Exrugol CF» также представлен двумя модификациями, различающимися рабочими концентрациями (3 и 6 %). Относительно фтор- и полимерсодержащего пенообразователя «Exrugol FA» указано, что он предназначен для тушения полярных растворителей, углеводородов и их смесей, а в виде пены средней кратности — газового конденсата.

Пожары подразделяют на 14 разновидностей в соответствии с отраслью хозяйства, видом горящего материала, типом применяемого оборудования. Так, для тушения пожаров в резервуарах с углеводородами, оборудованных

стационарными установками пожаротушения, рекомендуется обычный протеиновый пенообразователь «Tutogen U» в виде пены низкой кратности. Если резервуары оборудованы полустационарными установками, рекомендуется пена средней кратности из синтетического пенообразователя «Exrugol F». Если резервуары не оборудованы установками пожаротушения, рекомендуется пена низкой кратности из фторпротеинового пенообразователя «Tutogen FP», подаваемая с помощью передвижных стволов с большой дистанции. К остальным типам фирма относит пожары: резервуаров с химическими продуктами на предприятиях, полярных растворителей (таких, как эфиры, кетоны, спирты), а также пожары на кораблях и в зоне порта, резервуарных парков в портах, в зданиях и сооружениях, кабельных тоннелях, на складах химикатов, автоцистерн с горючим на дорогах, в хранилищах сельскохозяйственных продуктов, на станциях техобслуживания, крупных розливах горючего при авиакатастрофах, в ангарах. Предусмотрены также случаи использования пены для профилактического покрытия взлетно-посадочных полос в аэропортах.

Номенклатура пенообразователей фирмы *Total Walther* представлена девятью составами с общей торговой маркой «Komet Extract» [25, 26]. Из них три состава — протеиновые: К.Е. — для защиты резервуаров; К.Е.L.V. — для покрытия пеной посадочных полос; К.Е.А. — для тушения пожаров спиртов. Фторпротеиновые пенообразователи предназначены: К.Е.F. — для тушения углеводородов подачей пены под слой горючего; К.Е.АF — для тушения спиртов. Синтетические пенообразователи К.Е.S и К.Е.S5 представлены как составы многоцелевого применения и различаются температурой застывания. Пенообразователи К.Е.AFFF и К.Е.AX — фторсинтетические. Первый предназначен для тушения пожаров на больших площадях; второй, содержащий полимер, — универсального назначения.

Фирма *National Foam System* (США) предлагает [27] для тушения спиртов полимерсодержащий пенообразователь «Universal C8», смесей углеводородов со спиртами (газоолов) — пенообразователь «National Aer-O-Foam XL-3», химического материала — «National Hazmat», пожаров углеводородов в резервуарах — фторпротеиновый пенообразователь «Aer-O-Water Plus», розливах нефтепродуктов и пожаров при авиакатастрофах — «Universal».

Большое разнообразие типов и марок пенообразователей для тушения пожаров объясняется необходимостью сочетания в конкретном составе нескольких, зачастую взаимоисключающих свойств. Анализ истории возникновения и развития пенного пожаротушения показывает, что решающим фактором, обуславливающим разнообразие составов пенообразователей, является экономический.

В соответствии с [28–30] свойства пенообразователей можно подразделить на физико-химические показатели и функциональные характеристики. Физико-химические показатели, такие как рН среды, рабочая концентрация, плотность, вязкость, наличие осадка, в основном носят информа-

тивный характер либо являются дополнительными к основному функциональному показателю — огнетушащей способности [29].

На протяжении всей истории совершенствования пенообразователей физико-химические свойства изменялись в сторону снижения эксплуатационных затрат — обеспечения большего срока сохраняемости за счет уменьшения коррозионной активности, увеличения стабильности при хранении, снижения температуры замерзания, уменьшения рабочей концентрации и т. д. [30]. Потребительские характеристики пенообразователей, и в частности ограждающая и пенообразующая способность, развивались в сторону универсализации, что требует расширения диапазона свойств. Как уже было сказано выше, свойства пенообразующих композиций обеспечиваются в основном их химическим составом. Усложнение составов влечет за собой удорожание композиций. Именно этим можно объяснить сохранение узкой специализации (например, выпуск и применение, наряду с высокоэффективными универсальными композициями типа «Light Water/ATC», дешевых протеиновых пенообразователей). Многообразие типов пожаров приводит к тому, что находятся условия, в которых более дешевый, но менее эффективный состав экономически более выгоден, чем самый эффективный и дорогой. С другой стороны, существуют условия, в которых использование других эффективных составов необходимо.

Эффективность пены, или огнетушащая способность, часто оценивают временем тушения в стационарных условиях [31, 35–37]. Более полной характеристикой эффективности считается минимальный удельный расход пенообразователя в единицу времени, при котором возможно тушение (водонерастворимых соединений) или критическая интенсивность подачи [32].

Отмечается, однако, что, кроме свойств пенообразователя и характеристик пены, критическая интенсивность зависит от природы ГЖ, температуры ее поверхности, толщины слоя, способа подачи пены и т. д. Тем не менее даже с учетом перечисленных факторов полученные результаты определения огнетушащей способности имеют неоднозначное толкование. Например, в работе [33] сообщается о преимуществе пены средней кратности ($K = 70$) из синтетических пенообразователей перед пеной низкой кратности, получаемой из фторпротеиновых и фторсинтетических пенообразователей, при тушении пожаров нефтепродуктов.

В работе [34] приведены результаты опытов по тушению гексана в резервуарах площадью от 2,3 до 150 м² низкократной пеной из пенообразователей: протеинового, пленкообразующего и спиртового — и высокократной пеной из синтетического пенообразователя. Лучшая эффективность отмечена у высокократной пены, худшая — у пленкообразующего пенообразователя.

Проливы бензина на площади 84 м² тушили высокократной пеной из фторпротеинового пенообразователя и пеной средней и высокой кратности

из синтетического пенообразователя [35]. Наибольшая эффективность отмечается у среднекратной пены. При этом сообщается о том, что для сби-вания пламени в начальный момент более эффективна низкократная пена.

Аналогичными были условия испытаний, описанные в [36]. Указывается, что наибольшую эффективность имела пена высокой кратности, наименьшую — низкократная пена. Отмечается, что у низкократной пены хорошая изолирующая способность и что применение высокократной пены технически затруднено. Относительно протеиновых пенообразователей сообщается, что их не испытывали, так как ранее была доказана их неэффек-тивность.

В работе [37] приведены экспериментально полученные значения критиче-ской интенсивности подачи при тушении нефтепродуктов пены из двух об-разцов протеиновых пенообразователей (0,042 и 0,022 л/(м²·с)) и одного фторпротеинового FP70 (0,015 л/(м²·с)). Делается вывод, что при норма-тивной интенсивности подачи, принятой в разных странах на уровне 0,05...0,1 л/(м²·с), различие во времени тушения различными пенообразо-вателями невелико и в этих условиях допустимо использование протеино-вых составов.

Различные углеводороды (гексан, гептан, додекан, смесь гептана и до-декана, высокосортный бензин, керосин, дизельное топливо и нефть) ту-шили пеной из протеинового, фторпротеинового, синтетического и плен-кообразующего пенообразователей [38]. По результатам испытаний был получен следующий ряд значений предельной вязкости пены, при которой она теряет огнетушащую эффективность: протеиновая пена < синтетиче-кая и фторпротеиновая < пленкообразующая.

При тушении по методике ИКАО авиатоплива низкократной пеной из синтетического пенообразователя общего назначения, синтетического пе-нообразователя с повышенной огнетушащей эффективностью и пленкооб-разующего пенообразователя было показано, что тушение достигается только пленкообразующей пеной [39]. Наилучшая эффективность пены из пленкообразующего пенообразователя отмечается по результатам испыта-ний четырех различных типов пенообразователей: пленкообразующего, фторпротеинового, синтетического и протеинового — при тушении раз-личных ГЖ (всего 14 наименований) с температурами кипения от 36 до 350 °С на площадях от 0,2 до 500 м² [40].

В обзоре [41] отмечается, что пена средней кратности не находит ши-рокого применения из-за низкой эффективности. В ряде работ, достаточно подробно и объективно освещающих проблемы тушения пеной [42, 52, 60—62], делаются выводы о наилучшей эффективности при тушении пожа-ров углеводородов в резервуарах подачей пены сверху и под слой горючего с помощью фторпротеиновых пенообразователей.

Сообщается, что пена из пленкообразующих пенообразователей имеет гораздо меньшую термостойкость, чем фторпротеиновая, и поэтому менее

эффективна при тушении резервуаров. В то же время ей отдается предпочтение при тушении проливов ГЖ на больших площадях из-за хорошей растекаемости пены и защитных свойств образующейся из пены водной пленки.

Авторы работы [43] также отмечают высокую эффективность пенообразователя типа «Light Water» при тушении разливов нефтепродуктов на больших площадях и, в частности, при тушении аэродромных пожаров, однако приводят результаты крупномасштабных испытаний по тушению резервуаров сверху и под слой горючего в сравнении с пеной из фторпротеинового пенообразователя, которые показывают высокую эффективность пленкообразующих пенообразователей и в этом случае.

Представитель фирмы *Boots & Coots* (США), ведущий специалист по тушению крупных пожаров, и в частности резервуаров, анализируя опыт тушения таких пожаров [64], приходит к выводу, что, хотя тушение пеной из фторпротеиновых пенообразователей считается успешным, на самом деле в большинстве случаев пожар прекращается вследствие полного выгорания топлива.

Фирма *Angus Fire Armor* (Англия), рекламируя свой фторпротеиновый пенообразователь «Petroseal» [44], рекомендует его в первую очередь для тушения проливов и во вторую — резервуаров. Фирма сообщает об успешных испытаниях своих пенообразователей по модельному тушению разливов нефтепродуктов на площади 90 м². Сообщается также о хорошей эффективности фторпротеиновых пенообразователей (в частности, «Petroseal» и «Alcoseal») при тушении разливов топлива [45].

Более тщательный анализ литературных источников показывает, что различные результаты для одних и тех же пенообразователей объясняются различными условиями испытаний. Так, например, многими исследователями, в том числе российскими [46], установлено, что пена средней кратности тушит пожары в резервуарах гораздо быстрее, чем низкократная пена. Отсюда, на первый взгляд, следует, что эффективность такой пены, стабилизированной синтетическими пенообразователями, будет выше, чем пены из протеиновых пенообразователей, которые не способны образовывать средне- и высокократную пену. Этот вывод подтверждается и некоторыми модельными опытами, результаты которых описаны выше.

Пена из синтетических пенообразователей менее эффективна при тушении длительно развивающихся пожаров нефтепродуктов в резервуарах. В настоящее время в рекомендациях предлагается использовать пену средней кратности из синтетических пенообразователей или пену низкой кратности из фторсодержащих составов [47, 67, 68].

Разногласия в оценке сравнительной эффективности фторпротеиновых и пленкообразующих пенообразователей также возникают из-за различных условий, в которых получены результаты. Так, например, пенообразователь «Petroseal», который в сообщениях [48] характеризуется как

фторпротеиновый, на семинаре фирмы *Angus F.A.* на Кипре [49] и в других сообщениях [50] описан как фторпротеиновый — пленкообразующий.

В ряде случаев [51] сравнение фторпротеиновых пенообразователей производится не с обычными пленкообразующими пенообразователями типа «Light Water», а с их более совершенными модификациями универсального назначения — «Light Water/АТС».

Все вышесказанное свидетельствует о том, что существующие системы классификации пенообразователей носят условный характер. При сопоставлении между собой различных пенообразователей необходимо учитывать, кроме типа, химический состав, основные свойства и назначение. За основу их классификации можно принять деление на пять типов: протеиновые, синтетические, фторпротеиновые, фторсинтетические и универсальные.

2.2. Протеиновые пенообразователи

Основной отличительный типовой признак протеиновых пенообразователей — использование в качестве стабилизатора пены гидролизованного природного белка общей формулы $[H_2NR'(CONHR'')]_nCOONa$, где $n = 3...6$; R' — остаток расщепления низкомолекулярных белков с добавками различных ПАВ и других соединений [52, 53, 72, 73].

Благодаря сложной форме белковых молекул и возможности адсорбции на поверхности раздела их отдельных, наиболее поверхностных участков пены на основе белковых составов [54, 55] имеют очень высокую гидростатическую и термическую устойчивость, что позволяет ей успешно противостоять повторному возгоранию. Пена из протеиновых составов не боится горячих металлических поверхностей (например, стенок резервуаров), однако очень чувствительна к загрязнению топливом. В связи с этим применение пены должно исключать ее подачу непосредственно в горячее. Для тушения пожаров в резервуарах на практике предусматривают так называемую «мягкую подачу» протеиновой пены в борт (по возможности тангенциально).

Существенным недостатком белковых соединений (как ПАВ) является неспособность обеспечить получение средне- и высокократных пен, что сужает диапазон тактических возможностей протеиновых пенообразователей. Ограничивает возможности применения протеиновых составов невысокая сохраняемость, обусловленная тем, что стабилизатором белковых пен являются соли железа [56, 59], поглощающие кислород. В результате начинается разложение состава и потеря свойств.

Несмотря на существенные недостатки, протеиновые составы продолжают использоваться для тушения пожаров благодаря дешевизне и распространенности сырья. Типичный состав и способ получения белкового пенообразователя описаны в [57]. Исходное сырье (например, мука из рогов скота) обрабатывается раствором щелочи. Полученный гидролизат

нейтрализуется соединениями с кислой реакцией, отфильтровывается от осадка. Затем добавляется сульфат железа и другие соединения для улучшения некоторых свойств: например, мочевины — для улучшения огнетушащей эффективности или углеводородные ПАВ (алкил- или алкилбензолсульфонаты) — для улучшения пенообразующей способности и сохранения состава. В число добавок входят также консерванты, в качестве которых чаще всего используют различные фториды и фенолы. Сырьем для получения пенообразователей выступают отходы пищевой промышленности растительного и животного происхождения: рога и копыта, перья, кровь, казеин, бобовые и т. д. Конкурентоспособность протеиновых составов поддерживается постоянным усовершенствованием рецептур с целью улучшения их свойств.

Для увеличения сохранности часть протеина иногда заменяют не близкие по коллоидно-химическим свойствам соединения небелкового происхождения. Например, в рецептуре [58] используют смесь кислого протеина и катионированного полисахарида в соотношении от 20:1 до 3:1. Содержание протеина, в качестве которого авторы рекомендуют изолят сывороточного белка с рН 5...7,5, около 6%. В качестве полисахарида используется хитозан.

Предусматриваются рецептуры с добавками сахарозы (20...30%) или липида кукурузного масла (до 30%). В составе [59] часть белкового гидролиза (~10...20%) заменяется на сульфозфир целлюлозы.

В некоторых составах проблема сохранности решается использованием вместо соединений железа других солей. Так, в состав [60], содержащий от 0,2 до 2% казеина или гороховой муки, 3...5% консерванта — солей бензойной кислоты или бора, 6...15% соды, до 30% хлористого калия, вводится 5...20% кислого сульфата аммония.

Для повышения пенообразующей и огнетушащей способности варьируют добавки ПАВ. В составе [61] с этой целью используют соединение аминокполикарбоновой кислоты. Иногда разработчики вводят в рецепты добавки, улучшающие эксплуатационные свойства. Например, предложен протеиновый пенообразователь [62] с добавкой флуоресцента (соли урана). После выдержки на свету такой пенообразователь светится в темноте.

2.3. Синтетические пенообразователи

Как уже отмечалось, основу синтетических пенообразователей составляют углеводородные ПАВ. Наиболее часто используются в составах анионные ПАВ, диссоциирующие в водном растворе на поверхностно-активный анион и неактивный катион. Такие соединения обладают высокой пенообразующей способностью и обеспечивают получение средне- и высокократных пен.

Из всего многообразия анионных ПАВ лучше других подходят для стабилизации огнетушащих пен соли сульфокислот — сульфаты $RSO_3^-K^+$ (где R — углеводородный радикал, K^+ — катион) и сульфаты $ROSO_3^-K^+$. Оптимальная длина углеводородного радикала составляет 12...14 углеводородных атомов для алифатических цепей [63–66]. На практике используют и другие фракции [67], имея целью утилизацию отходов.

Хорошей пенообразующей способностью обладают алкиларилсульфонаты [68]. Несмотря на низкую биологическую разлагаемость (в отличие от алифатических производных), они еще находят применение в пенообразователях для пожаротушения благодаря широкой распространенности и дешевизне исходного сырья — керосиновых фракций нефти [69–71].

Так как синтетические пенообразователи применяются в основном для тушения пожаров в помещениях и небольших пожаров в самых различных местах [72], очень важна возможность их утилизации через обычную канализацию с последующим биологическим разложением углеводородных радикалов микроорганизмами очистных сооружений [73].

Ввиду биологической жесткости ароматических участков молекулы алкиларилсульфонатов они постепенно вытесняются ПАВ на основе нормальных или разветвленных алифатических радикалов, несмотря на их значительно меньшую стабильность при хранении и большую стоимость исходного сырья — высших жирных спиртов [74].

Разновидностью алкилсульфопроизводных, которые получают распространение в составах пенообразователей в последнее время, являются сульфозоксилаты или соли алкилполиоксиэтиленсульфокислот общей формулы $RO(S_2H_4O)_nSO_3^-K^+$, где $n = 2...3$. Эти соединения обладают высокой поверхностной активностью, что позволяет готовить на их основе пенообразователи с чрезвычайно низкой концентрацией рабочего раствора. Так, рабочая концентрация пенообразователя «SILV-EX» (США) составляет не более 0,5 % [75]. Кроме того, они имеют высокую пенообразующую способность [76], которую сохраняют в минерализованной воде. Благодаря этому сульфозоксилаты используют в пенообразователях на морской воде [77].

Кроме описанных типов углеводородных ПАВ, в составах синтетических пенообразователей используют и другие соединения. При этом, как правило, разработчики преследуют дополнительные цели, например утилизацию не имеющего другого применения сырья. Так, в составе по патенту [78] используют динатровую соль эфира кокосовой изопропаноламидсульфоянтарной кислоты и натриевую соль диизооктилсульфоянтарной кислоты.

В патенте [79] предлагается использовать β -итинодипропионат жирной кислоты, являющийся неионным ПАВ. Поскольку неионные ПАВ обладают невысокой пенообразующей способностью, их используют в качестве основных стабилизаторов пены в составах. Например, для придания пене

устойчивости в конкретных специфических условиях, как в составе [80], где основой является синергетическая смесь оксиэтилированных жирных спиртов, или в составе по патенту [81], где используется смесь оксиэтилированного нонилфенола и оксиэтилированных жирных кислот ($C_{12}-C_{18}$) с добавкой натриевого сульфата нонилфенола.

Кроме основного ПАВ — стабилизатора пены, подавляющее большинство синтетических составов содержит различные добавки. Как и в других пенообразователях, эти добавки улучшают либо эксплуатационные свойства (температура замерзания, вязкость, сохраняемость, коррозионная активность), либо целевые (огнетушащая и пенообразующая способность). Так, температура замерзания состава [82] снижена до минус 75 °С благодаря добавке около 20 % смеси этаноламина и ацетата натрия (~2:1), образующих с остальными компонентами состава низкотемпературную эвтектику.

Часто в качестве антифризов используют производные гликолей [83] — этиленгликоль, пропиленгликоль, этилцеллозольев, этилкарбитол, бутилкарбитол и т. д. Эти соединения одновременно являются соразтворителями остальных компонентов и увеличивают стабильность композиций в процессе хранения. В составе [84] и ряде других содержится добавка хромата циклогексилamina, что на порядок снижает их коррозионную активность.

Среди добавок, улучшающих огнетушащую эффективность пены, важное место занимают высшие алифатические спирты (ROH). Действие спиртов, как и многих других добавок, улучшающих огнетушащую способность пены, заключается в значительном увеличении гидростатической устойчивости пены.

Механизм повышения устойчивости в присутствии спиртов определяется [85] увеличением поверхностной вязкости пленок пены за счет образования конденсированных слоев смесями анионных сульфосолей со спиртами. Реологические свойства адсорбционных слоев очень критичны к составу образующих их молекулярных комплексов. Максимум устойчивости в связи с этим сильно зависит от взаимного соотношения АПАВ и спирта и длин их углеводородных радикалов. Наиболее распространены в составах пенообразователей спирты фракции $C_{12}-C_{14}$ [86]. Содержание их в рабочих растворах составляет 0,1...0,3 %.

Устойчивость пены повышают также (но за счет загущения водных растворов) гидрофильные полимеры. В составах пенообразователей используют широкую номенклатуру таких соединений: полисахариды и эфиры целлюлозы [87, 109], полиакрилаты и полиакриламиды [88, 100], полиэтиленгликоли и их азотные производные [89, 107] и др. В составе по патенту [90] полимерный комплекс образуется в результате реакции конденсации моно- или дигидроксиламинов с высшими жирными кислотами в присутствии алкилполисилоксанов.

К добавкам, улучшающим огнетушащую эффективность синтетических пен, действие которых изучено не до конца, относятся некоторые органические соединения азота. Это — мочевины [91, 92], полиамины [93], органические эфиры фосфорной кислоты [94].

Результаты исследования огнетушащих свойств пены из синтетических пенообразователей, обсужденные ранее, показывают, что область их применения шире, чем у протеиновых пенообразователей. Наряду с тушением пожаров нефтепродуктов, их преимущественно используют для объемного тушения.

К недостаткам синтетических пен следует отнести их невысокую термо- и гидростатическую устойчивость и, особенно, низкую устойчивость к загрязнению углеводородами. Благодаря средству неполярных радикалов молекул синтетических ПАВ с углеводородными горючими жидкостями последние легко растворяют в себе ПАВ, тем самым нарушая стабильность контактирующей с горючим пены. Этот процесс ускоряется из-за преимущественного растекания углеводородов по пенным пленкам вследствие отрицательной разницы между поверхностным натяжением горючей жидкости и раствора ПАВ на границе с воздухом. Этот процесс усиливается также с увеличением кратности пены, так как при этом увеличивается капиллярное разрежение в пенных каналах [95], являющееся движущей силой всасывания горючего в пену. Отсюда понятно, почему синтетические составы неэффективны в условиях «жесткого» контакта с горючим [96] или при тушении из-под слоя топлива [97, 98].

Относительно низкая термостойкость и склонность к смешению с нефтепродуктами пен из углеводородных пенообразователей ограничивают диапазон их применения в жестких условиях подачи пены непосредственно на горящую поверхность углеводорода.

2.4. Пенообразователи на базе фторсодержащих ПАВ

Недостатки, характерные для протеиновых и синтетических пенообразователей, в значительной мере преодолены во фторпротеиновых составах. Как следует из названия, они представляют собой смеси белковых и фторсодержащих ПАВ. Пена из таких составов сохраняет лучшие свойства белковых пен — высокую термо- и гидростатическую устойчивость — и благодаря наличию ФПАВ приобретает высокую растекаемость и инертность к действию углеводородов [99, 100].

Фторсодержащие ПАВ отличаются от углеводородных частичным или полным замещением атомов водорода в гидрофобном радикале на атомы фтора. Энергия химической связи С—F намного превышает энергию связи С—H. В силу этого фторуглероды проявляют значительно меньшее сродство, чем углеводороды с другим соединением [101].

Неполярный радикал молекул ФПАВ, наряду с гидрофобными свойствами, проявляет и олеофобные; межфазное натяжение на границе водных растворов ФПАВ с углеводородами значительно выше, чем у растворов УПАВ. Эти факторы обеспечивают фторсодержащей пене инертность к загрязнению ГЖ и обуславливают сохранение пеной огнетушащих свойств при ее перемешивании с горючим. Растекаемость пены обеспечивается очень низким поверхностным натяжением растворов ФПАВ, которое ниже поверхностного натяжения большинства жидких углеводородов и составляет 16...18 мН/м.

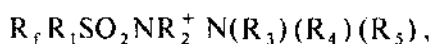
Фторпротеиновые составы готовят в основном так же, как и протеиновые, добавляя на последующих стадиях в них ФПАВ. Например, в состав [102] на основе 4...6 %-ного лимонного пектина, 3...9 %-ного алкилтриметилгликоля (амфотерное УПАВ типа бетаина), 4...12 %-ного алкилсульфата натрия и 3...22 %-ного алкоамфоглицината добавляется 1...4 % соединения перфторалкилсульфоокислоты с торговым названием «Zonyl».

Авторы этого состава сообщают, что он пригоден для тушения не только нефтепродуктов, но и полярных ГЖ. Так, его испытания в соответствии с американским стандартом ISO-162 показали: время тушения гептана — 110 с при интенсивности подачи пены (по раствору) 0,027 л/(м²·с); бутилацетата — 105 с при интенсивности подачи 0,041 л/(м²·с); изопропилового спирта — 180 с при интенсивности подачи 0,054 л/(м²·с).

В некоторые составы ФПАВ вводят на начальных стадиях для участия их в химических реакциях, улучшающих некоторые свойства, например сохраняемость. Так, при получении состава [103] к исходному протеину добавляют 20...50 % Са(ОН)₂ или NaOH, 0,5 % ФПАВ, 2 % амфотерного УПАВ, соли железа, воду и гидролизуют при температуре ~100 °С в течение 5...10 ч.

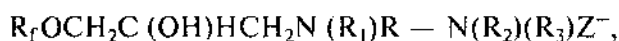
Полученный состав отличается высокой сохраняемостью. К этой же группе относится состав [104], в котором протеин химически модифицируют фторсодержащими радикалами.

В 70–80-х годах в составах в качестве ФПАВ использовали анионные соли фторалкилсульфоокислот [105]. В последнее время чаще применяют амфолитные бетаины или катионные соли четвертичного аммония следующего строения [106]:



где $R_1 - (CH_2)_{0-5}$; $R_2 - (CH_2)_{2-4}$; R_3 и $R_4 - CH_3$; $R_5 - (CH_2)_{1-3}$
или $(CH_2)_{1-3} COO^-$, $R_f - F (CF_2)_{6-10}$.

Используют также аналогичные несурьфопроизводные соединения [118] следующего строения:



где R_1 — H, алкил или гидроксиалкил; R — $(CH_2)_{2-4}^-$; R_2 и R_3 — CH_3 ;
 Z — $(CH_2)_{1-3} COO^-$ или O.

Встречаются во фторпротеиновых составах ФПАВ эфиры фторалкилфосфорной кислоты [107] следующего строения:



где R_f — перфторалкил, C_4-C_{20} ;

X — $CH_2CHY(CH_2)_2$ (Y — H_4OH , CH_3 , C_2H_5 , $(CH_2)_{1-2}OH$, $e = 0...4$)
 или $SO_2NZ(CH_2)_m$ (Z — CH_3 ; C_2H_5 , $m = 1...4$).

Различные добавки, используемые в составах, вводятся с теми же целями, что и в других пенообразователях: для увеличения стабильности, устойчивости пены, снижения температуры замерзания и т. д. Например, состав по патенту [108], кроме протеина и ФПАВ, содержит кремнийорганическое ПАВ и гидрофильный полимер — альгинат натрия для повышения устойчивости пены, антифриз, антикоррозийные добавки и т. д.

С момента появления фторпротеиновые составы заняли основное место в ассортименте средств тушения нефтепродуктов в резервуарах и сохраняют его на сегодняшний день [109]. Пенами из этих пенообразователей были потушены многие крупные пожары резервуаров, такие как в Амоко (США), Сингапуре и др. Фторпротеиновый пенообразователь FP 70 фирма *Angus F.A.*, применявшая его в Сингапуре, поставляет в ряд развивающихся стран [110].

Современные фторпротеиновые составы отличаются [111, 112] сравнительно невысокой стоимостью, увеличенной (по сравнению с протеиновыми) сохраняемостью, обладают эксплуатационными характеристиками на уровне свойств лучших пенообразователей других типов (за исключением пенообразующей способности). Особенно эффективны они при тушении нефтепродуктов из-под слоя [113, 114]. Последние достижения в химии фторорганических соединений позволили придать фторпротеиновым составам пленкообразующие свойства, повышающие эффективность и расширяющие диапазон их применения. Современные фторпротеиновые пенообразователи применяют при тушении крупных разливов и при авариях самолетов [115].

2.5. Фторсинтетические пенообразователи

Фторсинтетические пенообразователи впервые были разработаны в начале 70-х годов фирмой «3М» (США) [116]. От обычных синтетических пенообразователей они отличаются эффектом образования водной пленки на поверхности углеводородов благодаря сверхнизкому поверхностному натяжению [117, 118].

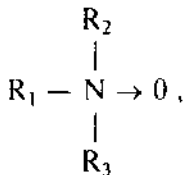
Индивидуальные ФПАВ могут обеспечить водному раствору поверхностное натяжение ниже натяжения углеводорода. Однако их растворы об-

ладают высоким межфазным натяжением [119]. Добавки некоторых углеводородных ПАВ к фторированным позволяют снизить величину межфазного натяжения и получить положительный коэффициент растекания [120]. Поэтому все пенообразователи, образующие водную пленку на поверхности углеводородов, содержат, наряду с фторсодержащими ПАВ, и углеводородные.

В составе [121] в качестве углеводородного ПАВ используют неионные производные полиэфиров: оксиэтилированный октилфенол со степенью оксиэтилирования, равной 10; оксиэтилированные эфиры фосфорной кислоты с алкилфенолами. Соотношение фторированного и углеводородного ПАВ может быть от 1:1 до 1:9. Максимальное содержание ФПАВ — 2 %.

В составе [122] содержится 8 % ФПАВ, 25 % алкиларилсульфонатов натрия и 2 % первичных алкилсульфатов триэаноламина. В пенообразователе по патенту [123] соотношение катионного ФПАВ и анионного алкилсульфата варьируется от 1:1 до 1:20. Указывается, что нефторированные ПАВ понижают межфазное натяжение и способствуют растеканию водных пленок.

Анионные углеводородные ПАВ — сульфаты и сульфонаты — используют также в составах [124—126]. Некоторые авторы рекомендуют использовать катионные углеводородные ПАВ. В частности, в составе [127] применяются оксиды третичных аминов общей формулы



которые в водном растворе гидролизуются в следующее соединение: $[R(R_1)(R_2)N^+OH]OH^-$.

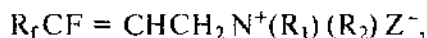
Оптимальным авторы считают оксид алкилдиметиламина формулы $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2 \rightarrow O$, где $n = 12 \dots 18$.

Фторсодержащие ПАВ в пленкообразующих составах представлены в основном катионными соединениями, описанными ранее [128, 129], амфолитными и иногда анионными. Принцип сочетания ионной природы различных ПАВ в одном составе основан [130] на образовании неионного комплекса, обладающего большей поверхностной активностью, чем исходные соединения. С этой целью во всех известных составах ФПАВ анионной природы дополняются УПАВ катионной и наоборот. Так, в составах [131, 132], наряду с анионными алкиларилсульфонатом и алкилсульфатом, используются катионные четвертичные соли аммония на основе перфторалифатических кислот.

В составе [133] предлагаются анионные фторированные ПАВ общей формулы $(R_f)_n Q_m Z$, где $n = 1 \dots 2$; $Z = CO_2K_1SO_2M$ ($K = M$ или катион);

Q_m — алкилен, арилен, сульфонамидоалкилен и т. д. ($m = 0; 1; 2$) и катионное углеводородное ПАВ.

В составе [134] предложено сочетание амфотерного ФПАВ бетаинового строения и катионного УПАВ — оксиалкилдиметиламина. Фторсодержащее ПАВ имеет общую формулу



где R_f — перфторалкил ($C_3—C_{16}$); R_1 и R_2 — H или алкил ($C_1—C_4$);

Z — $RCOO^-$; $ROPHO_2^-$ (R — алкилен, $C_2—C_6$).

В составе [86] используется амфолитное ФПАВ следующего строения:



где $n = 0...10$; R_1, R_2 — H, или $C_1—C_6$, или $C_n F_{2n+1} (CH_2)_3 SO_3$; $m = 1...10$.

Еще один тип амфолитного ФПАВ рекомендован для пленкообразующих пенообразователей в [135].

Известны фторсинтетические составы, содержащие фторированное и углеводородное ПАВ одинаковой ионной природы [136—139], в которых, наряду с алкиларилсульфонатами и алкиларилсульфатами, используются соли перфтороксаалкилмонокарбоновых и сульфокислот. Однако эти составы предназначены в основном для тушения пламени полярных растворителей и не имеют существенного пленкообразующего эффекта по отношению к углеводородам.

Совершенствование фторсинтетических пленкообразующих составов производится в сторону уменьшения содержания дорогостоящих ФПАВ. С этой целью в композициях используются синергетические смеси как фторсодержащих, так и углеводородных ПАВ [132, 140].

В одной из композиций содержится: 0,5—25 % анионной соли перфторалкилсульфокислоты; 0,1—5 % амфолитного фторсодержащего карбокси- или сульфобетаина либо двухвалентной соли перфторалкилсульфокислоты; 0,1—25 % анионного нефторированного алкилсульфата; 0,1—40 % неионного нефторированного оксиэтилированного спирта (кислоты) или алкиламида и т. д.; до 70 % растворителя (производного этиленгликоля).

В состав по патенту [141] входит: 12 % бетаина на основе перфторгексилсульфокислоты; по 10 % двух неионных УПАВ — оксиэтилированного алкилфенола и N (α -гидроксиэтил)амида кокосовой кислоты; 0,15 % формальдегида.

Оптимальные соотношения ПАВ различной ионной природы в пленкообразующих композициях, как правило, приводят к подавлению пленкообразующих свойств составов из-за неионного характера [142].

Судя по сообщениям разработчиков, большинство фторсинтетических композиций сбалансированы таким образом, чтобы преобладали пленкообразующие свойства.

По мнению разных авторов, тушение пленкообразующей пеной достигается даже при наличии участков поверхности ГЖ, не покрытых пеной, а повторное поджигание топлива сильно затруднено.

Скорость распространения водной пленки пропорциональна коэффициенту растекания и так же, как и толщина пленки, может регулироваться химическим составом пенообразователя [130–132]. Скорость растекания пены определяется ее реологическими свойствами [145], зависит от условий пенообразования и существенно ниже скорости растекания пленки.

Пленкообразование, инертность к углеводородам, низкая гидро- и термоустойчивость и пенообразующая способность определяют область применения фторсинтетических пенообразователей [129, 131, 146–150]. Как уже указывалось, они были разработаны и до сих пор рекомендуются преимущественно для тушения углеводородов (за исключением легких фракций) на больших площадях и для тушения из-под слоя горячего (для отдельных составов). Распространено также использование пленкообразующих пенообразователей в качестве зарядов воздушно-пенных огнетушителей [151–153].

Фирмой «3М» (США), ее филиалами в других странах и предприятиями, выпускающими пленкообразующие составы по лицензиям «3М», используется торговая марка «Light Water» с обозначением различных составов буквами «FC» с цифровым индексом, отражающим отличия в некоторых составах [149, 150, 154]. Другие производители используют отличные от «Light Water» названия [27, 41–43, 146, 155].

Усовершенствование составов в сторону повышения устойчивости пены в последнее время несколько расширило область их применения, но не полностью устранило присущие им недостатки.

Прогрессирующий рост объектов хозяйства и промышленности обусловил тенденцию к увеличению последствий от пожаров. Необходимость снижения последствий и ущерба от крупных и сложных пожаров поставила задачу создания более эффективных и надежных средств тушения. В области пенообразователей эта задача решалась на основе создания пенообразователей, сочетающих в себе лучшие свойства различных типов, и в частности пленкообразующие свойства [156].

2.6. Универсальные пенообразователи

Первыми шагами в расширении области применения пенообразователей явилась разработка синтетических полимерсодержащих составов и введение ФПАВ в протеиновые составы. По мере развития средств тушения появились фторпротеиновые пленкообразующие пенообразователи.

Расширение масштабов химического производства, обращение на одном предприятии ГЖ различных классов — полярных и неполярных, разнообразие условий, в которых происходят пожары, экономически обусло-

вили создание композиций универсального назначения или универсальных пенообразователей.

В настоящее время все ведущие фирмы по производству пенообразующих средств имеют в своем ассортименте универсальный пенообразователь [157]. В ФРГ — это «Komet Extract AF» фирмы *Total Walther*, «Expygol FA» фирмы *Hoechst*; во Франции — «Fleb Alcolight» и «A4P» фирмы *Biro*, «Emex D» фирмы *Ron Pulec*; в Италии — «Ansulyt ARC»; в США — «Light Water ATC» фирмы «ЗМ» [41, 42, 158], «Aer-O-Water PSL» фирмы *National Foam System* [159], «Marcofoam» фирмы *Rockwood System Corporation* [160].

Имются также сведения об универсальных пенообразователях: «Moussol-AP-S» фирмы *Dr. Stammer* (ФРГ) [161], «Sandextin A3SP-AC» фирмы *Sandor AG* (Швейцария) [162] и др.

Родоначальниками универсальных пенообразователей явились так называемые «спиртовые» пенообразователи, предназначенные для тушения водорастворимых полярных продуктов, интенсивно разрушающих обычную пену. «Спиртовые» пенообразователи делились на две группы в соответствии с принципом обеспечения контактной устойчивости пены к растворителям.

В пенообразователях первой группы использовались «поливалентные» композиции ПАВ [163], например соли низкомолекулярных жирных кислот (C_8-C_{10}) с двух-, трехвалентными металлами, обладающими некоторой гидрофобностью. Типичный состав этой группы, описанный в [163, 164], представляет собой композицию каприлата цинка, аммиака и гидролизованного протеина.

Принцип действия составов другой группы основан на образовании разделительной изолирующей пленки между пеной и ГЖ в результате коагуляции содержащегося в пенном растворе полимера. В подобных составах в основном применялись природные полисахариды. Наиболее распространены в них соли альгиновой кислоты [170].

В процессе развития средств тушения свойства «спиртовых» пенообразователей улучшались введением в них ФПАВ. При этом наиболее перспективными явились полимерсодержащие составы, так как благодаря гидрофобности ФПАВ они сочетали в себе достоинства пенообразователей обеих групп [156].

Появление пленкообразующих пенообразователей позволило еще больше расширить диапазон применения универсальных композиций. И последним (на сегодняшний день) этапом эволюции универсальных составов явилось придание им способности образовывать пену средней и высокой кратности.

Сочетание пленкообразующих и противоспиртовых свойств в пенообразователях чаще всего решалось путем введения в состав серийных АFFF пенообразователей природных полимеров. Например, один из универсаль-

ных пенообразователей фирмы «ЗМ» [166] получен введением тиксотропного полисахарида в пенообразователь «Легкая вода» FC-600.

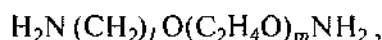
Для обеспечения контактной устойчивости пены к растворителю и получения вязкости раствора, достаточной для обеспечения высокой гидро- и термоустойчивости пены, необходимо большое количество полимера. Это создает проблемы в обеспечении однородности состава.

Расслоение составов в процессе хранения предотвращают за счет дополнительного загущения композиции полимерного телеобразователя, а также подбором растворителей. По такому принципу построен, например, состав пенообразователя «Легкая вода» [167]. В него входят:

- фторПАВ формулы $(CF_3)_2CF(CF_2)_nCOO N^+H_3C_2H_5$ — 2,5 %, где $n = 2...8$;
- кремнийорганическое ПАВ;
- этиленгликоль и др.

Из-за высокой вязкости пенообразующего раствора достижение средней и высокой кратности пены затруднено, поэтому в ряде составов используются полимеры с меньшей молекулярной массой.

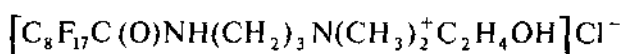
В составе [168] содержится гидроксиэтилцеллюлоза, в составе [169] — полиамид с ароматическими, алифатическими, алициклическими или гетероциклическими звеньями, например полиэтиленамин. Полиэтиленамин предлагается также использовать в составе [170], а в составах [171–177] — алкиламин полиэтиленгликоля с молекулярной массой более 3000 формулы



где l и $m = 3...6$, $n < 10\ 000$.

В составе [172] в качестве полимера используется полиэтиленгликоль. Высокую эффективность в виде среднекратной пены при тушении углеводородов и полярных жидкостей показывает [173] пенообразователь «Фор-этол» с добавкой синтетического полимера — соли полиакриловой кислоты [174]. Вязкость «концентрата» этого пенообразователя не более 50 сСт, вязкость пенообразующего раствора 8...10 сСт.

В составе [172] содержится смесь катионного фторсодержащего ПАВ (40...80 %) и амфолитного углеводородного (20...60 %). Поскольку за основу для универсальных пенообразователей, как правило, берутся пленкообразующие композиции, в ассортимент вводятся углеводородные ПАВ, образующие слабодиссоциирующие комплексы. В составе [174] это — катионные ФПАВ формулы



и анионный углеводородный алкиларилсульфонат натрия.

2.7. Огнетушащая эффективность пены

Определение эффективности пены при тушении нефтепродуктов в модельном очаге сводится к определению минимальной интенсивности подачи раствора пенообразователя исходя из зависимости $\tau_T = f(J)$ либо к определению времени тушения при заданной интенсивности подачи.

Исследования проводятся, как правило, с целью сравнения эффективности составов или способа подачи огнетушащего вещества. Так, в работе [14] приведены описание экспериментальных методик и результаты исследований оптимальных режимов подачи низкократных пен. Отмечается высокая эффективность метода тушения пожаров в стационарных резервуарах путем введения огнетушащей пены через стенку непосредственно в нефтепродукт.

Наилучшие результаты получены при использовании для этой цели пены на основе фторсодержащего пенообразователя типа «Легкая вода». Даны рекомендации по реализации данного способа применительно к резервуарам различных типов.

В работе [15] описаны 14 огневых опытов по тушению 1370 л автомобильного бензина в поддоне на площади 84 м^2 с помощью различных типов пены. Использовались пены низкой кратности из растворов протеинового, фторпротеинового и пленкообразующего (AFFF) пенообразователей, а также пены кратностью 20...30 и высокократная пена из растворов синтетического пенообразователя. В каждом опыте использовалось по 227 л/мин огнетушащего агента. Измерялось время 90- и 100 %-ного тушения; проводились опыты по повторному зажиганию; определялось наименьшее время между окончанием тушения и повторным воспламенением топлива при поднесении источника зажигания. Эти испытания показали низкую эффективность протеиновой пены.

В работе [16] приведены результаты огневых опытов по изучению горения и тушения нефтепродуктов и топлива М-15 (83 % бензина, 15 % метанола и 2 % изобутанола) на площадях 50; 11; 4; 0,6 и $0,25 \text{ м}^2$ с помощью низкократной пены, получаемой из растворов различных пенообразователей.

В опытах измеряли интенсивность подачи раствора пенообразователя, время полного тушения, время 90 %-ного тушения, удельный расход раствора пенообразователя на тушение. Два последних параметра оказались наиболее воспроизводимыми.

Установлено, что хорошее соответствие наблюдается между результатами тушения на площади 50 и 4 м^2 . Сделан вывод, что для получения надежных количественных данных следует проверять эффективность тушения пеной на площади не менее 4 м^2 . Площадь 0,6 и $0,25 \text{ м}^2$ можно использовать для качественной оценки пенообразователя. Пена из синтетического полимеробразующего пенообразователя оказалась наиболее эффективной для тушения топлива М-15.

Фторпротеиновая спиртоустойчивая пена оказалась чувствительной к способу подачи и потребовала более высокой интенсивности подачи. Топливо М-15 оказалось возможным тушить также и пеной из обычного синтетического пенообразователя. Опыты на площади 11 м^2 по тушению авиационного топлива и остатков бензина от опытов на 50 м^2 показали, что наибольшей огнетушащей способностью обладают пленкообразующие пенообразователи типа АFFF, удельный расход которых составил $0,1...0,22 \text{ л/м}^2$. Несколько менее эффективными оказались спиртоустойчивые пенообразователи, причем лучший из них — синтетический полимеробразующий пенообразователь: их удельный расход составил $0,25...0,55 \text{ л/м}^2$. Наименьшую эффективность показали обычный синтетический, протеиновый, фторпротеиновый пенообразователи: их удельный расход для тушения составил $0,56...2,22 \text{ л/м}^2$.

В работе [17] описываются опыты с применением фторпротеиновых пенообразователей, главным образом типа «Petroséal» и «Alcoséal». Проведенные испытания огнетушащих пен, полученных из фторпротеиновых пенообразователей, при подаче их под слой горючего показали эффективность применения фторпротеиновых пенообразователей для этих целей.

Для испытаний использовали емкость диаметром 12 м, заполненную нефтью. Время предварительного горения составляло 30 мин. Температура вблизи зоны горения поднималась до 150°C . Время тушения в серии опытов составляло $0,55...1,50$ мин. Пены, получаемые с помощью фторпротеиновых пенообразователей, более эффективны, чем пены, образующиеся с использованием синтетических пенообразователей типа АFFF. Это объясняется их большей термостабильностью.

В работе [18] анализируются опыты по тушению нефтепродуктов высокократной пеной, полученной из синтетических пенообразователей, путем подачи ее снизу.

Результаты этих опытов показали, что пена быстро разрушается, поднимаясь вверх, на поверхность горящих нефтепродуктов. Отмечается, что даже при использовании пены кратностью 3...4, которая не поглощает такого большого количества нефтепродуктов, разрушение составит от 35 до 100 % при глубине слоя от 0,5 до 15 м. Указывается, что при использовании чистого метода введения пены снизу ее кратность должна быть 3...4, а скорость подачи — очень низкой.

В работе [19] описывается тушение пеной пожаров горючих жидкостей с низкой температурой воспламенения путем подачи пены снизу, а также аппаратура, необходимая для получения пены. Указываются преимущества применения пены снизу для тушения таких пожаров.

Информация основана на экспериментах малого масштаба (наибольший диаметр бака 3 м, высота 9 м). При проведении крупномасштабных опытов могут иметь место дополнительные проблемы, которые нельзя было предусмотреть на данной стадии.

В последнее время разработан ряд методик проведения полигонных испытаний, которые обеспечили возможность определения соотношения между эффективностью тушения пожара пеной для модельных очагов и реальных резервуаров. В работе [20] приводится описание 150 опытов по тушению нефтепродуктов на различных площадях (от 9 до 600 м²) с помощью пены, полученной из растворов различных пенообразователей. При проведении испытаний использовался бензин, толуол и дизельное топливо.

Результаты испытаний свидетельствуют о том, что влияние изменения площади пожара на время тушения мало. Отмечено влияние условий распределения пены на процесс тушения пожара, так как время покрытия свободной поверхности горючего зависит от количества вводов пены. Сделан вывод о том, что результаты маломасштабных испытаний могут быть экстраполированы на крупномасштабные опыты, т. е. маломасштабные испытания обеспечивают возможность сравнения различных пенообразующих веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Научно-технический прогресс в пожарной охране / Под ред. Д.И. Юрченко; Сб. науч. тр. — М.: Стройиздат, 1987. — 384 с.; Баратов А.Н., Иванов Е.Н. Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности. — М.: Химия, 1979. — 365 с.
2. Блинов В.И., Худяков Г.Н. Диффузионное горение жидкостей. / АН СССР. — М., 1961. — 208 с.
3. Петров И.И. Методика исследования процессов горения горючих жидкостей в резервуарах и способ их тушения // Пожарная профилактика и тушение пожаров. — М.: Стройиздат, 1966. — Вып. 3. — С. 36–52.
4. Кучер В.М., Меркулов В.А. О соотношении между охлаждающим и изолирующим действием пены при тушении горящих жидкостей // Пожарная техника и тушение пожаров: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1979. — С. 144–157.
5. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. — М.: Химия, 1975. — 264 с.
6. Кучер В.М., Козлов В.А. О связи между эффективностью пены и физико-химическими свойствами топлив // Пожарная техника и тушение пожаров: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1979. — С. 136–143.
7. Безродный И.Ф., Бычков А.И. Теоретические и экспериментальные основы метода расчета критической интенсивности подачи пены // Теоретические и экспериментальные вопросы пожаротушения: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1982. — С. 5–8.
8. Безродный И.Ф., Бабенко В.В. О разрушающем воздействии на пену факела пламени // Пожарная техника и тушение пожаров: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1981. — С. 80–82.

9. *Петров И.И., Реутт В.Ч.* Тушение пламени горючих жидкостей / Минкомунхоз. — М., 1961. — 143 с.
10. *Шароварников А.Ф., Теплов Г.С.* Анализ основных соотношений в теории тушения пламени // Пожарная техника и тушение пожаров: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1990. — С. 111–120.
11. *Безродный И.Ф., Баратов А.Н., Реутт В.Ч.* Обобщенная формула для времени тушения пеной // Пожаротушение: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1984. — С. 18–23.
12. *Шароварников А.Ф.* Модель тушения горючих жидкостей при различном скоростном напоре пенной струи // Пожаротушение: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1984. — Экспресс-информ. № 174. — 20 с.
13. *Шароварников А.Ф.* Модель тушения горючих жидкостей при различном скоростном напоре // Пожаротушение: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1983. — С. 82–92.
14. Тушение пожаров в нефтеналивных резервуарах // *Sanki Mon*, 1977, № 298, p. 43–62.
15. *Parsons P.L.* Foam tests on petrol tray fires // *Fire Eng. J.* — 1982, 42, № 125, 32 p.
16. *Ryderman Anders.* Testing of foam as a fire extinguishing medium for polar solvent and petroleum fires // *FoU-Brand.* — 1981-1982, p. 12–16.
17. *Rodrigner Alan.* Foam and its specific applications // *Fire*, 1983, 76, № 936, p. 39, 40.
18. Oil Tank Fire Extinguishing // *Fire*, October, 1960, № 109, p. 1–43.
19. *R.J. French, P.L. Hink Pey and P. Nash.* Foam extinguishing liquid fire // *Fire*, 1958, March, № 50, p. 585–594.
20. Comparative tests on liquid fuel fires // *Fire International*, 1968, September, № 121, p. 65–79.
21. ГОСТ 4.99–83. СПКП. Пенообразователи для тушения пожаров. Номенклатура показателей.
22. Документ ИСО Р7203, часть 1, ТК 21/ПК6/РГ4, № 70.
23. *Biotec Masmat NF Schaume* // *Mag. Feuerwehr.* — 1988, № 3, p. 169, 53/5.
24. Extraordinary foams // *Hasardous Cargo Bull.* — 1988, V. 9, 71/5, № 1, p. 52–53.
25. Foam to suppress harmful vapours // *Fire.* — 1987, V. 80, № 9 89, p. 58. 67/5.
26. Der Stoff aus dem die schäume sind. // *Schweiz. Feuerwehr-Ztg* — 1987, V. 113, № 9, p. 476. 28/4.
27. *FITECH Int. Equip Guide Emergency Serv.* // *Tunbridge Wells* — 1980, p. 310–311. 91/3-1.
28. The right foam for the job. The right choice is national because we make them all // *Fire*, 1979, V. 80, № 984 27/3-2.
29. *Briggs A.A.* Interaction of fire fighting foams with burning hydrocarbons // *Ind. Appl. Surfactants: Proc. Symp. Salford, 15th-17th Apr—1986, London—1987.* p. 90–101 36/4.

30. *Weinga Riner M.* Die Schaummittel und ihre Loscheffekte // Brennpunkt, 1977. — V. 29, № 2, p. 22–23 219/3-1.
31. *Kucnerowicz-Polak B.* Rodzaje srodkow pianotworczych i ich zastosowanie // Prz. poz. — 1978, V. 65, № 1, p. 21–22 131/3-1.
32. *Cronin M.F.* Foam an overview // WNIF — 1983, V. 44, № 1, p. 10–13 81/3-1.
33. Pozarnik. 1984, V. 61, № 21, p. 15 105/1.
34. *Pinuela de Pablos N.A.* Eficacia de los agentes extintores / Instalador — 1987, № 219, p. 47–53 (español) 57/3-2.
35. *Magata K.* Пены // Касай, 1987, V. 37 № 1, p. 43–46 26/1-2.
36. Стандарт ФРГ D/№ 14272-84, teil 2 32/1.
37. Стандарт ФРГ D/№ 14272-84, teil 1 33/1.
38. Foam fire-fighting agent extinguishes blaze in 15 min // Chem. Process (USA) — 1979, V. 42, № 9, p. 200–201 103/3-1.
39. *Paramor R.* Post-fire security enters the foam debate // Fire — 1987, № 79, № 983, p. 56 34/3-2.
40. *McGahan C.* Groups join to protect tank farm // Fire Serv. Today — 1981, V. 50, № 9, p. 22–23 152-3-1.
41. Light Water R-kein «leicht» zu nehmendes Wasser // Schweiz Feuerwehr-Ztg — 1987, V. 113, № 1, p. 651 27/4.
42. Synthetic foam // Fire Chief — 1986, V. 30, № 6, p. 64 23/1.
43. Lessons learned from Amocofire // Fire — 1986, V. 79, № 978, p. 16–18 80/2.
44. Wenn Sekunden entscheiden zahlt die Erfahrung // Brandwacht — 1987, V. 42, № 9, p. 213 3/4.
45. *Briggs A.A.* Fire Extinguishing: chemical and control // Chemistry in Britain *1987, V. 23, № 3, p. 245, 248, 249 2/2 (55/3-2) № 47.
48. Foam extinguishing agents // International Civil Defence. 1986, V. 33, № 368/389, p. 1–5 32/3-2.
49. *Briggs A.A.* Testing of fluorogen fire-fighting agents // Fire, 1978, V. 71, № 879, p. 166 29/m.
50. *Pike C.* The importance of choosing the correct of foam // Fire Prot. *1981, V 44, № 524, p. 11–13 93/3-1.
51. *Билкун Д.Г.* Огнетушащие свойства пен низкой кратности из пенообразователей различных типов // Пожаротушение: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1984. — С. 10–15.
52. La notion de taux d'application pour l'emploi de la mousse contre les feux de liquides inflammables // Rev. Tech. feu., 1979, V. 20, № 185, p. 52–54 200/3-1.
53. *Fiala R.* Versuchsbedingungen und Mebergebnisse der Loshversuche an Brandwannen // VFDB-Zeitschrift., 1974, V. 33, № 3, p. 95–100 81/m.
54. *Welker J.R., Martinsen W.E., Jonson D.W.* Effectiveness of Fire control agents for hexane fires // Fire Technol., 1986, V. 22, № 4, p. 329–340 9/2.
55. Interesting results from trials of foam on petrol pool fires // Fire. Eng. J, 1981, V. 41, № 121, p. 40 95/3-1.

56. Wells A. Trials of foam on petrol pool fires // Fire. Prot., 1981, V. 44, № 524, p. 17, 92/3-1.
57. Fiala R. Test for fire optimization of fire protection in big tanks farms // Ber. Dtsch. Ges. Mineraloewiss Kohlechem., 1985, V. 230, № 01, p. 169 31/86.
58. Moog A. Brandbekämpfung von Mineralölen und Chemikalien // VFDB — Zeitschrift. 1986, V. 35, № 4, p. 176—177 58/2.
59. Oke J.L., Antony R.R., Stevens A.B., Lindsay C.H. Fire Extinguishants: their history, properties and use // ICAO Bull., 1981, V. 36, № 10, p. 16-21 172/3-1.
60. Comparative tests on liquid fuel fires // Fire Int. 1980, V. 6, № 68, p. 65—79 96/3-1.
61. Klunik C.H. Has. AFFF agent come of age? // Hydrocarbon Process, 1977, V. 56, № 9, p. 293—300 134/3-1.
62. Foam thoughts from the USA // Fire, 1987, V. 79, № 983, p. 35 94/3-2.
63. Advance in foam technology // Fire Surv. 1981, V. 10, № 1, p. 61 100/3-1.
64. Foam and its specific application // Fire, 1983, V. 76, № 938, p. 39, 40 75/3-1.
65. Special fire risks require special extinguishing systems // Nat. Safety and Health News, 1986, V. 134, № 3, p. 43—48 6 6/2.
66. Application of foam in the petroleum industry // Fire Int. 1986, V. 10, № 98, p. 55, 58—59 62/3-1.
67. Angus organize seminar in Cyprus // Fire. Prot., 1983, V. 46, № 547, p. 8 79/3-1.
68. Airport chooses angus FFFP // Fire. 1987, V. 79, № 983, p. 57 33/3-2.
69. Fereday S. Foam system «Well proven» against oil tank fire // Fire, 1988, V. 80, № 983, p. 19 144/5.
70. Roure M.R. Comparasion entre les differents produits extintours utilisables dans le secteur Petrolier // Ann. Inst. Belge Petrole, 1977, № 4, p. 27—36 111/3-1.
71. Murphy R. Guidelines optimize foam fire-fighting system // Oil and Gas J. 1982, V. 80, № 4, p. 224, 229—232 168/3-1.
72. Измаилова В.П., Ребиндер П.А. Структурообразование в белковых системах. — М.: Наука, 1974. — С. 268.
73. Biotechn. Bioeng. V. 11, № 4, p. 701—710.
74. Пат. 62-281975 (Япония), МКИ³ А 62 Д 1/10. Протеиновый пенообразователь для тушения пожаров.
75. Пат. 62-129066 (Япония) МКИ³ А 62 Д 1/10. Протеиновый пенообразователь для тушения пожаров.
76. Пат. 126297 (ПНР), МКИ³ А 62 Д 1/00. Способ получения протеинового пенообразователя для низкократной пены. 47/1.
77. Пат. 98538 (ПНР), МКИ³ А 62 Д 1/00. Способ получения концентрата для получения низкократной пены. 113/3-1.
78. Пат. 63-23229 (Япония), МКИ³ А 62 Д 1/04. Пенообразователь для тушения пожаров. Ф. 5.

79. Пат. 2179043 (Великобритания), МКИ³ А 23 3/02. Пенообразователь. 21/3-2.

80. Пат. 476848 (Австралия), МКИ³ А 62 Д 1/00. Онетушащий состав и устройство для его подачи. 233/3-1.

81. Пат. 62-16655 (Япония), МКИ³ А 62 Д 1/00. Добавка к пенообразователю для тушения пожаров. Ф/6.

82. Пат. 60-199469 (Япония), МКИ³ А 62 Д 1/02. Пенообразователь для тушения пожаров. 19/86.

83. Пат. 255731 (Европа), МКИ³ А 62 Д 1/02. Пожаротушащая композиция.

84. А. с. 1321428 (СССР). Способ получения пенообразователя для тушения пожаров / *Баженов С.В. и др.* // Открытия. Изобретения. — 1987. — № 87.

85. Пат. 4770794 (США), МКИ³ В 01 13/00. Пенообразователь для тушения пожаров.

86. Поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. *А.А. Абрамзона*. — Л.: Химия, 1979. — 376 с.

87. А. с. 1357026 (СССР). Способ получения пенообразователя для тушения пожаров / *Бакаева В.М., Билкун Д.Г. и др.* // Открытия. Изобретения. — 1987. — № 47.

88. *Тихомиров В.К.* Пены. Теория и практика их получения и разрушения. — М.: Химия, 1983. — 264 с.

89. А. с. 19397 (НРБ). Пенообразователь для тушения пожаров и способ его получения / *Русичев П.А., Атанасов А.В.* // Открытия. Изобретения. — 1978.

90. А. с. 1353447 (СССР). Пенообразующий состав для тушения пожаров / *Тайсумов Х.А., Шароварников А.Ф. и др.* // Открытия. Изобретения. — 1987. — № 43.

91. А. с. 1292703 (СССР). Морозоустойчивый пенообразователь для тушения пожаров / *Шароварников А.Ф. и др.* // Открытия. Изобретения. — 1987. — № 8.

92. А. с. 1353446 (СССР). Пенообразователь для тушения пожаров / *Тайсумов Х.А.* // Открытия. Изобретения. — 1987. — № 48.

93. Пенообразующие композиции для пожаротушения полярных жидкостей / *Вернигорова В.Н., Прошина Н.А., Кругляков П.Н., Шалеева О.А.* / Пензенский инж.-стр. ин-т. — Пенза, 1987. — 7 с. — Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, № 54-ХII 87.

94. А. с. 1373406 (СССР). Огнетушащая композиция и способ ее приготовления / *Малинин В.Р.* // Открытия. Изобретения. — 1986. — № 6.

95. *Flek A.* NEUES umweltschonendes Schaummittel fur Ubungen // Brandschutz, 1987, V. 41, № 9, p. 358, 361 32/4.

96. Пат. 142562 (ГНР), МКИ³ А 62 Д 1/02. Пенообразователи для тушения пожаров.

97. *Cowan G.* Is the use of plain water alone nowan fire-fighting practice? // Fire 1987, V. 80, № 990, p. 43, 66/5.

98. А. с. 700148 (СССР). Пенообразующий состав для тушения пожаров // Открытия. Изобретения. — 1979. — № 44.

99. Пат. 531820 (Испания), МКИ³ А 62 Д 1/02. Промышленное получение огнетушащего состава.

100. Пат. 5237319 (Япония), МКИ³ А 62 Д 1/00. Пенообразующий состав огнетушащий.

101. Пат. 61-185325 (Япония), МКИ³ В 01 Ф 17/42. Пенообразователь для тушения пожаров с улучшенной устойчивостью пены.

102. Пат. 256352 (ПНР), МКИ³ А 62 Д 1/00. Пенообразующее нетоксичное средство для борьбы с пылью в промышленности.

103. Пат. 61-280877 (Япония), МКИ³ А 62 С 1/02. Пенообразователь для тушения пожаров.

104. Пат. 4594167 (США), МКИ³ А 62 С 1/12. Пенная пожаротушащая композиция.

105. Пат. 255731 (Европа), МКИ³ А 62 Д 1/02. Пожаротушащая композиция.

106. Пат. 213527 (Европа), МКИ³ С 081 1-28. Пенообразующие композиции и способы их использования.

107. Пат. 1533111 (Великобритания), МКИ³ А 62 Д 1/04. Способ повышения устойчивости огнетушащей пены.

108. Пат. 276912 (Европа), МКИ³ А 62 Д 1/04. Пенообразователь для тушения пожаров или подавления испарения.

109. Пат. 62-117571 (Япония), МКИ³ А 62 Д 1/02. Пенообразователь для тушения пожаров с улучшенной текучестью и высокой огнетушащей способностью.

110. Пат. 4031961 (США), МКИ³ А 62 С 1 1/00. Огнетушащая композиция для тушения пожаров нефти и бензина.

111. Шароварников А.Ф. К вопросу о механизме контактного разрушения пен органическими растворителями // Коллоидн. журн. — 1983. — Т. 45. — № 3. — С. 616–618.

112. Огнетушащая эффективность пены низкой кратности из пленкообразующего пенообразователя, подаваемого под слой продукта / Бычков А.И., Гришин В.В., Аксёнов В.П., Росляков В.И. // Теорет. и эксперим. вопросы автомат. пожаротушения: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1987. — С. 32–43.

113. Накакуки А. Историческое изучение вопросов тушения пожаров в нефтяных резервуарах, оборудованных системой подачи под слой // Хайкан гидзюу кэнкю кекайси. — 1981. — № 21. — № 2. — С. 73–77.

114. Новое в технологии соединений фтора / Под ред. Н. Исикавы. — М.: Мир, 1984. — 592 с.

115. Пат. 4718182 (США), МКИ³ А 62 Д 1/00. Пенообразователь для тушения пожаров.

116. Пат. 60-259279 (Япония), МКИ³ А 62 Д 1/00. Водный пленкообразующий протеиновый пенообразователь с хорошей сохраняемостью.

117. Пат. 8705299 (Международ.), МКИ³ С 07 К 11/22. Новые фторсодержащие поверхностно-активные вещества, производные от протеинсодержащих продуктов, их получение и использование.

118. Пат. 49958 (Европа), МКИ³ А 62 Д 1/02. Состав для тушения пожаров.

119. Пат. 255731 (Европа), МКИ³ А 62 Д 1/02. Пожаротушащая композиция.

120. Пат. 62-11870 (Япония), МКИ³ А 62 Д 1/04. Добавка в протеиновый пенообразователь для тушения пламени полярных органических жидкостей.

121. Angus to the rescue again // Fire, 1984, № 945, p. 558

122. Пат. 1546500, МКИ³ А 62 Д 1/00. Концентрат или водный раствор пенообразователя и способ тушения.

123. Prult of for years labour // Fire, 1987, V. 79, № 947, p. 48 40/2.

124. Addition to foam rauges // Fire Surv., 1986, V. 15, № 6, p. 49 39/2.

125. Has AFFF agent come of age? // Fire J., 1978, V. 2, № 1, p. 9-10, 27, 28 114/3-1.

126. Whittle J. Nash P. Fighting Fires in Oil storage tanks Using Base Injection of foam—part¹ // Fire Technol., 1978, V. 14, № 1, p. 15-27.

127. Nash P. Whittle J. Fighting Fires in Oil storage Tanks Using Base Injection of Foam — Part² // Fire Technol., 1978, V. 14, № 2, p. 147-158 217/3-1.

128. Application of foam in the petroleum industry // Fire Int., 1986, V. 10, № 98, p. 58 148/3-1.

129. Мияга М. Установки пожаротушения в нефтехранилищах путем введения пены под слой нефтепродукта. — 1987. — Т. 35. — № 6. — С. 39-45.

130. Widetschec O. Light Water als Loschmittel // Osterr. Feuer wehr, 1977, V. 31, № 8, p. 158-160 125/3-1.

131. Jho C. Spreading of Aqueous solutions of a Mixture of Flouro and hydrocarbon surfactans on liquid hydrocarbon substractes // J. Colloid Interface Sci., 1987, V. 117, № 1, p. 138

132. Woodman A.L., Richter H.P., Addicoff A., Gordon A.S. AFFF Spreading Properties at Elevated Temperatures // Fire Technol., 1978, V. 14, № 4, p. 26, 5-272 121/3-1.

133. Пат. 4090967 (США), МКИ³ А 62 С 1/00. Водный смачивающий и пленкообразующий состав.

134. Пат. 1566724 (Великобритания), МКИ³ А 62 Д 1/00. Композиции для тушения пожаров.

135. А. с. 1180015 (СССР). Пенообразователь для тушения пожаров / Билкин Д.Г. и др. // Открытия. Изобретения. — 1985. — № 35.

136. Пат. 53-22400 (Япония), МКИ³ А 62 Д 1/00. Водный пенообразователь огнетушащий.

137. А. с. 1398880 (СССР). Пенообразователь для тушения пожаров / Шароварников А.Ф., Дяглева Л.К., Теплов Т.С. и др. // Открытия. Изобретения. — 1988. — № 20.

138. Пат. 61-203981 (Япония), МКИ³ А 62 Д 1/02. Пенообразователь для тушения пожаров с улучшенной огнетушащей способностью.
139. А. с. 1375261 (СССР). Пенообразователь для тушения пожаров горючих жидкостей / Шароварников А.Ф. и др. // Открытия. Изобретения. — 1988. — № 7.
140. А. с. 1340766 (СССР). Состав пенообразователя для тушения пожаров / Кучер В.М., Гуда В.М., Меркулов В.Ф. и др. // Открытия. Изобретения. — 1987. — № 38.
141. Василенко В.Я. Огнетушащие составы на основе фторированных ПАВ для борьбы с эндогенными пожарами. / ВНИИ горноспасательных работ. — Донецк, 1987. — С. 8. — Деп. в ЦНИЭ уголь, № 4238, уп. 87.
142. Пат. 2732555 (ФРГ), МКИ³ А 62 С 1/12. Пожаротушащая композиция, включающая фторалифатическое и нефторированное ПАВ.
143. Пат. 63-28627 (Япония), МКИ³ С 09 К 3/32. Амфотерное соединение для подавления испарения углеводородов.
144. Пат. 4472286 (США). МКИ³ А 62 Д 1/00. Перфторалкиланион / перфторалкилкатионные ионные комплексы.
145. Пат. 523141 (Испания), МКИ³ А 62 Д 1/08. Промышленное получение огнетушащего средства.
146. Безродный И.Ф., Баратов А.Н., Реутт В.Ч. Обобщенная формула времени тушения пеной // Пожаротушение: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1984. — С. 18–28.
147. Emulseurs AFFF systems de protections pour l'industrie // Rev. Gen. Secur. 1981, V. 78, p. 37, 38 394/3-1.
148. Using the right foam is critical to achieving target response time // Fire. 1986, V. 78, p. 33, 34 38/1.
149. Verbessertes Brandschutz durch Light Water // Masch Anlag + Verfahrz., 1986, № 6, p. 68 27/2.
150. Schaummittel fur sprinkleranlagen // Sicherheitstechnik, 1979, V. 3, № 5, p. 30 102/3-1.
151. Uhrak J. Lanka voda ako hasiaci prostriedok // Pozarnik, 1988, V. 65, № 5, p. 12 54/5.
152. Light water-Feuerwehr Ztg, 1987, V. 13, № 11, p. 650.
153. Typ. SL 300 AFFF // Schweiz. Feuerwehr-Ztg. 1988, V. 14, № 3, p. 135.
154. Tongue-twisting fire-fighter // Mod. Railways, 1987, V. 44, № 470, p. 900.
155. Verbessertes Brandschutz durch water // Tiefban Berufsgenos 1986, V. 98, № 7, p. 496 26/2.
156. Installations d'extinction a mousse. Ansul AFFF // Face an Risque, 1980, № 168, p. 71–75 129/3-1.
157. New universal agent for liquid fires // Fire Prot. Rev. 1977, V. 444, № 40, p. 34.
158. Russel G. Foam-making concentrates: an assessment of today's products // Fire, 1980, V. 73, № 900, p. 21–29.

159. New Products 3M introduces new foam grade // *Int. Fire Chief*. 1980, V. 46, № 6, p. 80 99/3-1.
160. *Perry J.* Selecting the right chemical fire-fighting agent // *Plant Eng.* 1978, V. 32, № 19, p. 187-196.
161. Foam for chemical fires // *Fire Fight. Can.* 1986, V. 30, № 4, p. 23, 26 31/1.
162. Sthamer Schaumloschmittel MOUSSOL-AP-S // *Mag. Feuerwehr*. 1986, V. 11, № 10, p. 554-555.
163. *Suter M.* Schaum als Loschmittel // *Schweiz. Feuerwehr-Ztg.* 1987, V. 113, № 10, p. 557 30/4.
164. А4П. Новый тип многоцелевого пенообразователя: Проспект Biro S.A. Paris, с. 23.
165. *Szonyi S.A.* A propos de L'evolution des liquides emulseurs // *Rev. Techn. feu.* 1989, № 189, p. 110-112-114.
166. Пат. 1621721 (ФРГ), МКИ³ А 62 Д 1/02. Синтетический пенообразователь для тушения пламени органических, смешивающихся с водой жидкостей.
167. Verbessertes Brandschutz durch Light Water // *Masch Anlag + Verfahz.*, 1986, № 6, p. 68 27/2.
168. Пат. 4387032 (США), МКИ³ А 62 Д 1/00. Концентрированный пенообразователь для пожаротушения.
169. Пат. 62-473778 (Япония), МКИ³ А 62 Д 1/02. Пенообразователь для тушения пожаров.
170. Пат. 4536298 (США), МКИ³ А 62 Д 1/04. Водные пенные огнетушащие составы.
171. Пат. 61-100266 (Япония), МКИ³ А 62 Д 1/02. Пенообразователь для тушения пожаров с улучшенной сохраняемостью и термостабильностью.
172. Пат. 60-99272 (Япония), МКИ³ А 62 Д 1/02. Пенообразователь для тушения пожаров с высокой огнетушащей способностью.
173. Пат. 52-35238 (Япония), МКИ³ А 62 Д 1/00. Пенообразующая композиция.
174. Огнетушащая способность пенообразователя «Форэтол» / *Шароварников А.Ф., Зеленкин В.М., Теплов Г.С., Новожилов Е.П.* // *Пожаротушение: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1984. — С. 69-77.*
175. А. с. 929125 (СССР). Пенообразователь для тушения пожаров / *Зеленкин В.М., Шароварников А.Ф., Феоктистов А.Е. и др.* // *Открытия. Изобретения. — 1982.*
176. The use of aqueous film-forming foams // *Fire Prot.* 1985, № 580, p. 15-16 34/1.
177. *Szonui S., Cambon A.* De la mousse proteinique aux mousses synthetiques de la nouvelle generation // *Rev. Gen. Secur.* № 57, p. 75-80 38/2.

3. ОБЗОРНАЯ ИНФОРМАЦИЯ О СОВРЕМЕННОМ СОСТОЯНИИ РЫНКА ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДЛЯ ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ

3.1. Отечественные пенообразователи для тушения пожаров

До распада СССР большую часть отечественных пенообразователей для тушения пожаров производили в Башкирии, на Салаватском нефте-химическом комбинате. Это пенообразователи ПО-1, ПО-1Д, ПО-6К и ПО-1С, а также небольшие партии морозоустойчивого пенообразователя «Полюс». В качестве поверхностно-активной основы пенообразователей использовали смесь алкиларилсульфонатов натрия, которую получали сульфированием различных фракций керосина. Этот продукт являлся биологически жестким, поэтому все перечисленные выше пенообразователи к 2000 году были сняты с производства.

Биологически мягкие пенообразователи ПО-3А, ПО-3АИ, «Морозко» и «Сампо» производили в Эстонии. Небольшое количество пенообразователей марки ПО-1А и «ТЭАС» изготавливали в г. Новочеркасске и г. Шебекино, а пенообразователь «Форэтол» — в г. Ленинграде.

Начиная с 1995 года потребность в пенообразователях удовлетворялась за счет импорта преимущественно фторсодержащих пленкообразующих составов, таких как «Легкая вода» фирмы «ЗМ», «Petroseal» (FFFF) компании *Eau et Feu Angus Fire France*, «Hydral AFFF» фирмы «Сабо», «Sthamex» компании *Dr. Sthamer, Hamburg* и др. Одновременно начали создаваться отечественные производства пенообразователей.

Ниже представлена информация о марках пенообразователей и их производителях, которые получены путем изучения рекламных проспектов отечественных компаний за последние пять лет. Для получения более полной информации о конкретном производителе или пенообразователе достаточно использовать конкретное наименование в поисковой системе Интернета, например <http://www.rambler.ru/> или <http://www.yandex.ru/>.

ООО «Современные противопожарные технологии»

г. Клин Московской обл.

Шторм-Ф, Шторм-М.

ЗАО «Актив-Альянс»

г. Москва

«Натиск ОН», «Натиск НК», «Натиск НСК» (типа AFFF).

ОАО «Ивхимпром»

г. Иваново

ПО-6ТС, ПО-6ТС-В, ПО-6ТС-М, ПО-6ЦТ, ПО-6МТ, ПО-6ТФ-У (типа АFFF), ПО-6ТФ (типа АFFF), «Файрэкс».

ФГУП «Новочеркасский завод синтетических продуктов»

г. Новочеркасск

ПО-ЗНП, ПО-6НП, ПО-6НП-М.

ООО «Огонь и Вода»

г. Нижний Новгород

Фторсинтетические пленкообразующие:

«Тридол-РНН» (типа АFFF), «Нижегородский-АFFF», «Урал Стандарт».

Фторпротеиновый:

«Петрофилм-РНН» (типа FFFP «Урал Стандарт ННП»).

Пермский филиал РНЦ «Прикладная химия»

Фторсинтетические пленкообразующие:

ПО-6ФП, ПО-6АЗФ (типа АFFF), ПО-6МТ, «Форэтол».

БПО ОАО «Черномортранснефть»

Фторсинтетические пленкообразующие:

«Подслойный» (типа АFFF), «Мультипена» (универсальный).

ООО «СПО Щит»

г. Шебекино

ТЭАС, ТЭАС-НТ, «Морпен»; ПО-6ОСТ, ПО-6ЦВУ, ПО-6ЦФ (типа АFFF), ПО-6ЦФП (типа АFFF), ПО-6-ЦНТ, ПО-6ЦСТ*Э, ПО-3ОСТ*.

ЗАО «Эгида ПТВ»

г. Москва

ПО-6АЗФ (типа АFFF), «Полярный», «Меркуловский», «Меркуловский ТН», «Лесной».

ЗАО «Экохиммаш»

Костромская обл., г. Буй

Общего назначения: «Ликвид».

ЗАО «Экологические разработки в промышленности»

г. Москва:

«Биоверсал QF» (Bioversal QF).

ПО «Варинурм»

Эстонская Республика, г. Кивиыли, Сонда:

ПО-ЗАИ, «Сампо», «Морской».

НПР УП «Безопасность чрезвычайных ситуаций»

Республика Беларусь, г. Минск

Фторсинтетический: «Барьер-пленкообразующий».

ЗАО «Днепропетровское спецпредприятие «Пожтехника»

Украина, г. Днепропетровск

Пленкообразующий: «Барьер».

ООО ППО «Пирена»

Украина, Луганская обл.

Общего назначения для тушения пожаров: «Снежок-1».

ЗАО «Днепропетровское спецпредприятие «Пожтехника»

Украина, г. Днепропетровск

Пленкообразующий: «Барьер».

3.2. Зарубежные пенообразователи для тушения пожаров

Основой для обзора послужила международная выставка пожарного оборудования INTERSCHUTZ, прошедшая с 6 по 11 июня 2005 года в Ганновере.

Компании, выпускающие различные марки пенообразователей, представлены ниже в алфавитном порядке.

Angus Fire

GB—Thame Oxfordshire, England

Без добавок фторированных веществ: Syndura.

Пленкообразующие и устойчивые к спирту, фторпротеиновые:

Alcohol

Niagara Leaflet

Niagara 1 %—3 %, Niagara 3 %—3 %

Alcoseal 3 %—3 %, Alcoseal 3 %—6 %, Alcoseal 3 %—6 % LT.

Для тушения пожаров спирта фторсинтетические (AR-AFFF):

Tridol ATF 1 %—3 %, Tridol ATF 3 %—3 %, Tridol ATF 3 %—6 %.

Пленкообразующие фторпротеиновые (FFFF):

Petroseal Leaflet, Petroseal 3 %, Petroseal 6 %.

Водные пленкообразующие (AFFF):

Tridol S 1 %, Tridol S 3 %; Tridol C 3 %; Tridol S 3 % LT

Tridol S 3 % XLT

Tridol S 6 %, Tridol C 6 %

Tridol S 6 % LT

Tridol M 3 %, Tridol M 6 %.

Фторпротеиновые:

Tankmaster 3 % Leaflet

FP70 3 %, FP350 3 %, FP350 3 % LT, FP570 6 %, FP600 6 %.

Стандартные протеиновые:

Nicerol 6 %, Nicerol HC 3 %.

Для пены высокой кратности:

Expandol, Expandol LT.

ANSUL Incorporated

T-STORM™ 3x3, F703A Alcohol-Resistant AFFF (AR-AFFF).

Водные пленкообразующие (Aqueous Film-Forming Foam (AFFF):

ANSULITE® Premium 6 % (AFC-5) (AFFF)

ANSULITE® Premium 3 % (AFC-5-A) (AFFF).

Спиртоустойчивые:

THUNDERSTORM™ F-600A 3x6 AFFF

THUNDERSTORM™ F-603A, ATC 3x3 Freeze Protected

THUNDERSTORM™ F-606A, ATC 1x6 Freeze

THUNDERSTORM® ATC IX3 AR-AFFF

T-STORM™ 1x3 (AR-AFFF), F-701A

T-STORM™ 3x6 (AR-AFFF), F-787A.

Пленкообразующие:

T-STORM™ 3 % AFFF, F-783A

T-STORM™ 3 % Freeze Protected AFFF, F-203A.

Фторпротеиновые:

3 % Regular Protein Foam Concentrate

ANSUL-A™ Municipal «Class A» Fire

ANSULITE® 1 % Freeze Protected AFFF

ANSULITE® 3x3 Low Viscosity

ANSULITE® Alcohol Resistant (ARC) 3 % and 6 %.

Фторсинтетические пленкообразующие:

ANSULITE® AFFF 6 % (AFC-3)

ANSULITE® AFFF 1 %

ANSULITE® AFFF 3 % (AFC-3A)

ANSULITE® AFFF 3 % Freeze Protected

JET-X® Foam.

Для тушения пожаров класса «А»:

SILV-EX® «Class A» Fire Control.

Bio-Ex

F-69770 Montrottier, France

Для тушения пожаров:

BIO FOAM, BIO FLUOFOAM,

BIO FLUOPRO, BIO PROFILM.

Dafo Fomtec AB

Tyresö Radiovägen, Swiden

Водные пленкообразующие (Aqueous Film-Forming Foam (AFFF):

AFFF 3 % F; AFFF 3 % H; AFFF 3 % Plus;

AFFF 3 % A-25; AFFF 3 % ICAO; AFFF 3 % KZ.

Спиртоустойчивые:

AFFF ARC

ARC 1x1 Newtonian, ARC 1x3 UL, ARC 3x3 A

ARC 3x3 H, ARC 3x3 Newtonian, ARC 3x3 UL

ARC Miljö 3x6 FFFP ARC

FFFP ARC 3x3 Newtonian.

Многоцелевые:

MB-15 3 %, MB-15 6 %, MB Hi Ex Enviro 6 %.

Фторпротеиновые:

FFFP 3 %, FFFP 6 %.

Chemguard

USA – Mansfield, TX 76063

3 x 3 % Chemguard AR-AFFF

3 x 3 % UltraGuard AR-AFFF

3 x 6 % AR-AFFF.

Водные пленкообразующие (Aqueous Film-Forming Foam (AFFF):

1 % AFFF

3 % AFFF Freeze protected to -20 F

AFFF 6 %

3 % AFFF Military Specification

AFFF 1 x 3 %

3 % FFFP FOAM.

Для пен высокой кратности:

X-TRA, VEE.

DYAYAN

BG-9000 Varna

Фторсинтетические пленкообразующие:

DIMILEX AFFF 15 – 3 %

DIMILEX AFFF 15 – 6 %.

K. V. Fire Chemicals (India)

IND – Navi Mumbai 400703

Protein Foam

Fluoroprotein Foam

High Expansion Foam

Aqueous Film Foaming Foam

Alcohol Resistant Foam.

National Foam, Inc.

150 Gordon Drive, P.O. Box 270, Exton, PA 19341-1350

Водные пленкообразующие (Aqueous Film-Forming Foam (AFFF):

Aer-O-Water 1 % AFFF

Aer-O-Lite 3 % AFFF

Aer-O-Lite 3 % Freeze Protected AFFF

Aer-O-Lite 6 % AFFF

Aer-O-Water 3EM 3 % Mil Spec AFFF

Aer-O-Water 6EM 6 % Mil Spec AFFF.

Универсальные:

Universal Gold 1 % x 3 % AR-AFFF

Universal Plus 3 % x 6 % AR-AFFF

Universal CG-6 % (Coast Guard).

Протеиновые:

3 % Regular Protein

3 % Protein Cold Foam.

Фторпротеиновые:

XL-3, 3 % Fluoroprotein

Fluoroprotein XL-3E, 3 % Glycol Free High Expansion

TerraFoam 3 %.

Croda Kerr Ltd B

Kirkby, Liverpool L33 7TS England

Profoam 803/806 3/6 %.

Водные пленкообразующие (Aqueous Film-Forming Foam (AFFF):

Filmfoam A836 1/3/6 % AFFF

Filmfoam 913/916 3/6 % AFFF

Fluorofoam 903/906 3/6 %.

Протеиновый: Profoam 803/806 3/6 %.

Фторпротеиновые:

Fluoroprotein foam 3/6 % FFPF

Fluorofoam 803/806 3/6 %.

Пленкообразующие фторсинтетические:

Filmfoam 811, 813/816 1/3/6 % AFFF

Filmfoam A836.

Спиртоустойчивые фторсодержащие:

Fluorofoam 903/906

3/6 % Fluoroprotein foam 3/6 % FFPF

Filmfoam 913/916 3/6 % AFFF.

Profoam International

F-75014 Paris Profoam International Paris — France

Profoam Srl

Via Marconi, 21 San Pietro Mosezzo — Italy

Неньютоновские жидкости

Протеиновые:

PROTAL-P 6 P Std No Newt L 6 %

PROTAL-P 3 P Std No Newt L 3 %.

Фторпротеиновые:

PROFLON-FP 6 P FP No Newt L, M 6 %

PROFLON-FP 3 P FP No Newt L, M 3 %

PROSINTEX S Std No Newt L, M, H 3 to 6 %

PROSINTEX G S Std No Newt L, M, H 3 to 6 %

PROSINTEX A S Std No Newt L, M, H 0,1 to 1 %.

Ньютоновские пленкообразующие жидкости

PROFILM 6 S AFFF Yes Newt L, M 6 %

PROFILM 3 S AFFF Yes Newt L, M 3 %

PROFLEX 6 P AFFF Yes Newt L, M 6 %

PROFLEX 3 P AFFF Yes Newt L, M 3 %.

Фторпротеиновые, спиртоустойчивые:

PROVEX AR 6-6 P FP AR No Newt L, M 6 % 6 %

PROVEX AR 3-3 P FP AR No Newt L, M 3 % 3 %.

Фторсинтетические, спиртоустойчивые, псевдопластические:

PROSINTEX AR S S AR No Pseud L, M 6% 6%

PROSINTEX AR 3 S S AR No Pseud L, M, H 3 % 3 %

PROFILM AR 6-6 S AFFF AR Yes Pseud L, M, H 6 % 6 %

PROFILM 3-6 S AFFF AR Yes Pseud L, M, H 3 % 6 %

PROFILM 3-3 S AFFF AR Yes Pseud L, M, H 3 % 3 %

PROFLEX AR P AFFF AR.

SABOFOAM Srl

Lombardia, Italy

Синтетический: PLUREX N.

Протеиновый: FOAMIN P 6 %.

Пленкообразующий: A.F.F.F. Hydra 3 % 6 %.

Универсальный: Univex 6 %.

Фторпротеиновый: APIROL FX 6 %.

Solberg Scandinavian A/S

Фторсинтетические пленкообразующие:

Arctic Foam 201AF 1 % AFFF

Arctic Foam 203 3 % AFFF

Arctic Foam 203A 3 % AFFF

Arctic Foam 203Mil 3 % AFFF

Arctic Foam 206 6 % AFFF

Arctic Foam 206AF 6 % AFFF

Arctic Foam 783F 3 % AFFF.

Спиртоустойчивые:

Arctic Foam 600 3 %/6 % ATC

Arctic Foam 602 3 %/6 % ATC

Arctic Foam 603EF 3 % ATC

Arctic Foam 603F 3 % ATC

Arctic Foam 733 3 %/6 % ATC .

Dr. Richard Sthamer, Hamburg

Fabrik Chemischer Präparate

Фторсинтетические пленкообразующие:

STHAMEX — AFFF 1 %, STHAMEX — AFFF 3 %

STHAMEX — AFFF 6 %, STHAMEX — f-6

STHAMEX — f-15 / f-20 / f-25; STHAMEX — K.

Спиртоустойчивые:

MOUSSOL-APS f-25, MOUSSOL-APS f-15

MOUSSOL-APS 3/3

FOAMOUSSE — 3 6 3 %, FOAMOUSSE — 4 3 6 %

FLUOR-FOAMOUSSE 3 %

FLUOR-FOAMOUSSE 6 %.

Фторпротеиновые:

FOAMOUSSE — FFFP.

Williams Fire and Hazard Control Inc.

USA

Пленкообразующий:

THUNDERSTORM™ 1 % x 3 % F-601A ®.

Спиртоустойчивый, совместно с компанией «Ansul Incorporated»:

THUNDERSTORM™ ATC AR/AFFF 1 % x 3.

4. АНАЛИЗ ПЕНООБРАЗУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ

Обзор патентной литературы показал, что работы по созданию новых пенообразующих составов для тушения пожаров можно разделить на два направления: первое — традиционно базируется на применении углеводородных ПАВ, а второе — использует хотя бы один фторированный компонент.

Второе направление прогрессирует наибольшими темпами; при этом составы, содержащие фторированные ПАВ, преимущественно направлены на тушение горючих жидкостей, включая нефтепродукты и «полярные» водорастворимые соединения.

В рамках первого направления основное внимание исследователей связано с созданием биологически мягких композиций, которые на 70 % и более разлагаются в условиях специальной аэрации и в присутствии микрофлоры. Такие композиции допускается сбрасывать в сливную канализационную сеть после разбавления водой до санитарных норм.

4.1. Состав и свойства пенообразователей для тушения пожаров

Зарубежная классификация пенообразователей предусматривает разделение их по назначению и химическому признаку. Так, по химической природе ПАВ выделяются:

- пенообразователи на белковой основе, протеиновые; синтетические составы;
- фторпротеиновые пенообразователи;
- фторсинтетические составы;
- пенообразователи пленкообразующие типа AFFF;
- пенообразователи типа AFFF с добавками, обеспечивающими устойчивость к спиртам (пенообразователи противоспиртового типа — АТС);
- универсальные пенообразователи для тушения пожаров химических жидкостей всех классов.

Природа и химический состав углеводородных ПАВ, используемых в пенообразователях для тушения пожаров, мало изменились за последние 20 лет. В качестве основных представителей этих соединений следует выделить:

- первичные алкилсульфаты с различной длиной углеродной цепи;

- вторичные алкилсульфаты и алкилсульфонаты; оксиэтилированные алкилсульфаты;
- акиларилсульфонаты с различной длиной углеводородного радикала;
- полиалкилбензолсульфонаты с различным числом радикалов.

Перечисленные выше соединения относятся к группе анионоактивных ПАВ, применение которых позволяет получать пены средней и высокой кратности с помощью специфического пожарного оборудования — пеногенераторов эжекционного типа, образование пены в которых происходит на металлических сетках.

Вещества иной природы, например сульфопроизводные на белковой (протеиновой) основе, а также неионные ПАВ, применяются для получения низкократных пен и реже используются в пенообразующих композициях.

Специальные пенообразователи, базирующиеся на использовании фторированных ПАВ, отличаются от обычных пенообразователей необычно низким значением поверхностного натяжения их водных растворов, как правило менее 20 мН/м, в то время как углеводородные пенообразователи снижают поверхностное натяжение воды только до 35 мН/м. Эта особенность специальных пенообразователей позволяет предотвратить растекание углеводорода по пене в момент ее погружения в горючую жидкость, что обеспечивает такой пене высокую изолирующую способность и контактную устойчивость на разогретой поверхности нефтепродукта.

В качестве основы фторированных поверхностно-активных веществ используются:

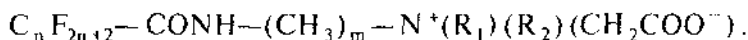
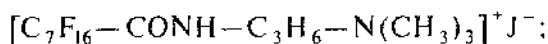
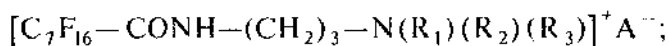
- амиды перфторкарбоновых кислот;
- олигомеры оксида гексафторпропилена и тетрафторэтилена;
- сульфопроизводные фторкарбоновых соединений.

По аналогии с углеводородными фторированные ПАВ используются в виде различных химических производных, включая соли кислот, амиды, оксиэтилированные соединения, и в виде катионных форм.

Высокая стоимость фторированных ПАВ требует резкого уменьшения их содержания в пенообразователях, что достигается комбинированием их с различными углеводородными соединениями. Этим объясняется то, что все существующие специальные пенообразователи являются многокомпонентными системами, включающими несколько представителей фторированных веществ и ряда углеводородных соединений.

Впервые фторсодержащие ПАВ были предложены в патенте компании «3М» [1]. Авторов привлекло необычайно низкое поверхностное натяжение водных растворов, в которых содержалось небольшое количество этих веществ. Впервые было получено поверхностное натяжение водного раствора, равное 15...16 мН/м.

В качестве фторсодержащих ПАВ предложены соединения, синтезированные на базе амидов, типичные представители которых приведены ниже:



Первые два соединения относятся к катионным, а третье — к амфолитным ПАВ.

Фторсодержащие ПАВ, подобно углеводородным, делятся в зависимости от структуры гидрофобных групп на четыре класса: *анионные, катионные, неионогенные* и *амфотерные*. Их химическая структура практически совпадает с химической структурой УПАВ, обладающих гидрофобными группами, а физико-химические характеристики в большой степени зависят от развитости фторуглеродных цепей гидрофобных групп. Атомы фтора обладают специфическими свойствами, отличными от свойств других галогенов. В частности, в связях $-CF_2-$ большая электроотрицательность атомов обуславливает возникновение, наряду с исходными ковалентными связями, ионных связей и, как следствие, высокую энергию связей. Благодаря этому фторуглерод отличается высокой термической и химической стабильностью. Диаметр атомов фтора превышает диаметр атомов водорода, поэтому атомы фтора полностью блокируют атомы углерода.

Специфические свойства фторсодержащих ПАВ позволили применять их в области создания пенообразующих композиций. Примеры составов пенообразователей приведены далее.

Состав [2] для тушения пожаров содержит 30–50 частей щелочной или аммонийной соли полиэфира серной кислоты оксиэтилированного жирного спирта, 3 части жирного спирта (лаурилового) как стабилизатора устойчивости, 15–20 частей растворителя жирного спирта, 15–40 частей воды, до 10 частей мочевины, 5–15 частей карбоксиметилцеллюлозы вязкостью от 1000 до 3000 сП, измеряемой в 2 %-ном водном растворе при 20 °С.

Карбоксиметилцеллюлоза вводится как загуститель для понижения стекания пены с вертикальных поверхностей, а также для увеличения времени выделения 50 % жидкости из пены. Мочевина повышает сохраняемость пенного концентрата и понижает седиментацию растворенной в нем карбоксиметилцеллюлозы. Таким образом, в этом составе имеются две добавки, играющие роль стабилизатора устойчивости пены: лауриловый спирт и карбоксиметилцеллюлоза.

Карбоксиметилцеллюлоза плохо совмещается с концентрированными поверхностно-активными веществами, что ведет к расслоению пенообразователя.

Состав [2] содержит (% масс.): анионоактивное соединение — 20–40; жирный спирт — 1,0–6,0 и в качестве второй стабилизирующей добавки натриевую соль сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой — 0,5–2,5, воду — 51,5–78,5.

Для приготовления 1 л состава смешивают 915 мл 30 %-ного водного раствора вторичных алкилсульфатов фракции C_{10} – C_{18} с 25 г натриевой соли сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой. Полученную смесь нагревают до 70–80 °С и выдерживают не менее 1 ч. После образования прозрачной однородной смеси в нее загружают 60 г жирного спирта фракции C_{10} – C_{16} , и смесь выдерживают при тех же условиях 30–40 мин до полного его растворения.

При содержании в пенообразующем составе (% масс.): 30 анионоактивного соединения, в частности вторичных алкилсульфатов фракции C_{10} – C_{18} ; 2,5 натриевой соли сополимера; 6,0 жирного спирта фракции C_{10} – C_{16} и 61,5 воды — наблюдается повышение устойчивости пены.

Состав [3] содержит (% масс.): анионоактивное соединение — 0,15–0,2; натриевую соль сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой — 0,05–0,2; воду — остальное.

В качестве анионоактивных соединений используют вторичные алкилсульфаты фракции C_{10} – C_{18} , алкиларилсульфонаты и алкилсульфонат натрия. Наиболее высокая устойчивость пенообразующего состава достигается при содержании в нем 0,15–0,2 % масс. анионоактивного соединения, что видно из табл. 4.1. В ней количество натриевой соли сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой для всех случаев составляет 0,1 % масс.

Таблица 4.1

Количество вторичных алкилсульфатов, % масс.	Пенообразующая способность	
	Кратность	Устойчивость
0,05	4,0	100
0,10	5,0	220
0,15	6,0	360
0,20	7,0	360

Входящая в состав натриевая соль сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой содержит 20 % метилметакрилата и используется в качестве стабилизатора пены (0,05–0,2). Наличие стабилизатора пены в составе менее 0,05 % масс. снижает огнетушащую эффективность состава, а более 0,05 % масс. — приводит к получению концентратов с вязкостью выше 200 сСт, что затрудняет получение рабочих растворов существующими эжектирующими устройствами.

Для приготовления 1 л состава смешивают 20 мл 5 %-ного водного раствора сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой с 6,6 мл 30 %-ного раствора вторичных алкилсульфатов и 973,4 мл воды при комнатной температуре.

Пенообразующий состав для тушения содержит неионогенные поверхностно-активные вещества, например смачиватели ОП-7 или ОП-10, оксиэтилированные алкилфенолы и воду. Для приготовления этого раствора 12 частей концентрата (30 %-ного водного раствора оксиэтилированного алкилфенола) растворяют в 88 частях воды. В результате получают 3,6 %-ный рабочий раствор пенообразующего состава, который используют для тушения жидкостей [4]. Однако этот состав не обладает достаточно высокой эффективностью при тушении эфиров.

Состав [5] содержит латекс бутадиен-стирольного каучука при следующем соотношении компонентов (% масс.):

Оксиэтилированный алкилфенол	3,0—6,6
Латекс бутадиен-стирольного каучука	5,0—32,0
Вода	Остальное

Устойчивые по отношению к эфиру пены получают при использовании латекса бутадиен-стирольного каучука марки СКБ-65ГПБ. Состав готовят растворением при перемешивании соответствующих количеств пенообразователя и латекса в воде. Оптимальным следует считать состав, содержащий 3,6 % оксиэтилированного алкилфенола и 10 % латекса.

Для приготовления состава [6] к раствору алкиларилсульфонатов добавляют карбонат аммония и после полного растворения при перемешивании вводят жирные спирты (ВЖС) фракции $C_{10}-C_{16}$. Составы, содержащие менее 45 % алкиларилсульфонатов, 10 % карбоната аммония и менее 0,4 % ВЖС (вода — остальное до 100 %), не обладают значительной огнетушащей эффективностью.

Составы, содержащие более 55 % алкиларилсульфонатов, 35 % карбоната аммония и более 1,2 % ВЖС (остальное — вода до 100 %), хотя и обладают значительной огнетушащей эффективностью, но отличаются наличием осадка, который не позволяет применять их в пожаротушении.

В табл. 4.1 приведены данные показателей качества составов с разным содержанием компонентов.

Предложен состав пенообразователя для флегматизации горючих газовых смесей [7]. Газовую смесь барботируют через пластину с отверстиями, расположенную под слоем пенообразователя, или пену генерируют на специальных пеногенераторах с принудительной подачей газа и раствора. Горючая газовая смесь, пропущенная через раствор, содержащий, например, синтетические поверхностно-активные вещества, капсулируется в ячейки пены. Пена поступает на сжигание с последующим сбросом очищенного от органических примесей газа в атмосферу. Газовую смесь пропускают че-

рез генератор пены, в который подают раствор пенообразователя следующего состава (% масс.):

Вторичные алкилсульфаты	5,6
Жирные спирты фракции $C_{12}-C_{16}$	0,7
Натриевая соль сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой	0,025
Вода	Остальное

Воспламенения смеси оксида этилена с воздухом в трубопроводе не происходит.

Для смеси аммиака и воздуха используют раствор пенообразователя состава (% масс.):

Вторичные алкилсульфаты	5,3
Жирные спирты $C_{12}-C_{16}$	0,8
Натриевая соль сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой	0,052
Вода	Остальное

Газ в составе пены направляют в топочное устройство на сжигание с последующим сбросом в атмосферу. Воспламенения газовой смеси в трубопроводе при концентрации выше 17 % не происходило.

Для смеси пропана и воздуха используют следующую рецептуру пенообразующего раствора (% масс.):

Вторичные алкилсульфаты	5,3
Жирные спирты $C_{12}-C_{16}$	0,6
Натриевая соль сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой	0,06
Вода	Остальное

Газ, пройдя через раствор, капсулируется в пену. Пену подают в топочное пространство при 900...1100 °С, где происходит сгорание. Загорания пропана в трубопроводе не происходит.

Способ пенной флегматизации исключает взрывоопасность газовых смесей, содержащих горючие вещества, при их очистке перед сбросом в атмосферу.

В качестве добавок, регулирующих температуру замерзания, используют гликоли [8, 9], эфиргликоли [10], пропиленгликоли [11]. Эти добавки обеспечивают температуру замерзания от минус 5 до минус 10 °С.

Пенообразователь на синтетической основе со стабилизатором содержит в качестве добавки, повышающей морозоустойчивость, гликоль, эфир гликоля, низшие спирты или их смеси, которые вводят в количестве 20–23 %. Температура замерзания пенообразователя такого состава около минус 15 °С [12].

Пенообразователь, содержащий смесь алкилсульфата (20–80 % масс.) и алкилсульфоната (10 % масс.), стабилизатор на основе диэфира многоатомного спирта (1–20 % масс.) и растворители типа одно-, двух- и многоатомного спирта (1–30 %), имеет температуру замерзания до минус 22 °С [13].

Состав пенообразователя [14] обеспечивает его использование для тушения пожара при низких температурах. Пенообразователь содержит в качестве добавки этилендиамин при следующем соотношении компонентов (% масс.):

Поверхностно-активное вещество	0,2–35
Этилендиамин	18–34
Вода	31–31,8

Для приготовления состава определенное количество поверхностно-активного вещества, воды и добавки смешивают в смесителе без нагревания до получения однородной прозрачной жидкости. Температура замерзания предложенного состава находится в пределах от минус 13 до минус 53 °С. Самую низкую температуру замерзания можно получить при максимальном количестве этилендиамина. Например, состав, содержащий (% масс.): сульфанола — 20, этилендиамин — 34 и воду — 46, имеет температуру замерзания минус 53 °С. Состав обладает также хорошими пенообразующими свойствами.

Пенообразователь [13] содержит смесь алкилсульфата (20–80 % масс.) и алкилсульфоната (10 % масс.), стабилизатор на основе диэфира многоатомного спирта (1–20 % масс.) и растворители типа одно-, двух- и многоатомного спирта (1–30 % масс.). Состав имеет температуру замерзания до минус 22 °С [13].

Пенообразователь содержит в качестве основы [15] поверхностно-активное вещество с повышенной морозостойкостью, обеспечивающей использование пенообразователя для тушения пожара при низких температурах. В качестве добавки состав пенообразователя содержит формамид при следующем соотношении компонентов (% масс.):

Поверхностно-активное вещество	0,2–35
Формамид	15–35
Вода	30–84,8

Для приготовления состава определенное количество поверхностно-активного вещества, воды и добавки смешивают в смесителе без нагревания до получения однородной прозрачной жидкости. Температура замерзания предложенного состава лежит в пределах от минус 12 до минус 38 °С. Самую низкую температуру замерзания состава можно получить при максимальном количестве добавки. Например, состав, содержащий (% масс.): алкилсульфат натрия — 20, формамид — 35 и воду — 45, имеет температуру замерзания минус 38 °С. Состав обладает также хорошими пенообразующими свойствами.

Морозоустойчивый пенообразователь на базе анионного поверхностно-активного вещества [16] содержит в качестве добавки щелочную соль пропионовой кислоты и дополнительно щелочь при следующем соотношении компонентов (% масс.):

Анионное поверхностно-активное вещество	19,6–57,0
Щелочная соль пропионовой кислоты	5,0–30,0
Щелочь	0,1–1,0
Вода	Остальное

Состав пенообразователя готовят путем добавления кристаллической соли щелочных металлов пропионовой кислоты к растворам поверхностно-активной основы в присутствии избыточной щелочи в необходимом количестве при 35...50 °С. После охлаждения до комнатной температуры состав прозрачен и не содержит посторонних включений.

Для получения пены этот состав может подсасываться к воде с помощью эжектирующих устройств.

Температура замерзания минус 30 °С достигается при введении 15 % масс. добавки. Для достижения той же температуры замерзания требуется ввести 30 % масс. формамида.

Ниже приведен оптимальный состав (% масс.), позволяющий достичь температуры замерзания пенообразователя от минус 15 до минус 58 °С:

Анионное поверхностно-активное вещество	19,6–45
Щелочная соль пропионовой кислоты	10–30
Щелочь	0,1–1,0
Вода	Остальное

Морозоустойчивый пенообразователь [17] содержит поверхностно-активное вещество, низкомолекулярный амин и воду. В качестве амина используют смесь моноэтаноламина с ацетоном или сульфатом моноэтаноламина в соотношении (0,1+2) : 1. Содержание компонентов следующее (% масс.):

Поверхностно-активное вещество	12,5–22,5
Смесь моноэтаноламина с ацетатом моноэтаноламина	10–50
или смесь моноэтаноламина с сульфатом моноэтаноламина	18–50
Вода	Остальное до 100

Пенообразователь готовят путем введения всех компонентов в водный раствор поверхностно-активного вещества либо поочередным приливанием в него расчетного количества моноэтаноламина и уксусной или серной кислоты.

Второй способ предпочтительнее, так как образующийся при первом способе ацетат или сульфат моноэтаноламина кристаллизуется и его тре-

буется разогревать, чтобы приготовить композицию. После охлаждения до комнатной температуры состав прозрачен и не содержит посторонних включений.

Для получения пены данный пенообразователь может подсасываться к воде с помощью эжектирующих устройств.

Оптимальные составы, позволяющие достичь температуры замерзания от минус 70 до минус 75 °С, имеют следующее соотношение компонентов (% масс.):

Поверхностно-активное вещество	12,5–15
Моноэтаноламин и ацетат моноэтаноламина или сульфат моноэтаноламина (в соотношении 2 : 1)	40–50
Вода	Остальное

Данный пенообразователь отвечает общим требованиям, предъявляемым к пенообразователям для тушения пожаров, обладает низкой температурой замерзания и пониженной щелочностью.

Пенообразователь [15] содержит (% масс.): ПАВ — 0,2–35, этилендиамин — 18–34, воду — 31–81,8. Температура замерзания оптимального варианта этого состава (20 % сульфанола, 34 % этилендиамина и 46 % воды) — минус 53 °С.

В пенообразователь, содержащий ПАВ, этилендиамин и воду, дополнительно введен ацетат этилендиамина в соотношении с этилендиамином 1 : (0,25+1) при следующем соотношении компонентов [18] (% масс.):

Поверхностно-активное вещество	18–40
Этилендиамин и ацетат этилендиамина	10–60
Вода	Остальное

Этот пенообразователь готовят либо путем введения всех компонентов в водный раствор ПАВ, либо поочередным приливанием в него расчетного количества этилендиамина и уксусной кислоты. Второй способ предпочтительнее, так как образующийся при первом способе ацетат этилендиамина закристаллизовывается и его требуется вновь разогревать, чтобы приготовить композицию. После охлаждения до комнатной температуры состав прозрачен и не содержит посторонних включений.

Для получения пены этот пенообразователь добавляют к воде с помощью эжектирующих устройств.

Из приведенных данных видно, что состав имеет пониженную щелочность и обеспечивает достижение низкой температуры замерзания.

Оптимальным составом, позволяющим достичь температуры замерзания минус 80 °С, является следующий (% масс.):

Поверхностно-активное вещество	18–22,5
Этилендиамин и ацетат этилендиамина (в соотношении 1 : 1)	50–60

Вода Остальное
Щелочность состава рН 10,4.

Пенообразователь, обладающий низкой вязкостью при охлаждении, готовят следующим образом [19].

Пример 1. Для приготовления 100 г пенообразователя смешивают (при перемешивании) 40 г сульфокислоты и 15 г этаноламина. В процессе нейтрализации температура смеси повышается до 120...130 °С. Затем смесь охлаждают до 60...70 °С и вводят 27,5 г воды (расчетное количество). Состав перемешивают до получения однородной жидкости и последовательно растворяют в нем 10 г ацетата натрия и 7,5 г хлорида натрия. После охлаждения до комнатной температуры из приготовленного таким способом концентрата готовят 2 %-ные рабочие растворы. Вязкость полученного концентрата 250 сП.

Пример 2. 40 г сульфокислоты нейтрализуют 15 г этаноламина. Смесь охлаждают до 60...70 °С, добавляют 25 г воды и перемешивают до получения однородной жидкости. Затем последовательно растворяют 10 г ацетата натрия, 5 г нитрита натрия и 5 г нитрата натрия. Вязкость охлажденного до комнатной температуры концентрата 266 сП.

Пример 3. Для приготовления 100 г пенообразователя с повышенной огнетушащей эффективностью смешивают 40 г сульфокислоты и 15 г этаноламина. В процессе смешения температура смеси повышается до 120...130 °С. Затем добавляют 2 г высших жирных спиртов и, перемешивая смесь, охлаждают ее до 60...70 °С, добавляют 25,5 г воды и продолжают перемешивать до получения однородной жидкости. Затем последовательно растворяют 10 г ацетата натрия и 7,5 г хлорида натрия. Вязкость концентрата 265 сП.

Критическая интенсивность подачи раствора на тушение составляет 0,03 л/(м²·с).

В состав пенообразователя [20] входят вторичные алкилсульфаты фракции С₆—С₁₆ и вода, а в качестве стабилизирующей добавки — хромат циклогексиламина в следующем соотношении (% масс.):

Вторичные алкилсульфаты фракции С₆—С₁₆ 20—30
Хромат циклогексиламина 0,05—1,0
Вода Остальное

Состав пенообразователя готовят обычным перемешиванием компонентов при 20—30 °С. Пенообразующая способность такого состава пенообразователя аналогична пенообразующей способности состава [15].

Состав пенообразователя на основе протеина и поверхностно-активных веществ двух видов: перфторированного и нефторированного алкил-, арил- или алкиларилсульфоната, содержит в качестве добавок силикат щелочного металла, нейтрализованный кислотой или кислой солью, — для стабилизации пены; мочевины, гуанидин, желатин, альбумин, полиэтилен-

оксид, поливинилпирроидон, карбоксиметилцеллюлозу — для регулирования вязкости и адгезии, а также сульфит и дитионит — в качестве ингибиторов коррозии.

Указанные ингибиторы легко окисляются кислородом воздуха, время их защитного действия не превышает 3 месяцев, поэтому они непригодны для пенообразователей, предназначенных для длительного хранения и эксплуатации [21].

Пенообразующий состав содержит органический сульфонат и сульфат (алкиларилсульфонат или алкилсульфонат, алкилсульфат); бромсодержащий насыщенный галоидалкан с числом атомов углерода 1–6 — для повышения огнетушащей эффективности; силикат калия — для стабилизации пены; антифриз — этиленгликоль; триэтаноламин — регулятор кислотности и нитрит натрия — в качестве ингибитора коррозии [11].

Введение нитрита натрия снижает коррозионную активность исходного раствора в 1,5–2 раза (до $1,8 \cdot 10^{-5}$ кг/(м²·ч), однако этот эффект сохраняется в течение 4–5 месяцев; в дальнейшем коррозионная агрессивность состава вновь повышается, а процесс коррозии принимает явный характер. Последнее ведет к появлению в металлических емкостях сквозных отверстий.

Пенообразователь [22] содержит алкиларилсульфонат, ингибитор коррозии и воду, в качестве ингибитора коррозии — смесь гидроксида натрия и хромат циклогексиламина в следующем соотношении (% масс.):

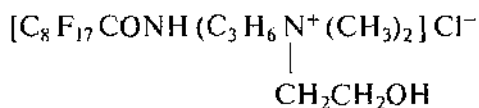
Алкиларилсульфонат	25–30
Гидроксид натрия	0,1–0,2
Хромат циклогексиламина	0,5–0,9
Вода	Остальное

Этот состав представляет собой концентрат пенообразователя, из которого растворением в воде в соотношении 1 : 16 получают рабочий раствор, пригодный для тушения. Коррозионная активность состава уменьшается в 2–4 раза.

Для оптимального варианта состава, содержащего (% масс.):

алкиларилсульфонат	27,0
хром циклогексиламина	0,7
гидроксид натрия	0,15
воду	Остальное,

скорость коррозии малоуглеродистой стали составляет $0,44 \cdot 10^{-5}$ кг/(м²·ч). Пенообразующие свойства остаются без изменения.



при следующем соотношении компонентов (% масс.):

Фторорганическое соединение	0,25—1,0
Вода	Остальное

Составы готовят растворением в воде соответствующей навески фторорганического соединения при 20 °С при перемешивании. Готовый пенообразователь представляет собой прозрачный, не расслаивающийся раствор, без посторонних механических включений.

Огнетушащая эффективность пенообразователя достаточно высока.

Наиболее низкая интенсивность подачи раствора пенообразователя наблюдается при концентрации 0,36 % масс. и равна 0,0128 кг/(м²·с).

При концентрациях, выходящих за вышеуказанные пределы, существенного повышения огнетушащей эффективности не наблюдается.

Составы на основе алкиларилсульфонатов отличаются от других пенообразователей простотой технологического процесса их получения, доступностью исходного сырья и относительно низкой себестоимостью. Однако эти составы обладают повышенной коррозионной агрессивностью по отношению к малоуглеродистой стали. Использование этих составов приводит к преждевременному выходу из строя пожарной техники.

Образование продуктов коррозии и кристаллизации на них активного вещества ведет к закупорке трубопроводов в автоматических системах, что снижает надежность работы установок.

Для снижения коррозионной активности растворов широко используют метод введения в них специально подобранных веществ — ингибиторов коррозии. В качестве ингибитора коррозии в состав вводят сульфиты и дитиониты [21]. Однако эти ингибиторы легко окисляются кислородом воздуха, в связи с чем их защитное действие не превышает 3 месяцев.

Состав пенообразователя содержит в качестве ПАВ органические сульфонаты и сульфаты (алкиларилсульфонаты, алкилсульфаты, алкилсульфонаты). В качестве ингибитора коррозии введен нитрит натрия, который снижает коррозионную активность исходного раствора в 1,5—2 раза в течение 4—5 месяцев. В дальнейшем коррозионная агрессивность состава вновь повышается, а процесс коррозии принимает «язвенный» характер [11].

Пенообразующий состав [26] содержит водный раствор алкиларилсульфоната, а в качестве ингибитора коррозии — синергетическую смесь бензотриазола и хромата циклогексиламина в следующем соотношении (% масс.):

Алкиларилсульфонат	25—30
Бензотриазол	0,1—0,2
Хромат циклогексиламина	0,1—0,3

Вода Остальное

Указанный состав отвечает концентрированному состоянию пенообразователя — «концентрата», из которого путем смешивания с водой в соотношении 1 : 16 получают рабочий раствор с концентрацией всех компонентов, уменьшенной в 16 раз. Благодаря этому коррозионная агрессивность рабочего раствора также будет понижена, что позволяет хранить не только «концентрат», но и готовый раствор.

Установлено, что скорость коррозии состава, содержащего оба вещества, меньше, чем сумма эффектов торможения процесса коррозии, которая может быть получена от введения каждого из ингибиторов в отдельности, т. е. доказано наличие синергетического эффекта.

Скорость коррозии малоуглеродистой стали в этом составе ниже по сравнению с другими, содержащими нитрит натрия, в 5 раз. Кроме того, введение дополнительных компонентов не отражается на пенообразующих свойствах композиции, т. е. не ухудшаются физико-химические показатели пенообразующего состава.

Пенообразующий состав содержит оксиэтилированный алкилфенол, воду и латекс пипериленстирольного каучука в следующем соотношении (% масс.) [27]:

Оксиэтилированный алкилфенол 2,4–6,6
 Латекс пиперилен-стирольного каучука 3,0–35
 Вода Остальное

Испытания различных марок латексов показали, что устойчивые по отношению к эфиру пены получают при использовании латекса пиперилен-стирольного каучука с содержанием полимера 41 %, выпускаемого под маркой ЛП-41.

Состав готовят растворением при перемешивании соответствующих количеств пенообразователя и латекса в воде.

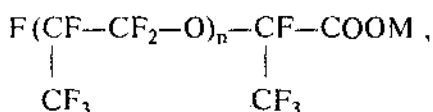
Оптимальным принят состав, содержащий 3,6 % оксиэтилированного алкилфенола, 10 % латекса пиперилен-стирольного каучука и воду.

Состав пенообразователя [28] включает (% масс.):

Сульфонат 17
 3,5 %-ный раствор альгината 82
 Дециловый спирт 1

Перед нанесением пены на спирт его необходимо предварительно разбавить водой до 70–75 % масс., в противном случае пена разрушается на поверхности этанола за 1–2 мин. Рабочие растворы необратимо теряют свои свойства во времени, что не позволяет хранить и использовать эти составы в автоматических системах пожаротушения, где не предусмотрены узлы разбавления концентрата водой. Поэтому необходим поиск путей для повышения устойчивости пены к действию этилового спирта.

В составе [29] в качестве стабилизатора служит синергетическая смесь солей алкиларилсульфоната и перфтороксаалкилкарбоновой кислоты на основе олигомеров оксида гексафторпропилена общей формулы



где $n = 3; 5; 7$; $M = K^+, Na^+, NH_4^+$.

Соотношение компонентов состава следующее (% масс.):

Алкиларилсульфонат натрия	15,0–40,0
Соль перфтороксаалкилкарбоновой кислоты на основе олигомеров ОГФП	3,0–8,0
Вода	Остальное

Для кратности перфтороксаалкилкарбоновые кислоты на основе олигомеров оксида гексафторпропилена с $n = 3; 5; 7$ далее будут называться соответственно: тетрамером, гексамером, октамером.

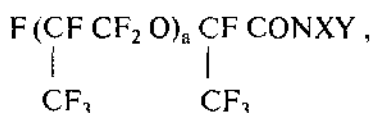
Результаты по устойчивости пены, полученной из 10 %-ных растворов составов, показывают, что водные растворы алкиларилсульфонатов с добавками солей перфтороксаалкилкарбоновых кислот на основе олигомеров оксида гексафторпропилена образуют пены, устойчивые на поверхности этилового спирта.

Пенообразователь для тушения пожаров гидрофильных жидкостей, в том числе этилового спирта, содержит фторированное ПАВ, кремнийорганическое ПАВ, тиксотропный полисахарид (склероглутан), а также другие ингредиенты различного назначения (до 15) и воду. Он образует устойчивую пену на поверхности этилового спирта [30].

Однако ввиду многокомпонентности пенообразователь сложен в приготовлении. Одним из основных компонентов этих составов является полимерное соединение, образующее при смешении с другими компонентами гелеобразную студенистую композицию. Высокая вязкость этих составов предохраняет их от расслаивания, однако усложняет процесс приготовления их рабочих растворов.

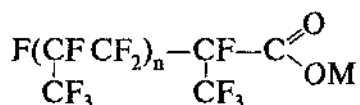
Присутствие в составе кремнийорганического соединения сокращает срок хранения состава, поскольку оно подвержено гидролизу в щелочной среде.

Пенообразователь [23] содержит от 1 до 10 % масс. производных перфтороксаалкилкарбоновых кислот на основе олигомеров оксида гексафторпропилена формулы



где $a = 1...3$; X — атом водорода; Y — гидрофильная группа, а в качестве растворителя — полисилоксан в 3–15-кратном количестве по отношению к массе фторуглеродного ПАВ. Этот состав предлагается для тушения пожаров полярных растворителей, в том числе низших спиртов.

Пенообразователь [31] содержит производное перфтороксаалкилкарбоновой кислоты на основе оксида гексафторпропилена, органический растворитель и воду, в качестве производного перфтороксаалкилкарбоновой кислоты на основе оксида гексафторпропилена — синергетическую смесь двух солей общей формулы



при $n = 2; 7$ и M — K^+ , Na^+ или NH_4^+ , а в качестве органического растворителя — этиловый спирт, при следующем содержании компонентов (% масс.):

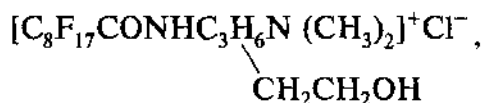
Соль «тримера» ОГФП	1–30
Соль «октамера» ОГФП	1–16
Этиловый спирт	2–35
Вода	Остальное

Для получения однородного прозрачного раствора пенообразователя первоначально растворяют соль «октамера» в избытке этилового спирта из расчета, что при последующем смешении его с водным раствором соли «тримера» содержание этилового спирта не должно быть ниже предельного, обеспечивающего растворение соли «октамера» ОГФП в водно-спиртовой смеси. Процесс смешения происходит при 18...20 °С.

В дальнейшем для кратности олигомерные кислоты с $n = 2; 7$ будут называться соответственно «тримером» и «октамером».

Пенообразующие составы на основе перфторированных ПАВ с добавками кремнийорганических соединений обладают устойчивостью пены к действию этилового и других низкомолекулярных спиртов [23].

Состав пенообразователя [32], включающий вторичные алкилсульфаты, содержит добавки фторорганического соединения формулы



сополимер акриловой кислоты и акрилат щелочного металла или этаноламина, а также воду в следующем соотношении (% масс.):

Вторичные алкилсульфаты (25 % масс.)	11–18
Сополимер акриловой кислоты с акрилатом щелочного металла, или аммония, или этаноламина	3–8,0
Фторорганическое соединение	2,2–4,0

Вода Остальное

Пенообразователь для тушения полярных гидрофильных жидкостей содержит поверхностно-активное вещество и стабилизирующую добавку — соль алыгиновой кислоты [33].

Пенообразователь для тушения полярных растворителей, в том числе бутилового спирта, содержит тиксотропный полисахарид, благодаря которому пена устойчива к гидрофильным жидкостям, фторорганическое ПАВ, *n*-метилпирролидон, децилсульфат натрия и воду [30].

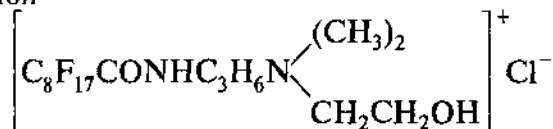
Пенообразователь [51] для тушения пожаров содержит фторорганическое соединение и воду (% масс.):

Алкиларилсульфонаты натрия 1,7–1,2

Фторорганическое ПАВ 0,006–0,5

Вода Остальное

В качестве фторорганического ПАВ использовано соединение с формулой



Пена, полученная из этого состава, устойчива к действию бутилового спирта.

Пенообразователь [34] содержит в качестве фторорганического соединения смесь перфторкислот $\text{C}_5\text{—C}_{10}$ и дополнительно моноэтаноламин в следующем соотношении (% масс.):

Смесь перфторкислот $\text{C}_5\text{—C}_{10}$ 0,18–8,0

Моноэтаноламин 0,06–2,56

Вода Остальное

Смесь перфторкислот $\text{C}_5\text{—C}_{10}$ содержит перфторпирановые $\text{C}_5\text{—C}_{10}$, перфторсебациновую и перфторпеларгоновую кислоту в следующем соотношении (% масс.):

Перфторфурановые кислоты $\text{C}_5\text{—C}_{10}$ 20–25

Перфторпирановые кислоты $\text{C}_5\text{—C}_{10}$ 20–25

Перфторсебациновая кислота 5–10

Перфторпеларгоновая кислота Остальное

Указанная смесь кислот получается в результате электрохимического фторирования исходных карбоновых кислот, поэтому специального приготовления не требуется. Моноэтаноламин вводят в смесь кислот в виде водного раствора в чистом виде с последующим добавлением воды. При смешении компонентов желательно поддерживать температуру смеси не выше 60 °С. Готовый пенообразователь прозрачен, вязкость концентрата не более 10 сП, реакция среды слабощелочная. Для получения эффективной пены

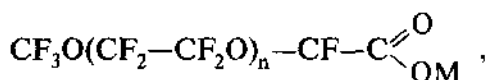
достаточно использовать 5–8 %-ные водные растворы предлагаемого концентрата. В процессе хранения пенообразователя его качество полностью сохраняется.

Оптимальный состав пенообразователя следующий (% масс.):

Смесь перфторкислот	1,0
Моноэтаноламин	0,32
Вода	Остальное

4.3. Составы на основе олигомеров ОТФП

Пенообразователь [35] в качестве фторорганического соединения содержит вещество формулы



где $n = 1...5$; $M = \text{NH}_4^+$, моно-, ди- или триэтаноламин, при следующем содержании компонентов (% масс.):

Алкиларилсульфонат натрия	5,0–10,0
Фторорганическое соединение	0,3–1,0
Вода	Остальное

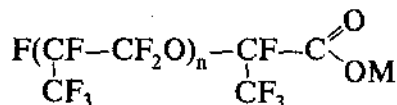
Пенообразователь готовится введением взятого в расчетном соотношении фторорганического соединения в подогретый до 40–50 °С водный раствор анионного ПАВ при перемешивании. Пенообразователь представляет собой прозрачную вязкую жидкость (не выше 8 сСт) светло-коричневого цвета. Как концентрат пенообразователя, так и его рабочий раствор (10 %) не теряют своих свойств в процессе хранения.

Полученные результаты показывают, что пены обладают высокой устойчивостью на поверхности бутилового спирта. Этот же пенообразователь может быть использован для тушения пожаров углеводородов.

Состав пенообразователя [31] содержит смесь солей двух гомологов ряда олигомерных перфторолигоэфиров гексафторпропилена и этиловый спирт при следующем соотношении компонентов (% масс.):

Соль «тримера»	1,0–30,0
Соль «октамера»	1,0–16,0
Этиловый спирт	2,0–35
Вода	Остальное

Структурная формула фторированного вещества имеет вид



где $M - Na^+, K^+$ или NH_4^+ .

Наличие в его составе этилового спирта (до 35 % масс.) делает пенообразователь пожароопасным, что ограничивает область его применения.

Пенообразователь для тушения полярных горючих жидкостей [36], включающий смесь перфторолигоэфирмонокарбоновых кислот на основе оксида гексафторпропилена, органический растворитель и воду, содержит в качестве перфторолигоэфирмонокарбоновых кислот — смесь солей общей формулы, в одной из которых $n = 1...2$, в другой $n = 10...23$; M — моно-, ди- или триэтаноламин, а в качестве растворителя — этиленгликоль в следующем соотношении (% масс.):

Соль перфторолигоэфирмонокарбоновой кислоты с $n = 1... 2$	0,1–2,5
Соль перфторолигоэфирмонокарбоновой кислоты с $n = 10... 23$	0,1–5,0
Этиленгликоль	3,0–35,0
Вода	Остальное

Пенообразователь получают смешиванием двух перфторолигоэфирмонокарбоновых кислот (с $n = 1...2$ и $n = 10... 23$) и добавлением в полученную смесь этиленгликоля при перемешивании.

Полученную смесь нейтрализуют моно-, ди- или триэтаноламином и после охлаждения до комнатной температуры добавляют воду. Полученная смесь — концентрат, из которого в дальнейшем готовят рабочие растворы.

Приготовление оптимального варианта состава пенообразователя. Для приготовления 100 г пенообразователя смешивают 75 г перфторолигоэфирмонокарбоновой кислоты с $n = 1...2$ и перфторолигоэфирмонокарбоновой кислоты с $n = 10$, затем добавляют 12 г этиленгликоля. Перемешав смесь, ее нейтрализуют диэтаноламином до щелочной реакции ($pH \sim 8...9$).

В процессе нейтрализации температура смеси повышается до 50...60 °С. Смесь охлаждают до комнатной температуры. Затем к полученной смеси добавляют воду до 100 г.

Из приготовленного таким способом концентрата для испытания готовят 2 %-ные рабочие растворы. Устойчивость пены, полученной из этих растворов, составляет 25 мин. Фторированные соединения обозначены ФС- n (где n — число элементарных звеньев гексафторпропилена в молекуле).

Данный состав обеспечивает получение устойчивой пены на изопропиловом спирте. Кроме того, пены этих составов достаточно устойчивы на других полярных растворителях (этаноле, ацетоне, бутаноле).

Состав [37] содержит следующие компоненты (% масс.):

Алкиларилсульфонаты натрия	25–30
Соль полиакриловой кислоты	2–6
Перфторированное ПАВ	1,5–6
Вода	Остальное

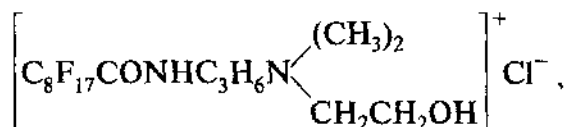
В качестве соли полиакриловой кислоты используется ее натриевая, калиевая, аммонийная, моно- и диэтаноламиновая соль, а также аналогичные соли полиметакриловой кислоты.

4.4. Составы на основе катионных фторсодержащих ПАВ

Пенообразователь [38] содержит алкиларилсульфонаты натрия, перфторированное ПАВ, производное полиакриловой кислоты и воду, в качестве производного полиакриловой кислоты — сополимер метакрилата натрия с бутилметакрилатом в следующем соотношении (% масс.):

Алкиларилсульфонаты натрия	25–35
Перфторированное ПАВ	1,5–6
Сополимер метакрилата натрия с бутилметакрилатом	0,5–6
Вода	Остальное

В качестве перфторированного ПАВ используют соединение под условным обозначением ФОП следующей структуры:



Составы готовят смешением при комнатной температуре 50 %-ных водных растворов рафинированных алкиларилсульфонатов натрия (РАС) с нейтрализованным заранее 15–20 %-ным водным раствором сополимера метакриловой кислоты с бутилметакрилатом и 20 %-ным водным раствором перфторированного ПАВ (ФОП) в соответствии с рецептурой.

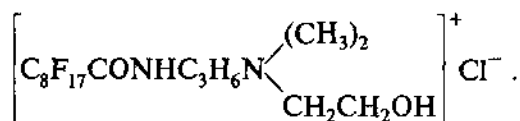
Состав для тушения пожаров полярных жидкостей содержит синтетическое ПАВ с добавками перфторированных, кремнийорганических ПАВ и полимерного соединения типа тиксотропного полисахарида (склероглутан) [30]. Для растворения необходим определенный интервал времени, что снижает оперативность их использования при тушении пожаров.

Пенообразователь [39] имеет следующий состав (% масс.):

Алкиларилсульфонаты натрия	25–30
Соль полиакриловой кислоты	2–6
Перфторированное ПАВ	1,5–6
Вода	Остальное

В качестве соли полиакриловой кислоты предложена ее натриевая, калиевая, аммонийная, моно- или диэтаноламиновая соль.

В качестве перфторированного ПАВ используется соединение следующего состава:



Состав [40] содержит алкиларилсульфонаты натрия, натриевую соль полиакриловой кислоты и дополнительно — натриевую соль перфторэнантовой кислоты ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COONa}$) в следующем количестве (% масс.):

Алкиларилсульфонаты натрия	25–30
Натриевая соль полиакриловой кислоты	2–6
Перфторированное ПАВ	1,5–3
Натриевая соль перфторэнантовой кислоты	1,0–2,5
Вода	Остальное

Составы готовят смешением при комнатной температуре 50 %-ных водных растворов алкиларилсульфонатов натрия с нейтрализованным едким натрием, 20 %-ным водным раствором полиакриловой кислоты и 10–20 %-ными водными растворами ФОРП и соли перфторэнантовой кислоты в соответствии с указанной рецептурой.

Для приготовления пенообразователя [41] последовательно смешивают в расчетном количестве 55 %-ный водный раствор алкиларилсульфоната (ААС), 50 %-ный водный раствор четвертизованного диметиламинопропан-амида перфтороксаоктансульфо-кислоты (ЧАС), жидкие перфтороксаалкил-монокарбонные кислоты оксида гексафторпропилена (ОФК) 25 %-ный водный раствор полиакриловой кислоты (ПАК), которая в смеси нейтрализуется моноэтаноламином до нейтральной реакции среды. Для получения пены и тушения использовали 10 %-ный водный раствор приготовленного пенообразователя. В табл. 1.22 [41] приведены результаты испытаний состава пенообразователя при разных соотношениях компонентов.

Наличие или отсутствие расслоения пенообразователя определяли через 30 суток его хранения совместно с погруженным в него наполовину образцом из стали.

Огнетушашая эффективность предлагаемого состава по отношению к ограниченно растворимому в воде бутанолу существенно выше, чем у известного, а по отношению к водорастворимым спиртам — этанолу и изопропанолу, а также к гептану в целом не хуже.

Температура замерзания состава низкая, а расслоение при хранении в контакте со сталью отсутствует.

Пределы содержания ЧАС, ОФК и соли ПАК обусловлены, с одной стороны, уменьшением огнетушашей эффективности по отношению к водорастворимым спиртам и гептану ниже уровня известного состава при их содержании соответственно 2,5; 0,6 и 3 % масс., а с другой — тем, что даль-

нейшее увеличение их содержания свыше 6; 2,2 и 7,5 % масс. соответственно почти не повышает огнетушащей эффективности состава.

Уменьшение содержания ААС в составе ниже 15 % масс. приводит к снижению его пенообразующей способности (кратности пены), а его увеличение более 26 % масс. существенно не повышает пенообразующей способности по сравнению с оптимальным содержанием.

Пределы содержания этиленгликоля определяются, с одной стороны, снижением температуры замерзания предлагаемого состава по сравнению с известным при его содержании ниже 6 масс. %, а с другой — незначительным эффектом снижения температуры замерзания при содержании этиленгликоля более 15 %.

Для приготовления состава [42] смешивают последовательно в расчетных количествах 50 %-ный водный раствор ААС, жидкие перфтороксаалкилмонокарбоновые оксиды гексафторпропилена со степенью олигомеризации 3–15 (ОФК). Добавляют 50 %-ный раствор четвертизованного диметиламинопропанамида перфтор-2,5-диметил-3,6-диоксановой кислоты оксида гексафторпропилена со степенью олигомеризации 3 (ЧАТ) и 25 %-ный водный раствор соли ПАК, которая в составе композиции нейтрализуется моноэтаноламином до нейтральной реакции среды. Для снижения температуры замерзания и предотвращения расслаивания состава при хранении в состав вводят этиленгликоль. Для испытания используют 10 %-ные водные растворы приготовленных образцов.

Огнетушащая эффективность состава по отношению к ограниченно растворимому в воде бутанолу существенно выше, а по отношению к водорастворимым спиртам — этанолу и изопропанолу, а также к гептану в целом не хуже. Пределы содержания ЧАТ, ОФК и соли ПАК обусловлены, с одной стороны, снижением огнетушащей эффективности по отношению к водорастворимым спиртам и гептану, а с другой — тем, что дальнейшее увеличение их содержания почти не повышает огнетушащей эффективности состава.

Уменьшение содержания ААС в составе ниже 13 % масс. приводит к снижению его пенообразующей способности, которая оценивается кратностью пены до величины, меньшей, чем у известного состава, а его увеличение свыше 25 % масс. существенно не повышает пенообразующей способности по сравнению с оптимальным содержанием.

Пределы содержания этиленгликоля определяются снижением температуры замерзания состава.

Для приготовления состава [43] последовательно смешивают в расчетных количествах 50 %-ный водный раствор ААС, 50 %-ный раствор четвертизованных диметиламинопропанамидов перфторэнантовой и перфторпеларгоновой кислот в этиленгликоле (ЧАА), жидкие перфторалкилмонокарбоновые кислоты оксида гексафторпропилена, этиленгликоль, 25 %-ный раствор полиакриловой кислоты, которая в составе нейтрализовалась моно-

этаноломином до нейтральной реакции среды, и воду. Для испытания используют 10 %-ные водные растворы приготовленных образцов. В табл. 1.24 [43] приведены конкретные примеры пенообразователей, экспериментальные характеристики времени тушения, температура замерзания.

Пределы содержания ЧАА, ОФК и соли ПАК обусловлены, с одной стороны, снижением огнетушащей эффективности по отношению к водорастворимым спиртам и гептану при их содержании соответственно 0,7; 0,4 и 3,0 % масс., а с другой — тем, что дальнейшее увеличение их содержания свыше 2,2; 2 и 7,5 % масс. соответственно почти не повышает огнетушащей эффективности состава.

Уменьшение содержания ААС в составе ниже 13 % масс. приводит к снижению его пенообразующей способности (кратности пены) до величины, меньшей, чем у известного состава, а его увеличение более 25 масс. % существенно не повышает кратность пены по сравнению с оптимальным составом.

Пределы содержания этиленгликоля определяются, с одной стороны, снижением температуры замерзания состава при его содержании менее 6 % масс., а с другой — незначительным эффектом снижения температуры замерзания при содержании этиленгликоля более 15 %.

Для приготовления пенообразователя [44] анионное поверхностно-активное средство нейтрализуют моноэтаноломином, затем добавляют соответствующее количество амида перфтороксаалкилмонокарбоновой кислоты (АПФК), воду до 100 %. Полученную смесь перемешивают до получения однородной жидкости, которая является концентрированным раствором (концентратом). Для получения пены используют 6–10 %-ные растворы.

Пример 1. Анионное ПАВ — алкиларилсульфокислоту нейтрализуют моноэтаноломином до слабощелочной реакции (рН 7...9), затем при перемешивании приливают АПФК ($n = 4...6$) и расчетное количество воды. После перемешивания определяют кислотность пенообразователя и при необходимости вновь добавляют моноэтанолламин для поддержания рН 8...9. При содержании ПАВ 2 %, а амида АПФК 0,6 масс. % в рабочем растворе устойчивость пены составляет на поверхности масляного альдегида 620 с, этилового спирта — 540 с, бутилового спирта — 900 с.

Пример 2. К 2,0 г алкиларилсульфоната натрия при перемешивании добавляют АПФК (4,0 г), и смесь тщательно перемешивают. С помощью добавок моноэтанолламина к смеси обеспечивают слабощелочную среду. Средняя степень полимеризации АПФК $n = 13...15$. Полученную смесь доводят водой до 100 г и для испытания используют 10 %-ные растворы. Устойчивость пены из этих растворов составляет на масляном альдегиде 680 с, на этаноле — 780 с, на бутаноле — 1220 с.

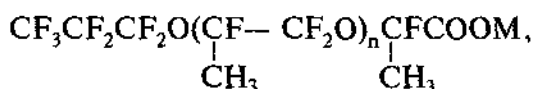
Пример 3. Перфтороксаалкилмонокарбоновую кислоту со степенью полимеризации 2...3 в количестве 2 г смешивают с АПФК ($n = 10...12$) и после гомогенизации нейтрализуют моноэтаноломином до рН 8...9. Полу-

ченный раствор доводят водой до 100 г и для испытаний используют 10 %-ный рабочий раствор. Устойчивость пены на масляном альдегиде 1280 с, на этаноле — 1140 с, на бутаноле — 1425 с.

Применяется способ тушения горючих жидкостей, включающий предварительное нанесение на поверхность горючей жидкости слоя полимерной композиции и последующее тушение пенообразователем [45]. В качестве полимерной композиции используют слой микрокапсул из негорючего легкоплавкого полимера, заполненных воздухом, газообразным или твердым продуктом, замедляющим или прекращающим горение. Этот слой уменьшает скорость испарения органического растворителя и является опорой для огнетушащей пены, вводимой извне с помощью специального приспособления. При возникновении пожара микрокапсулы плавятся и огнетушащий продукт распределяется по поверхности, образуя защитный слой.

Эффективность этого способа реализуется только при тушении прогреваемых и несмачивающих жидкостей — нефтепродуктов. При распространении этого способа на полярные гидрофильные органические жидкости не удается достичь требуемой устойчивости пены даже при введении большого количества микрокапсул из негорючего легкоплавкого полимера, заполненных воздухом, газообразным или твердым продуктом, замедляющим или прекращающим горение.

При способе тушения горючих жидкостей, включающем предварительное нанесение на поверхность полимерной композиции и последующее тушение пенообразователем, в качестве полимерной композиции используют состав [46], содержащий соль олигомера оксида гексафторпропилена общей формулы



где М — щелочной металл или аммоний; n = 6...8,

и низкомолекулярный органический растворитель в следующем соотношении (% масс.):

Соль олигомера оксида гексафторпропилена	3—10
Низкомолекулярный растворитель	90—97

Причем в качестве низкомолекулярного растворителя используют парафин или высший жирный спирт C₁₀—C₁₆. Соль олигомера оксида гексафторпропилена берут в количестве 0,008—0,48 г на 100 мл горючей жидкости.

Способ тушения горючих гидрофильных жидкостей предусматривает проведение следующих операций: приготовление полимерной композиции; подачу полимерной композиции как в твердом, так и в расплавленном состоянии на поверхность горячей жидкости или жидкости, находя-

щейся в пожароопасной ситуации; тушение обычными углеводородными пенообразователями.

Для приготовления однородной полимерной композиции нагревают парафин или высший жирный спирт до температуры на 5–8 °С выше точки их плавления. В расплавленный парафин или высший жирный спирт при интенсивном перемешивании постепенно добавляют соль олигомера оксида гексафторпропилена. В качестве низкомолекулярного растворителя, кроме парафина и высшего жирного спирта C_{10} – C_{16} , могут быть использованы и другие высшие предельные углеводороды, а также жидкость, защищаемая от пожара.

Пример 1. 97 г парафина расплавляют и при 40 °С и интенсивном перемешивании постепенно, небольшими порциями, добавляют 3 г натриевой соли декамера оксида гексафторпропилена, после чего смесь охлаждают до комнатной температуры. Приготовленную таким образом композицию в твердом состоянии подают на поверхность жидкости из расчета 0,06 г смеси на 100 мл жидкости. Устойчивость пены при испытании на 100 мл этанола, оцененная по отрезку времени с момента ее подачи до момента разрушения, составила 300 с.

Пример 2. В 90 г предварительно расплавленного высшего жирного спирта C_{10} – C_{16} вводят небольшими порциями при перемешивании 10 г аммонийной соли октамера оксида гексафторпропилена, после чего смесь охлаждают до комнатной температуры. В момент загорания или при возникновении пожароопасной обстановки приготовленную таким образом защитную композицию вновь расплавляют и в расплавленном состоянии подают на поверхность защищаемой от пожара жидкости в расчете 0,06 г на 100 мл жидкости. Устойчивость пены при испытании на 50 мл этанола составила 300 с.

Способ тушения горючих жидкостей обеспечивает значительное повышение устойчивости пен, полученных из пенообразователей ПО-3А, ПО-1Д, «Сампо», — до 900 с.

Способ тушения полярных жидкостей в резервуарах [47] реализуется путем подачи в верхний слой жидкости нерастворимого в ней углеводорода или смеси углеводородов с плотностью более низкой, чем плотность горючей жидкости, с последующей подачей пены на образовавшийся защитный слой.

Пример реализации способа. В горелку диаметром 18 см заливают 1 л этилового спирта и поджигают. Стандартное время свободного горения 180 с. Одновременно в мерном цилиндре смешивают 5 мл тетрафтордибромэтана с 245 мл гексадекана. Для ускорения растворения смесь перемешивают. По окончании времени свободного горения 250 мл 2 %-ного раствора тетрафтордибромэтана в гексадекане подают с интенсивностью 0,1 кг/(м²·с) через воронку с отводным отростком под слой спирта на глубину 10 мм от поверхно-

сти. Затем воронку убирают и через 45 с (период образования защитного слоя) тушат пламя пеной кратностью 100 из пенообразователя ПО-1Д.

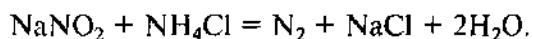
Интенсивность подачи пенообразователя 0,08 кг/(м²·с). Время тушения 50 с.

Способ тушения полярных жидкостей в резервуарах [48] заключается в том, что в верхний слой горючей жидкости подается защитный агент, нерастворимый в горючей жидкости. Причем в защитный агент предварительно вводят 0,01–0,1 %-ный водный раствор моноалкилфенилового эфира полиэтиленгликоля. Соотношение компонентов состава следующее (% масс.):

Углеводород или смесь углеводородов	75–90
0,01–0,1 %-ный водный раствор моноалкилфенилового эфира полиэтиленгликоля	10–25

В горелку диаметром 18 см заливают 1 л этилового спирта и поджигают. Одновременно готовят защитный агент — смесь углеводорода и гексдекана с водным раствором моноалкилфенилового эфира полиэтиленгликоля (АФЭП) путем перемешивания в течение 60 с. Смесь, эмульсию, подают через воронку под слой спирта на глубину 10 мм от поверхности, измеряя при этом время образования защитного слоя по всей поверхности спирта. Затем на поверхность сформировавшегося защитного слоя подают пену из 6 %-ного раствора пенообразователя ПО-1Д кратностью 100 с интенсивностью подачи по раствору 0,08 кг/(м²·с) до полного тушения.

Способ [49] реализуется посредством протекания термохимической окислительно-восстановительной реакции между компонентами, растворимыми в водном слое, протекание которой происходит от тепла пламени или автономного источника. В качестве примера компонентов, растворенных в водном слое и способных к термохимическому выделению инертного газа, даны смеси нитритов щелочных металлов и водорастворимые соли аммония:



В качестве фторсодержащего стабилизатора используют производные кислот, синтезированных на базе оксида тетрафторэтилена и оксида гексафторпропилена: монокарбоновых кислот (анионные ПАВ) и четвертичных аммонийных солей с перфторпелларгоновым или с перфторэнантовым радикалом (катионные ПАВ).

Оптимальное содержание компонентов, выделяющих газ, соответствует эквимолярному соотношению, а концентрация фторсодержащих стабилизаторов выбиралась как утроенная величина их критической концентрации мицеллообразования в солевом растворе нитрита и аммонийной соли. Для обеспечения лучшего растекания эмульсии по поверхности горячей жидкости дополнительно к фторсодержащим стабилизаторам добавляют анионные ПАВ, например алкиларилсульфонаты. Оптимальное соотноше-

ние фторированного и углеводородного ПАВ определяется в каждом случае экспериментально для обеспечения минимальных значений поверхностного натяжения водного раствора электролита с воздухом и межфазного значения раствора на границе с горючей жидкостью, что обеспечивает надежное и быстрое растекание слоя эмульсии по поверхности горючего.

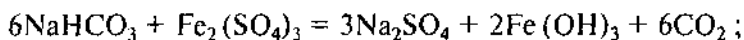
При использовании водных растворов с концентрацией неорганических компонентов, близкой к насыщению (около 30 % масс.), обеспечивается устойчивое газовыделение с небольшой интенсивностью в диапазоне температур от 10 до 30 °С. Такие растворы можно использовать для постоянного поддержания на поверхности жидкости тончайшего эмульсионного водного слоя. Для этой цели в водный раствор засыпают двойной, тройной избыток сухих солей, взятых в эквимольном соотношении, и расчетное количество фторсодержащего стабилизатора.

Эффективность способа проверялась экспериментально. Эффективность предотвращения повторного возгорания горючего после тушения испытана на модели резервуара диаметром 0,5 м и высотой борта 20 см. В качестве горючей жидкости использовали гептан и бензин.

Раствор с неорганическими компонентами и со стабилизатором заливается на дно модельной емкости, которая располагается над площадкой с горящим бензином. По мере горения модели резервуара водный раствор нагревается под действием пламени снизу, при достижении 55...60 °С начинается процесс выделения высокодисперсной газовой водной эмульсии, которая, поднимаясь через слой горючего, растекается по поверхности гептана и прекращает горение. После этого тушат площадку под моделью резервуара и определяют время, по истечении которого удавалось повторно разжечь горючее. Во всех опытах эмульсионный слой надежно в течение 30...90 мин препятствовал повторному воспламенению горючей жидкости.

Результаты испытания показывают эффективность и надежность способа тушения пламени горючих жидкостей в резервуарах.

Способ реализуется газообразующей химической реакцией кислоты с основанием в присутствии фторсодержащего стабилизатора. В качестве примера дисперсный газ получен в результате химического взаимодействия водных растворов бикарбоната натрия со смесью серной кислоты и сульфата железа по уравнениям:



В качестве фторсодержащего стабилизатора могут использоваться натриевые соли перфтороксаалкилкарбоновых кислот на основе оксида тетрафторэтилена следующей формулы:



где $n = 3...4$.

Допускается использование любой конструкции, позволяющей при возникновении пожара сливать вместе два раствора. Вместо новых растворов указанных веществ допускается смешивать один компонент, находящийся в водном растворе, с другим — сухим.

Тушение осуществлялось на модельном очаге пожара, представляющем собой цилиндрическую металлическую емкость диаметром 0,3 м и высотой 0,25 м. Горючая жидкость — гептан. На дно емкости под слой гептана помещали 200 см водного раствора-основания с концентрацией компонентов (% масс.):

Бикарбонат натрия	4,5
Фторсодержащий стабилизатор	0,1
Вода	Остальное

Над водным слоем раствора-основания в толще горючей жидкости закрепляли емкость с раствором кислоты, которая может быть легко опрокинута, что обеспечивает быстрое смешение реагентов и выделение дисперсного газа. В емкость наливали 10 см раствора кислоты с концентрацией компонентов (% масс.):

Серная кислота	20
Сульфат железа	25
Вода	Остальное

В качестве фторсодержащего стабилизатора использовали натриевые соли перфтороксаалкилкарбоновых кислот на основе оксида тетрафторэтилена указанной формулы.

Для выделения диспергированного газа емкость с раствором-кислотой переворачивали. Под слоем горючей жидкости проходила химическая реакция с выделением инертного газа (диоксида углерода), который, проходя через границу раздела, всплывал в виде эмульсии, растекающейся по поверхности и приводящей к прекращению горения. Образующаяся эмульсия надежно защищала от повторного возгорания. В качестве источника использовали пламя газовой горелки, расположенной на расстоянии 1 см от поверхности гептана.

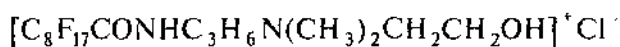
Способ повышения надежности тушения пожара реализуется следующим образом [50].

На дне резервуара под слоем горючего размещают водный раствор, содержащий фторированное поверхностно-активное вещество, и пропускают через него диспергированный нейтральный газ. При этом водный раствор может находиться на дне защищаемого резервуара или в отдельных емкостях, которые равномерно распределены по дну резервуара либо закрепляются под понтоном или плавающей крышей.

Газ пропускают через керамический насадок с диаметром пор не более 0,1 мм, установленный на высоте не более 0,05 м от днища в слое водного раствора. Если водный раствор располагают в нескольких отдельных емко-

стях, то насадки устанавливаются в каждом из них на высоте, указанной выше, а газ подается по гибким трубопроводам от коллектора, установленного внутри защищаемого резервуара и имеющего выход для подключения внешнего источника подачи газа. Диспергированный газ, проходя через слой водного раствора с фторсодержащим поверхностно-активным веществом, образует на границе «водный раствор — горючая жидкость» газовую эмульсию, которая, всплывая на поверхность горячей жидкости и растекаясь по ней, образует стойкий огнезащитный эмульсионный слой, препятствующий ее испарению и повторному возгоранию.

Концентрация фторсодержащих стабилизаторов выбирается как утренняя величина их критической концентрации мицеллообразования. Для обеспечения лучшего растекания эмульсии по поверхности горячей жидкости дополнительно к фторсодержащим стабилизаторам добавляют анионные ПАВ, например алкиларилсульфонаты. Оптимальное соотношение фторированного и углеводородного ПАВ определяют в каждом случае экспериментально для обеспечения минимальных значений поверхностного натяжения водного раствора электролита с воздухом и межфазного значения на границе «раствор — горючая жидкость», что обеспечивает надежное и быстрое растекание слоя эмульсии по поверхности горючего. Например, для тушения гептана и бензина водный раствор состоит из фторорганического ПАВ — стабилизатора (ФПАВ) формулой



и анионной добавки алкиларилсульфонатов натрия в следующем соотношении (% масс.):

ФПАВ	0,9
РАС	0,1
Вода	Остальное

Такие растворы можно использовать для поддержания на поверхности негорящей жидкости тончайших эмульсионных водных пленок, которые в течение нескольких недель могут предотвращать испарение горючего.

Пример. Испытания проводились на модельном очаге пожара, представляющем собой металлическую емкость диаметром 300 мм и с высотой борта 250 мм. В качестве горючей жидкости был взят гептан нормальный. В качестве диспергатора применен цилиндрический керамический насадок 15 мм и высотой 20 мм с диаметром пор 0,1 мм. В качестве тушащего газа использовали азот. Диспергатор располагали в центре модельного очага пожара на расстоянии 30 мм от дна. Расстояние от поверхности зеркала горючего до верхней кромки борта при испытании составляло 60 мм.

Под слой горючего наливали водный раствор с ФПАВ с вышеуказанной рецептурой с таким расчетом, чтобы он был по уровню на 20...25 мм выше верхней кромки диспергатора.

При испытании на возможность повторного возгорания после прекращения подачи тушащего газа использовали пламя часовой горелки, диаметр сопла которой составлял 0,8 мм, а длина пламени изменялась от 5 до 15 мм. Пламя горелки располагали на уровне борта модельного очага и на расстоянии 10 мм от поверхности горючего.

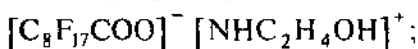
Испытания показали, что тушение происходит при удельном расходе воздуха $1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ и повторное возгорание по окончании подачи тушащего газа от пламени инициирующей горелки возможно не ранее чем через 20 мин.

Результаты показывают, что данный способ сокращает расход тушащего газа, повышает надежность тушения, предотвращая испарение с поверхности зеркала горючей жидкости, и, как следствие, снижает возможность повторного возгорания горючего после прекращения подачи тушащего газа.

Способ [50] реализуется следующим образом. Под слоем горючей жидкости в результате воздействия электрического тока на водный раствор бикарбоната натрия с фторсодержащим стабилизатором поверхностно-активного вещества, служащего стабилизатором, на поверхности электродов и в приэлектродном пространстве образуется эмульсия. Эмульсия поднимается, захватывая фторированный стабилизатор на границе раздела «водный раствор — горючая жидкость», всплывает и, растекаясь по поверхности горючей жидкости, образует эмульсионную водную пленку. Диспергирование газа начинается при подаче напряжения на электроды, помещенные в водный раствор. Для повышения производительности способа тушения в водный раствор добавляют реагенты, увеличивающие его электропроводность (например, двууглекислый натрий).

На дно цилиндрической емкости под слой гелтана помещали 200 см³ водного раствора с концентрацией компонентов (% масс.):

Смесь фторсодержащих веществ следующих формул:



с общей концентрацией компонентов 0,25

Двууглекислый натрий (сода) 2,0

Вода Остальное

Ток силой до 2 А пропускали через электроды, образованные стенкой емкости и пластиной в форме кольца, расположенной по контуру стенки емкости. Объем залитого раствора полностью покрывал кольцевой электрод.

При воздействии электрического тока на раствор на стенках электродов выделялся газ, который, проходя через границу раздела «водный раствор — горючая жидкость», образовывал эмульсию. Всплывая и растекаясь по поверхности горючей жидкости, эмульсия вызывала прекращение горения и надежно защищала от повторного возгорания. В качестве источника

возгорания при испытании использовали пламя газовой горелки, расположенной на расстоянии 1 см от поверхности горючей жидкости.

Результаты испытаний показали, что этот способ повышает надежность тушения.

Таким образом, анализ патентной литературы позволил сделать вывод о том, что в области создания специальных пенообразователей основное внимание уделяется смесям фторированных и углеводородных ПАВ с присущими им специфическими свойствами, позволяющими снизить концентрацию фторированных ПАВ в составе пенообразователя.

4.5. Экспериментальное исследование пенообразователей на основе бинарных смесей ПАВ

Смешение ПАВ разной природы приводит к необычайно низкому поверхностному натяжению, значение которого ниже величины поверхностного натяжения чистого фторированного ПАВ.

Экспериментальное исследование поверхностно-активных свойств бинарных смесей ПАВ направлено, с одной стороны, на поиск конкретных рецептур, позволяющих обеспечивать процесс пенообразования при минимальном содержании фторированного компонента, а с другой — на выявление закономерностей формирования таких систем, которые отличаются от индивидуальных компонентов повышенной поверхностной активностью.

Такие смеси ПАВ получили название «синергетические», а их отличие от обычных смесей заключается в отсутствии аддитивного вклада каждого из компонентов в изучаемое свойство системы. В данном случае эффект синергизма проявится в заметном понижении ККМ смеси в сравнении с индивидуальными компонентами.

4.6. Поверхностная активность водных растворов пенообразователей, созданных на базе смесей ПАВ различной природы

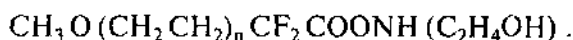
В качестве компонентов смесей использованы катионные, анионные и неионогенные фторированные ПАВ (соответственно КФПАВ, АФПАВ, НФПАВ), а также углеводородные ПАВ аналогичной природы (соответственно КУПАВ, АУПАВ и НУПАВ). Изучались системы ПАВ различной природы, например АФПАВ + КУПАВ, АФПАВ + АУПАВ, АФПАВ + НУПАВ и т. д.

Так, влияние катионного углеводородного ПАВ — цетилпиридиний-хлорида (ЦПХ) рассмотрено в смеси с перфторпеларгоновой кислотой, катионным фторсодержащим ПОФ-9 и углеводородным анионным алкиларилсульфонатом натрия.

Комплексное рассмотрение изотерм поверхностного натяжения одного вещества в сочетании с различными ПАВ позволяет выявить закономерности образования синергетических композиций ПАВ.

На основе изотерм поверхностного натяжения с воздухом и межфазного натяжения на границе с гептаном рассчитан ряд параметров адсорбции как индивидуальных ПАВ, так и их бинарных смесей.

В ряду фторированных ПАВ производные олигомеров оксида тетрафторэтилена отличаются наибольшей поверхностной активностью в водных растворах, что связано с наличием в молекуле концевой оксифторметильной группы. Общая химическая формула этаноламинов ПОЭК (табл. 4.2):



Высокая поверхностная активность ПОЭК позволяет использовать эти вещества в очень малых концентрациях. Это особенно оправдано в связи с высокой стоимостью фторсодержащих ПАВ и малыми масштабами их производства.

На рис. 4.1 показаны изотермы поверхностного натяжения индивидуальных гомологов ряда ПОЭК, содержащих три, четыре и пять оксигрупп в молекуле кислоты. Несмотря на высокую поверхностную активность, эти соединения обладают низкой пенообразующей способностью и слабо стабилизируют пену, если продувать дисперсный воздух через растворы ПОЭК.

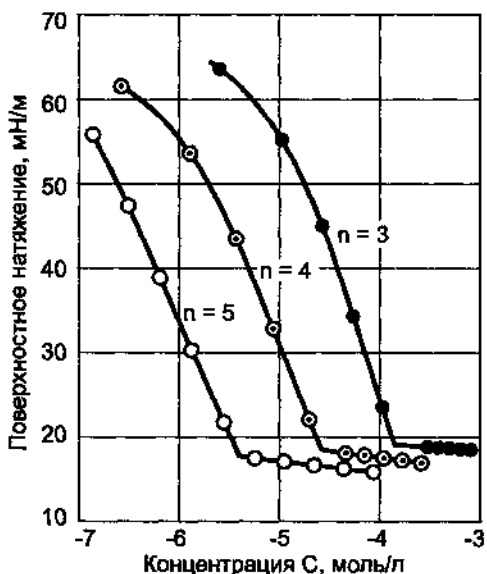


Рис. 4.1. Изотермы поверхностного натяжения моноэтаноламиновых солей карбоновых кислот, синтезированных на базе оксида тетрафторэтилена (ПОЭК); n – число оксигрупп в молекуле кислоты

Сравнительно небольшое содержание солей ПОЭК (около 0,02 % масс.) позволяет снизить поверхностное натяжение до 16 мН/м. Непосредственное применение столь разбавленных растворов для получения пеноэмульсии оказалось невозможным из-за низкой пенообразующей способности, поэтому к ним добавляли углеводородные анионные ПАВ типа алкилбензолсульфонатов.

Кроме того, добавление углеводородных ПАВ существенно понижало межфазное поверхностное натяжение. В результате комплексного использования фторсодержащих солей ПОЭК с алкилсульфонатом (Волгонат) и алкиларилсульфонатом удалось повысить значение коэффициента растекания водных растворов до 2...3 мН/м на поверхности октана.

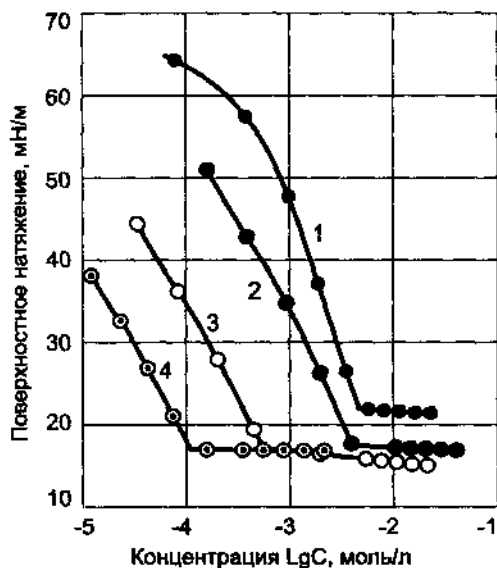


Рис. 4.2. Изотермы поверхностного натяжения амидов ПОЭК: 1 — Амид-2; 2 — Амид-3; 3 — Амид-4; 4 — Амид-5

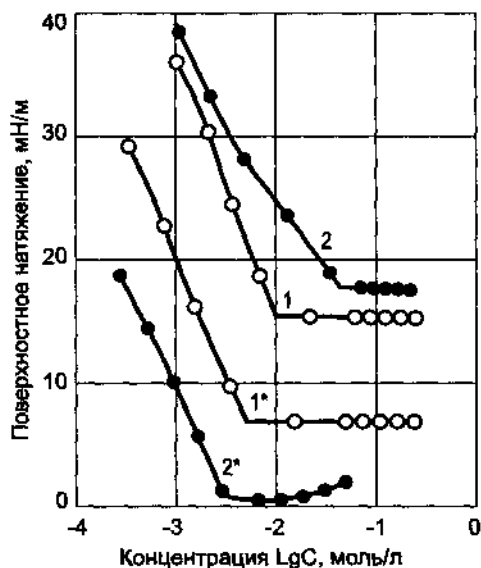


Рис. 4.3. Изотермы поверхностного (1, 2) и межфазного с гелтаном (1*, 2*) натяжения водных растворов: 1, 1* — ПОЭК-4; 2, 2* — ПОЭК-4 + 5% масс. NaHCO_3

Применение кислот ПОЭК и их композиций с углеводородными ПАВ планировалось для химического способа тушения пожаров. Их растворы содержат большое количество неорганических солей, поэтому исследовано влияние электролита на поверхностное и межфазное натяжение водных растворов ПОЭК.

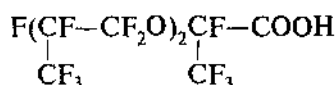
Если поверхностное натяжение на границе с воздухом несколько повысилось при введении в раствор 5 % масс. бикарбоната натрия, то межфазное натяжение на границе с гелтаном понизилось с 6,0 до 0,5 мН/м, что повысило вероятность формирования водных пленок на углеводороде и улучшило растекаемость пеноэмульсии на поверхности горючей жидкости; при этом коэффициент растекания составил около 3 мН/м.

Наибольшим коэффициентом растекания обладают растворы солей ПОЭК с числом оксигрупп 4 и 5 в молекуле при наличии около 5 % масс. бикарбоната натрия и до 10 % масс. карбоната аммония (рис. 4.2 и 4.3).

Введение этих солей потенциально увеличивает пленкообразующую способность раствора.

Наименование, формула химического соединения	Условное обозначение
Алкиларилсульфонат натрия $C_nH_{2n+1}ArSO_3Na$, $n = 8...13$	РАС
Алкансульфонат $(C_nH_{2n+1}C_mH_{2m+1})CHSO_3Na$, $n + m = 11...17$	Волгонат
Диэтаноламин жирной кислоты $C_nH_{2n+1}CON(CH_2CH_2OH)_2$, $n = 10...13$	ДЭАСЖК
Цетилпиридинийхлорид $[C_{18}H_{37}N(C_5H_5)]^+Cl^-$	ЦПХ

Наиболее доступным гомологом в ряду кислот олигомеров оксида гексафторпропилена (общая химическая формула)



является тримерная кислота, или ФПК-3. Этот гомолог обладает высокой поверхностной активностью в водных и водно-органических растворах, хорошо растворим в воде и не высаливается из растворов, несмотря на большое содержание неорганических солей. Как и в случае других фторсодержащих ПАВ, соли ФПК-3 плохо адсорбируются на границе с углеводородами, поэтому межфазное натяжение этих растворов выше и достигает 5...8 мН/м. Таким образом, без добавки углеводородных ПАВ водные растворы ФПК-3 не обладают положительным коэффициентом растекания на поверхности гептана, хотя по октану и декану вполне растекаются.

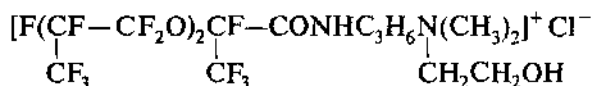
Для обеспечения эффекта растекания водного раствора ФПК-3 к нему добавляли различное количество сульфоната натрия (Волгонат), а также 3...5 % масс. бикарбоната натрия или карбоната аммония. Растворы с оптимальным соотношением компонентов имели следующие характеристики: поверхностное натяжение 18 мН/м, межфазное натяжение 1,6 мН/м и, соответственно, коэффициент растекания по гептану около 1 мН/м.

4.7. Составы на основе четвертичных соединений с фторсодержащим радикалом оксида гексафторпропилена

Пенообразующая способность четвертичных солей аммония с перфторированным радикалом невысока, поскольку даже небольшие примеси анионных ПАВ приводят к образованию недиссоциирующих комплексов, обладающих высокой адсорбирующей способностью, но не способных стабилизировать пены.

Примеси анионных ПАВ образуются в процессе получения одного из первых полупродуктов синтеза. Это — карбоновая кислота, которая обра-

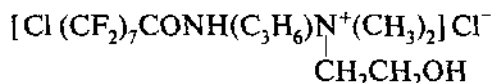
зуются на стадии олигомеризации из-за наличия примесей воды в исходном ангидриде и в амине. Поэтому четвертичные фторсодержащие соединения идут, собственно, как высокоактивные добавки к обычным анионным углеводородным ПАВ. Общая химическая формула соединения ЧАТ представлена ниже:



Изучен ряд систем, содержащих ЧАТ, где в качестве анионных ПАВ использованы алкилсульфонаты (АСНТ) и алкиларилсульфонаты. Обе системы образуют растворы с положительным коэффициентом растекания, но система ЧАТ — АСНТ явно предпочтительнее для использования в качестве пленкообразующей композиции.

4.8. Составы на основе четвертичных соединений с моноклорперфторкарбовым радикалом

Четвертичные соединения, содержащие перфторированный радикал с атомом хлора в концевой фторметильной группе (ЧАХ), являются более дешевыми в сравнении с другими, такими как ПОФ-9 или ЧАТ:



Поскольку замена в молекуле последнего атома хлора на фтор требует проведения электрохимического фторирования — энергоемкого процесса с низким выходом целевого продукта. Поэтому, несмотря на то, что соединения ЧАХ обладают меньшей поверхностной активностью (по сравнению с ПОФ или ЧАТ), были проведены экспериментальные исследования с целью выявления возможности создания на его основе синергетических композиций с углеводородными ПАВ.

Поверхностное натяжение ЧАХ-7 на границе с воздухом и гептаном оказалось около 19 мН/м, а межфазное — 2...3 мН/м.

В смеси с анионным углеводородным ПАВ—РАС образуются синергетические комплексы ПАВ, которые обладают меньшим значением ККМ, чем исходные индивидуальные компоненты смеси, что позволяет предположить возможность понижения концентрации фторированного ПАВ в рабочем растворе при реализации процесса пенообразования.

На рис. 4.4 представлены основные характеристики синергетической смеси ЧАХ-7 с ПОЭК-4, из которого ясно видно, что добавка ЧАХ-7 позволила обеспечить системе положительный коэффициент растекания по гептану.

Огнетушащая эффективность пены, полученной из раствора с различным соотношением компонентов в системе ЧАХ-7 с ПОЭК-4, представле-

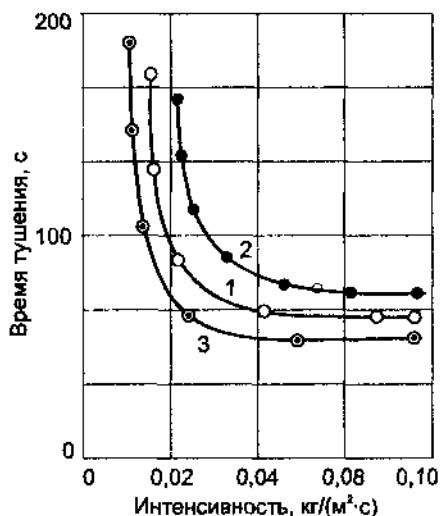
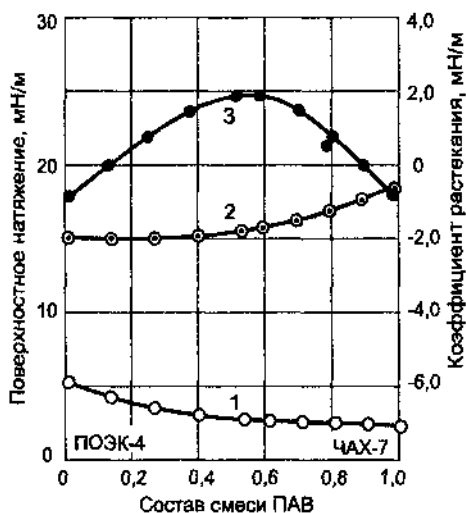


Рис. 4.4. Зависимость межфазного натяжения раствора с гептаном (1), поверхностного натяжения раствора (2) и коэффициента растекания раствора по гептану (3) от содержания компонентов в смеси ПОЭК-4 + ЧАХ-7 при их суммарной концентрации 0,1 % масс.

Рис. 4.5. Влияние состава компонентов в системе ЧАХ-7 + ПОЭК-4 на огнетушащую эффективность низкократной пены при коэффициенте растекания: 1 — 1,0 мН/м; 2 — 0,5 мН/м; 3 — 1,5 мН/м.

на на рис. 4.5. Из рисунка видно, что состав с большим коэффициентом растекания тушит пламя быстрее и имеет меньшую величину критической интенсивности подачи пены.

4.9. Составы на основе диэтаноламидов ПОЭК

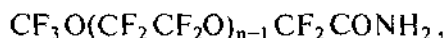
В предыдущем разделе рассмотрено поведение кислот, синтезированных на базе оксида тетрафторэтилена, как в виде индивидуальных соединений, так и в смесях. Добавление к производным моноэтаноламиновым солям ПОЭК низкомолекулярных электролитов привело к резкому понижению межфазного натяжения на границе с гептаном, что, по-видимому, связано с понижением диссоциации соли ПОЭК в сильном солевом растворе.

В связи с этим на базе ПОЭК были синтезированы амиды, которые практически не диссоциируют в водных растворах. Поэтому ожидалось, что добавки электролитов не будут сказываться на их поверхностной активности. Инертность ПАВ к электролитам важна при реализации подслоного способа, когда наличие низкомолекулярных соединений является необходимым условием для обеспечения процесса пенообразования.

Исследованы поверхностно-активные свойства четырех гомологов амидов ПОЭК (А ПОЭК) с различным числом оксигрупп в молекуле. Результаты исследований показаны на рис. 4.6. Амиды с 4 и 5 группами обладают высокой поверхностной активностью. Поверхностное натяжение снижается до 16...18 мН/м.

Как и ожидалось, добавление к амидам большой концентрации электролита практически не отразилось на изотермах поверхностного натяжения.

Для обеспечения пенообразующих свойств к растворам А ПОЭК добавляли анионное углеводородное ПАВ — алкилсульфонаты натрия. В результате получены два положительных эффекта: улучшилась стабилизация пены и снизилась рабочая концентрация фторированного компонента; при этом смесь практически не утратила поверхностной активности.



где $n = 2; 4; 5; 6$ — амиды перфторкарбоновых кислот на основе оксида тетрафторэтилена.

Водные растворы АСНТ имеют низкое межфазное и высокое поверхностное натяжение (рис. 4.7). Для простоты изложения в дальнейшем амиды ПОЭК будем называть просто «амиды» с указанием числа оксигрупп в их молекулах, а алкилсульфонаты — «Волгонат».

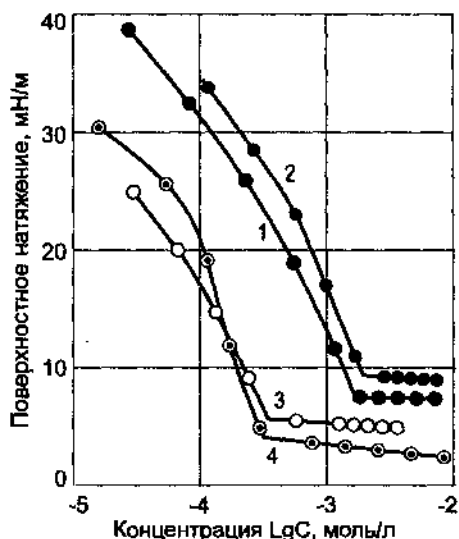


Рис. 4.6. Изотермы межфазного поверхностного натяжения растворов: 1 — А ПОЭК-2; 2 — А ПОЭК-3; 3 — А ПОЭК-4; 4 — А ПОЭК-5; углеводород — гептан

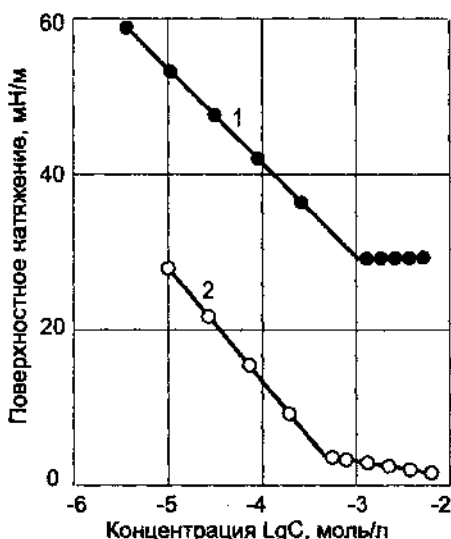


Рис. 4.7. Изотермы поверхностного и межфазного натяжения алкансульфонатов натрия (Волгонат): 1 — поверхностное натяжение; 2 — межфазное натяжение на гептане

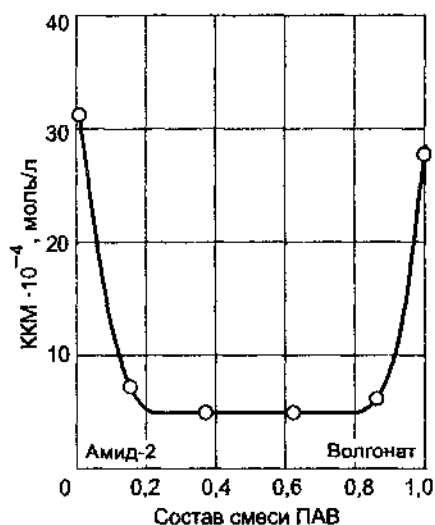


Рис. 4.8. Зависимость критической концентрации мицеллообразования от состава смеси в системе Амид-2 + Волгонат

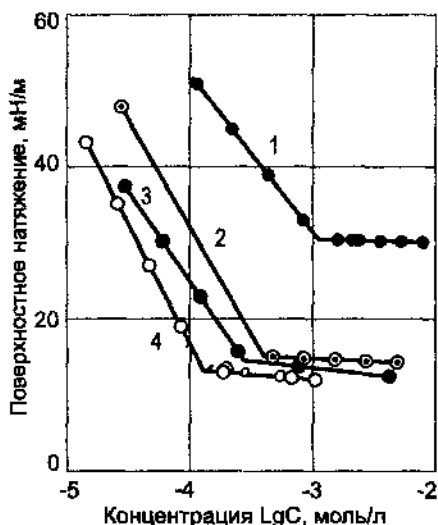


Рис. 4.9. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации для системы Амид-4 + Волгонат: 1 — Волгонат; 2 — Амид-4; 3 — Амид-4 50 % масс. + Волгонат 50 % масс.; 4 — Амид-4 20 % масс. + Волгонат 80 % масс.

Составы Амид-2 и Волгонат

При добавлении к Амиду-2 небольшого количества Волгоната изотермы поверхностного натяжения резко сдвигаются в область низких концентраций веществ; при этом несколько возрастает поверхностное, но сильно снижается межфазное натяжение с гептаном.

Анализ аналогичных изотерм, полученных для других сочетаний фторсодержащего и углеводородного ПАВ позволил проследить за изменением поверхностного и межфазного натяжений, а также величины ККМ во всем диапазоне концентраций компонентов (рис. 4.8). Величина ККМ снизилась в 5 раз по сравнению с ККМ Амид-2.

Состав Амид-4 и Волгонат

Как и в случае предыдущей системы, при добавлении Волгоната к Амиду-4 изотермы поверхностного натяжения смещаются в область меньших концентраций, причем величина ККМ смесей оказывается меньше, чем у Амид-4 (рис. 4.9).

Состав Амид-6 и Волгонат

Изотермы поверхностного натяжения смесей Амид-6 и Волгоната представлены на рис. 4.12. Коэффициент растекания раствора по гептану оказался положительным в широком диапазоне концентраций компонентов в смеси.

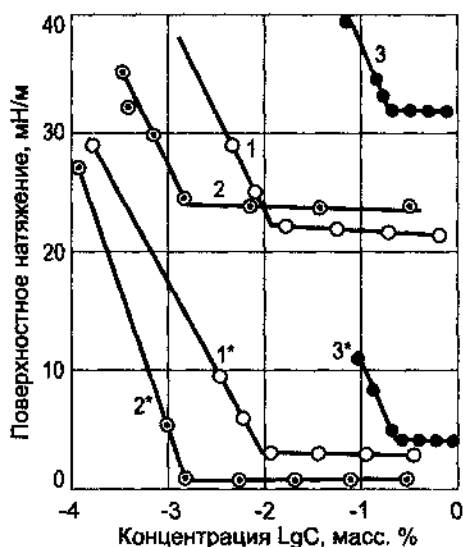


Рис. 4.10. Изотермы поверхностного (1, 2, 3) и межфазного с гелтаном (1*, 2*, 3*) натяжения водных растворов: 1, 1* — ЧАХ-7; 2, 2* — ЧАХ-7 + РАС (1:10); 3, 3* — РАС

Зависимость ККМ комбинированного ПАВ от состава указывает на сильное взаимодействие молекул обоих ПАВ, которое приводит к отклонению величины ККМ от аддитивной.

4.10. Система ПОФ-9 и МЭА ПФПК

Смеси катионного ПАВ ПОФ-9 и анионного МЭА ПФПК обладают синергетическим эффектом понижения критической концентрации мицеллообразования. Минимум кривой приходится на 40 % ПОФ-9 и 60 % МЭА ПФПК (рис. 4.11).

Поверхностное и межфазное натяжение растворов с различным соотношением компонентов изменяется незначительно.

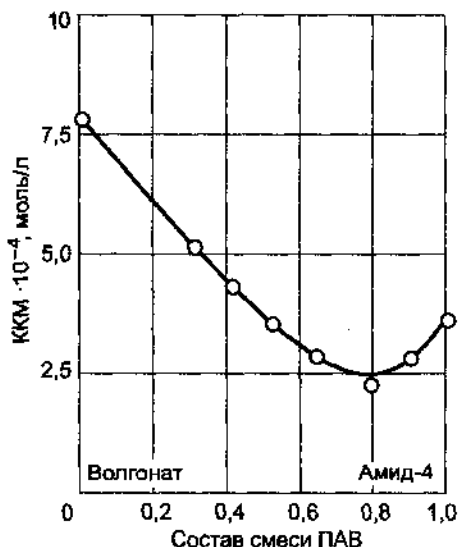


Рис. 4.11. Зависимость критической концентрации мицеллообразования от содержания компонентов в системе Амид-4 + Волгонат

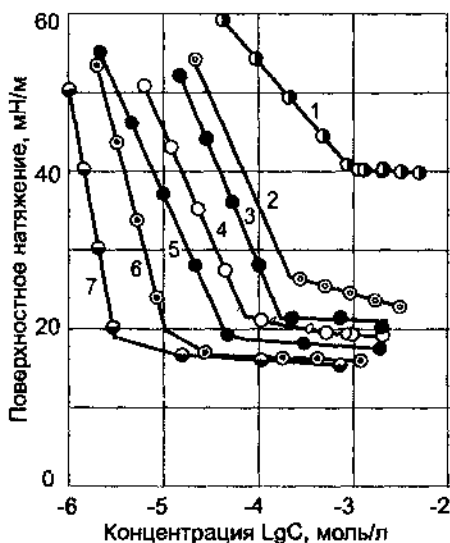


Рис. 4.12. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов смесей Амид-6 и Волгоната при содержании Амид-6 (% масс.): 1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 40; 5 — 60; 6 — 80; 7 — 100

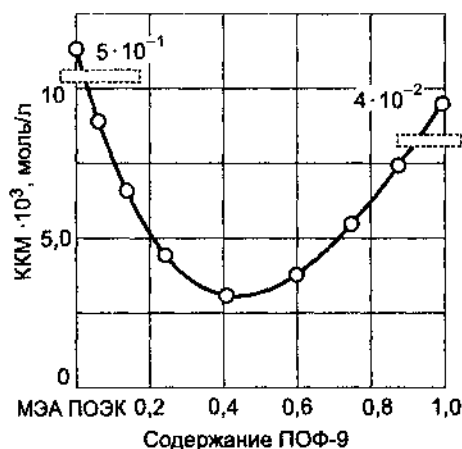


Рис. 4.13. Зависимость критической концентрации мицеллообразования от содержания компонентов в смеси МЭА ПОЭК + ПОФ-9

характеризует фазовое равновесие системы, и к этой диаграмме могут быть приложены способы анализа, позволяющие проследить за изменением состава смеси в процессе пенообразования. Если диаграмма зависимости ККМ от состава смеси ПАВ имеет минимум, то по аналогии с изоморфно кристаллизующимися системами можно предсказать, в какую сторону изменится состав исходного раствора в процессе прохождения диспергированного воздуха через водный раствор ПАВ.

Поскольку самопроизвольный процесс идет в сторону снижения свободной энергии системы, состав равновесной фазы должен меняться так, чтобы величина ККМ смеси возрастала, т. е. в пену будет переходить компонент с наибольшей поверхностной активностью. При наличии диаграммы с минимумом ККМ наибольшей поверхностной активностью обладает состав, отвечающий эвтектической концентрации компонентов.

Так, если смесь катионного и анионного ПАВ образует эвтектическую диаграмму с минимумом, значение которого ниже, чем ККМ каждого из компонентов, то в процессе пенообразования состав раствора будет обогащаться тем веществом, на стороне которого от эвтектики взята изучаемая концентрация.

Например, в системе ПОФ-9 — РАС (рис. 4.14) минимум на кривой зависимости ККМ расположен в области состава, содержащего 40 % ПОФ и 60 % РАС. Если исходный рабочий раствор содержит смесь, в которой концентрация РАС меньше 40 %, то в процессе пенообразования раствор будет обогащаться катионным ПАВ, а в пену будет переходить смесь ПАВ, соответствующая эвтектической концентрации компонентов.

Для анализа явлений, происходящих при образовании пены из растворов, содержащих смеси различных ПАВ, воспользуемся аналогией, которая характеризует фазовое состояние бинарных растворов с различной температурой плавления индивидуальных компонентов.

В качестве тройной точки, соединяющей кривые фазового перехода, является точка «а». Роль давления играет его двухмерный аналог — поверхностное давление, представляющее собой разницу между поверхностным натяжением воды и данного раствора.

Таким образом, зависимость критической концентрации мицеллообразования от состава бинарной смеси ПАВ

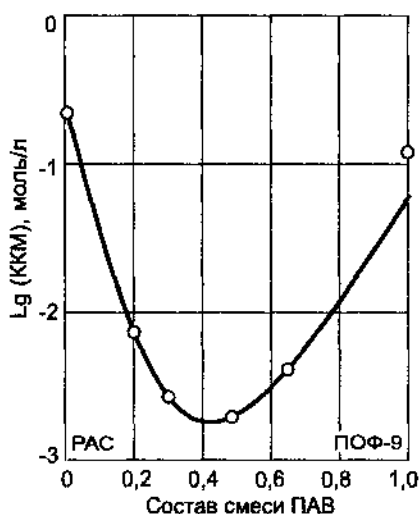


Рис. 4.14. Зависимость логарифма критической концентрации мицеллообразования растворов смесей ПОФ-9 + РАС от содержания компонентов

Таким образом, процесс образования пены сопровождается снижением концентрации ПАВ в исходном растворе и изменением соотношения компонентов.

Минимальная концентрация каждого из компонентов определяется их целевым назначением. Пенообразование, а точнее стабилизация пенной системы, осуществляется молекулами алкиларилсульфоната натрия, а снижение поверхностного натяжения, обеспечение растекания по поверхности ГЖ, обеспечение термоустойчивости пеноэмульсии и, наконец, образование практически монодисперсной системы с очень маленькими пузырьками — это функция фторированного катионного ПАВ — ПОФ-9.

4.11. Состав ПОФ с сульфанолам.

Обоснование пределов содержания компонентов

Огнетушащая эффективность этого состава неоднозначно связана с концентрацией компонентов. Наилучшим огнетушащим действием обладают составы с определенным взаимным содержанием четвертичной аммонийной соли с фторированным радикалом и сульфанола.

Наличие сульфанола резко повышает эффективные действия четвертичной аммонийной соли с фторированным радикалом, что позволило существенно снизить его содержание в водном растворе. Взятые в отдельности сульфанол и четвертичная аммонийная соль с фторированным радикалом в концентрации 0,18 % каждый не обеспечивает тушения горючего, а при их совместном использовании тушение достигается при 0,03 %, т. е. удается снизить концентрацию четвертичной аммонийной соли с фторированным радикалом практически в 10 раз.

Предлагаемая система состоит из четырех компонентов, включая воду. Ниже представлено обоснование содержания каждого из веществ.

Бикарбонат натрия

Минимальное содержание бикарбоната натрия определяется количеством углекислоты, необходимым для полного вспенивания водного раствора, содержащего четвертичную аммонийную соль с фторированным радикалом и сульфанол на нижнем пределе.

Водный раствор концентрации ниже 6 % при содержании 5,5 % частично остается на дне емкости, поэтому в качестве нижнего порога концентрации принято 6 %. Максимальное содержание определяется предельной скоростью газообразования, превышение которой приводит к образованию грубодисперсной пеноэмульсии. При концентрации соды 22 % масс. пеноэмульсия грубодисперсная и тушение практически не достигается. Поэтому верхний предел содержания бикарбоната натрия принят равным 20 %.

Оптимальное содержание соды составляет 10–15 % и колеблется в зависимости от концентрации четвертичной аммонийной соли с фторированным радикалом. Так, при концентрации четвертичной аммонийной соли с фторированным радикалом 0,08 % оптимальным является содержание соды 10 %, а при концентрации 0,15 % — 15 %.

Нижний концентрационный предел содержания четвертичной аммонийной соли с фторированным радикалом в огнетушащем составе определяется необходимостью предотвратить возможность смачивания и растекания горючего по пенным пленкам эмульсии. Эта возможность проявляется, когда коэффициент растекания водного раствора по горючему будет больше, чем по раствору, поэтому нижний порог концентрации, при котором достигается эффект тушения, принят равным 0,03 %.

Максимальное содержание ограничивается к склонности четвертичной соли с фторированным радикалом к эмульгированию горючего, что ведет к потере огнетушащей эффективности. Поэтому верхний предел содержания четвертичной соли с фторированным радикалом принят равным 0,8 %. Оптимальное содержание четвертичной соли с фторированным радикалом составляет 0,1 % и зависит от концентрации сульфанола.

Сульфанол

Сульфанол образует комплекс с четвертичной солью с фторированным радикалом, которая обладает синергетическим свойством по повышению термоустойчивости пены, концентрация колеблется в пределах от 0,01 до 0,04 %. Оптимальное содержание сульфанола составляет 0,02–0,03 % и колеблется в зависимости от концентрации четвертичной соли с фторированным радикалом.

При содержании четвертичной соли с фторированным радикалом 0,08 % оптимальным является содержание сульфанола 0,03 %, а при концентрации четвертичной соли с фторированным радикалом 0,15 % — 0,02 %.

Уменьшение содержания сульфанола в составе ниже 0,01 % приводит к снижению огнетушащей эффективности, а его увеличение более 0,04 % существенно не повышает огнетушащей эффективности по сравнению с оптимальным содержанием.

Максимальное общее содержание компонентов в водном растворе определяется, с одной стороны, эффективностью тушения, а с другой — экономической целесообразностью.

Так, при оптимальном содержании компонентов время тушения составляет 5 с, с увеличением содержания компонентов (% масс.) в 2 раза оно не изменяется — 5 с, при этом стоимость водного раствора возрастает в 2 раза.

Таблица 4.6

Влияние состава компонентов в смеси ПОФ + РАС на огнетушащую эффективность пены

Содержание компонентов в концентрате, % об.	Параметры процесса тушения		
	$J_{кр}$, кг/(м ² · с)	$J_{опт}$, кг/(м ² · с)	$Q_{уд}$, кг/(м ² · с)
5 % ПОФ-9 + 95 % РАС			
2 %-ный рабочий раствор	0,021	0,037	1,92
3 %- и 6 %-ные рабочие растворы	0,013	0,035	1,68
10 % ПОФ-9 + 90 % РАС			
2 %-ный рабочий раствор	0,013	0,025	1,5
10 %-ный рабочий раствор	0,025	0,040	2,2
20 % ПОФ-9 + 80 % РАС			
2 %-ный рабочий раствор	0,014	0,028	1,74
10 %-ный рабочий раствор	0,013	0,023	1,5
40 % ПОФ-9 + 60 % РАС			
10 %-ный рабочий раствор	0,007	0,023	1,34
30 % ПОФ-9 + 70 % РАС			
3 %-ный рабочий раствор	0,012	0,023	1,86
Примечание. $J_{кр}$ и $J_{опт}$ — критическая и оптимальная интенсивность подачи, $Q_{уд}$ — удельный расход пены.			

При повышении содержания в концентрате фторированного поверхностно-активного вещества ПОФ-9 (40 % ПОФ-9 + 60 % РАС) кривые тушения смещаются влево, т. е. критическая интенсивность уменьшается до 0,007 кг/(м² · с) (табл. 4.6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2,764,602 (США), кл. 260—404.5 QUATERNARY AMMONIUM ALKYLPERFLUORO AMIDES. / Arthur H. Ahlbrecht, White Bear Township // US Patent Office, опубли. 1956. Пат. 2139025 (ФРГ), кл. 61в, 2, опубли. 1973.
2. А. с. 581950 (СССР). Состав пенообразователя для тушения пожаров / Казаков М. В., Шароварников А. Ф., Дяглева Л. К., Одинец М. В. // Открытия. Изобретения. — 1977. — № 44.
3. А. с. 569314 (СССР). Состав пенообразователя для тушения пожаров / Казаков М. В., Шароварников А. Ф., Одинец М. В., Дяглева Л. К., Замотова А. В. // Открытия. Изобретения. — 1977. — № 31.

4. А. с. 163490 (СССР), кл. А 62 Д 1/00, 1964.
5. А. с. 882532 (СССР). Пенообразующий состав для тушения жидкостей / Баратов А.И., Казаков А.И., Долгов Э.И., Шароварников А.Ф. // Открытия. Изобретения. — 1981. — № 43.
6. А. с. 1353447 (СССР). Пенообразующий состав для тушения пожаров / Тайсумов Х.А., Шароварников А.Ф., Астапов А.Н., Навлычев В.Н. // Открытия. Изобретения. — 1987. — № 43.
7. А. с. 793583 (СССР). Способ сброса газовой смеси, содержащей горючие вещества, в атмосферу / Корольченко А.Я., Шароварников А.Ф., Иванов А.В. // Открытия. Изобретения. — 1981. — № 1.
8. Пат. 1621720 (ФРГ), 1967, Кл. 616, 2.
9. Пат. 3429810 (США), 1967. Кл. 252-3.
10. Пат. 2043247 (Франция), 1969. Кл. А 62Д.
11. Пат. 3609074 (США), 1968. Кл. 252-3.
12. Пат. 1959798 (ФРГ), 1969. Кл. 616, 2.
13. Пат. 2041562 (Франция), 1971. М. Кл. 2 А 62Д 1/00 (прототип).
14. А. с. 535089 (СССР). Состав пенообразователя для тушения пожаров / Казаков М.В., Шароварников А.Ф. // Открытия. Изобретения. — 1976. — № 42.
15. А. с. 535088 (СССР). Состав пенообразователя для тушения пожаров / Казаков М.В., Шароварников А.Ф., Горкуненко В.М. // Открытия. Изобретения. — 1976. — № 42.
16. А. с. 915866 (СССР). Состав пенообразователя для тушения пожаров / Шароварников А.Ф., Дяглева Л.К. // Открытия. Изобретения. — 1982. — № 12.
17. А. с. 1098552 (СССР). Пенообразователь для тушения пожаров / Шароварников А.Ф., Астапов А.Н. // Открытия. Изобретения. — 1984. — № 23.
18. А. с. 1074550 (СССР). Пенообразователь для тушения пожаров / Шароварников А.Ф., Астапов А.Н. // Открытия. Изобретения. — 1984. — № 7.
19. А. с. 1292793 (СССР). Морозоустойчивый пенообразователь для тушения пожаров / Шароварников А.Ф., Астапов А.Н. // Открытия. Изобретения. — 1987. — № 8.
20. А. с. 618117 (СССР). Состав пенообразователя для тушения пожаров / Билкун Д.Г., Гаевой Г.М. // Открытия. Изобретения. — 1978. — № 29.
21. Пат. 1349508 (Англия), 1970. Кл. А 5 А.
22. А. с. 762240 (СССР). Пенообразующий состав для пожаротушения / Шароварников А.Ф., Казаков М.В., Астапов А.Н. // Открытия. Изобретения. — 1978.
23. Пат. 1812531 (ФРГ), 1968. Кл. 61 в, 2.
24. Пат. 3562156 (США), 1971. Кл. 252-8.05.
25. А. с. 929124 (СССР). Пенообразователь для тушения пожаров / Билкун Д.Г., Казаков М.В., Шароварников А.Ф. // Открытия. Изобретения. — 1982. — № 19.

26. А. с. 789121 (СССР). Пенообразующий состав для пожаротушения / Шароварников А.Ф., Астапов А.Н. // Открытия. Изобретения. — 1980. — № 47.

27. А. с. 860783 (СССР). Пенообразующий состав / Долгов Э.И., Шароварников А.Ф., Беляев С.В. // Открытия. Изобретения. — 1981. — № 33.

28. А. с. 267346 (СССР). Кл. А 62 Д 1/02, 1968.

29. А. с. 929121 (СССР). Состав пенообразователя для тушения пожаров / Шароварников А.Ф., Зеленкин В.М., Пономаренко В.А. // Открытия. Изобретения. — 1982. — № 19.

30. Пат. 4060489 (США), 1977. Кл. 252-3.

31. А. с. 874077 (СССР). Пенообразователь для тушения пожаров / Шароварников А.Ф., Зеленкин В.М., Пучкова Г.М. // Открытия. Изобретения. — 1981. — № 39.

32. А. с. 929123 (СССР). Пенообразователь для тушения пожаров / Фектистов А.Е., Шароварников А.Ф., Зеленкин В.М. // Открытия. Изобретения. — 1982. — № 19.

33. Пат. 957443 (ФРГ), 1957. Кл. 61 в 2.

34. А. с. 1031439 (СССР). Пенообразователь для тушения пожаров / Теплов Г.С., Зеленкин В.М., Шароварников А.Ф. // Открытия. Изобретения. — 1983. — № 28.

35. А. с. 1375261 (СССР). Пенообразователь для тушения горючих жидкостей / Шароварников А.Ф., Зеленкин В.М., Пучкова Г.М., Павлова Н.Б., Мухаметшин Ф.М. // Открытия. Изобретения. — 1988. — № 7.

36. А. с. 1117066 (СССР). Пенообразователь для тушения полярных горючих жидкостей / Шароварников А.Ф., Дяглева Л.К., Пономаренко В.А. // Открытия. Изобретения. — 1984. — № 37.

38. А. с. 965434 (СССР). Пенообразователь для тушения пожаров / Зеленкин В.М., Спицина Н.И., Шароварников А.Ф. // Открытия. Изобретения. — 1982. — № 38.

39. А. с. по заявке 2999334/26 (СССР). Кл. А 62 Д 1/02, 1980.

40. А. с. 965435 (СССР). Пенообразователь для тушения пожаров / Зеленкин В.М., Шароварников А.Ф., Казаков М.В. // Открытия. Изобретения. — 1982. — № 38.

41. А. с. 1476657 (СССР). Пенообразователь для тушения пожаров горючих жидкостей / Шароварников А.Ф., Теплов Г.С., Дяглева Л.К. // Открытия. Изобретения. — 1986.

42. А. с. 1476658 (СССР). Пенообразователь для тушения горючих жидкостей / Теплов Г.С., Дяглева Л.К., Шароварников А.Ф. // Открытия. Изобретения. — 1986.

43. А. с. 1480183 (СССР). Пенообразователь для тушения горючих жидкостей / Дяглева Л.К., Шароварников А.Ф., Теплов Г.С., Зеленкин В.М. // Открытия. Изобретения. — 1986.

4. Анализ пенообразующих композиций для тушения пожаров

44. А. с. 1398880 (СССР). Пенообразователь для тушения пожаров горючих жидкостей / Шароварников А.Ф., Дяглева Л.К., Теплов С.Г., Пономаренко В.А. // Открытия. Изобретения. — 1988. — № 20.

45. Пат. 1248622 (Англия), 1972. Кл. 45А.

46. А. с. 1005800 (СССР). Способ тушения горючих жидкостей. / Пономаренко В.А., Шароварников А.Ф., Пучкова Г.М., Круковский С.П., Шибря Т.Г. // Открытия. Изобретения. — 1983. — № 11.

47. А. с. 1215725 (СССР). Способ тушения полярных жидкостей в резервуарах / Тайсумов Х.А., Шароварников А.Ф. // Открытия. Изобретения. — 1986. — № 9.

48. А. с. 1230606 (СССР). Способ пожаротушения полярных жидкостей в резервуарах / Тайсумов Х.А., Шароварников А.Ф., Круглов П.М. // Открытия. Изобретения. — 1986. — № 18.

49. А. с. 1466047 (СССР). Способ тушения пожаров нефтепродуктов в резервуаре / Шароварников А.Ф., Зеленкин В.М. // Открытия. Изобретения. — 1987.

50. А. с. 1471357 (СССР). Способ тушения пожаров нефтепродуктов в резервуарах / Сотников Н.В., Шароварников А.Ф., Зеленкин В.М. // Открытия. Изобретения. — 1987.

51. А. с. 929122 (СССР). Кл. А 62 Д 1/02, 1980.

5. НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОТИВОПОЖАРНОЙ ПЕНЫ

Специфика объекта исследования — пены заключается в практической невозможности создания ее эталонного образца, поэтому большое внимание уделено методологической стороне, связанной с разработкой устройств и способов исследования физико-химических свойств пены и контролируемых условий пенообразования.

5.1. Методика определения количественных параметров процесса пенообразования и получения пены с заданной структурой

Важнейшим условием получения воспроизводимых данных при исследовании пены является создание надежного в работе и простого в исполнении устройства для пенообразования. Разработка устройств для получения пены с заданными параметрами позволила количественно рассмотреть процесс пенообразования и дать оценку пенообразующей способности растворов ПАВ. В качестве определяющих параметров использовали коэффициент использования воздуха и максимальную кратность пены [1, 2].

Сложность задачи заключается в требовании сохранить неизменными условия распыла и плотность орошения сеток раствором при изменении кратности пены в широком диапазоне от 10 до 2000. Традиционно кратность пены увеличивают изменением соотношения между расходами жидкости и воздуха, подаваемых в пеногенератор. В результате повышение кратности пены сопровождается изменением условий и плотности орошения сеток, что затрудняет интерпретацию причин срыва процесса пенообразования при высоких скоростях получения пены на сетках.

Предложенный метод базируется на использовании специального пеногенератора, в котором расход раствора и воздуха на входе поддерживается неизменным в течение всего цикла измерений, а кратность пены задается путем частичного отвода воздуха от сеток пеногенератора в атмосферу. Поскольку расходы газа и жидкости через распылитель неизменны, параметры распыленного раствора будут одинаковыми (рис. 5.1).

Воздух, прошедший через пакет сеток, в виде пены поступает в пенопровод, где измеряются ее параметры. Постепенно закрывая выход воздуха в атмосферу, увеличивают скорость движения пены через сетку. Поток воздуха, проходя через ячейки сетки, стремится сорвать с нее смачивающие пленки раствора. В результате часть воздуха оказывается в пене в виде

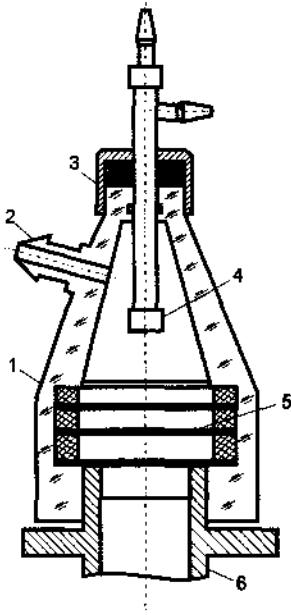


Рис. 5.1. Схема устройства измерительного пеногенератора: 1 — корпус; 2 — регулирующий патрубкок; 3 — накидная гайка; 4 — распылитель; 5 — пакет сеток; 6 — пенопровод

«каверн», которые плохо связаны с основной массой пены и могут быть отделены от нее с помощью своеобразного сепарирующего устройства. Таким образом, удается определить коэффициент использования воздуха на образование пены при различной скорости его движения через сетки пеногенератора.

Схема устройства для определения коэффициента использования воздуха при пенообразовании на сетках показана на рис. 5.2. Из пеногенератора пена по пенопроводу подается в сепаратор, где отделяется неувоенный воздух, а компактная пена проходит через датчики измерения кратности и оптической плотности.

Сравнивая результаты измерений кратности пены с заданной по расходу воздуха и раствора, определяли коэффициент использования воздуха при заданной скорости пенообразования.

Коэффициент использования воздуха B рассчитывали по формуле

$$B = V_f/V_e = K_f/K_m, \quad (5.1)$$

где V_f , V_e — объем соответственно пены и воздуха;

K_f , K_m — кратность пены в опыте и ее теоретическое значение.

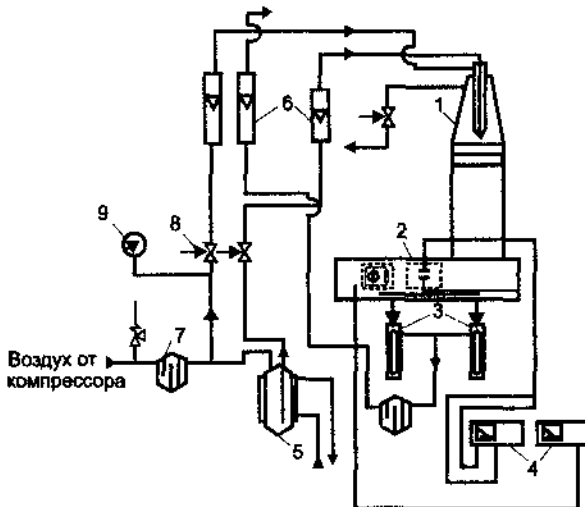


Рис. 5.2. Установка для количественного изучения процесса пенообразования на сетках: 1 — пеногенератор; 2 — пенопровод с измерительными датчиками; 3 — утилизаторы пены; 4 — измерители кратности и оптической плотности пены; 5 — термостатируемая емкость с раствором; 6 — расходомеры; 7 — воздухоочистители; 8 — вентили-регуляторы; 9 — манометр

В свою очередь, кратность пены определяется соотношением

$$K = V_f / V_q, \quad (5.2)$$

где V_q — объем раствора в пене.

5.2. Компенсационный метод измерения капиллярного давления в пенных каналах

Капиллярное давление в пенных каналах — каналах Плато-Гиббса является важнейшим параметром, величина которого определяет устойчивость пены к синерезису [3–6], а также распределение жидкости по высоте столба пены и условия всасывания в пену контактирующей с ней жидкости. Поэтому появление экспериментального метода измерения величины капиллярного давления в каналах пены, разработанного П.М. Кругляковым, Х. Христовым и Д. Эксеровой [7–8], оказало существенное влияние на последующие исследования в области пены [9–10].

Существует несколько разновидностей этого метода, в основе которых лежит одна идея — использование полупроницаемых для воздуха пористых мембран [11–14]. Недостатком этих методов является необходимость обмена жидкой фазой между измерительным датчиком и исследуемой пеной. Кроме того, измерительные датчики, как правило, требуют калибровки или настройки в зависимости от диапазона измеряемых давлений. Нами предложен компенсационный метод измерения капиллярного давления в каналах пены [15, 16]. Разновидность этой методики использована в электроосмотических измерениях.

На рис. 5.3 представлена схема устройства, в котором измерение можно проводить в столбике пены, непрерывно выходящем из пенопротода. Измерительный датчик 1 заполняется исследуемым раствором пенообразователя и с помощью шприца 2 жидкость выводится на определенную отметку в капилляре. Положение мениска жидкости однозначно связано с величиной перепада давле-

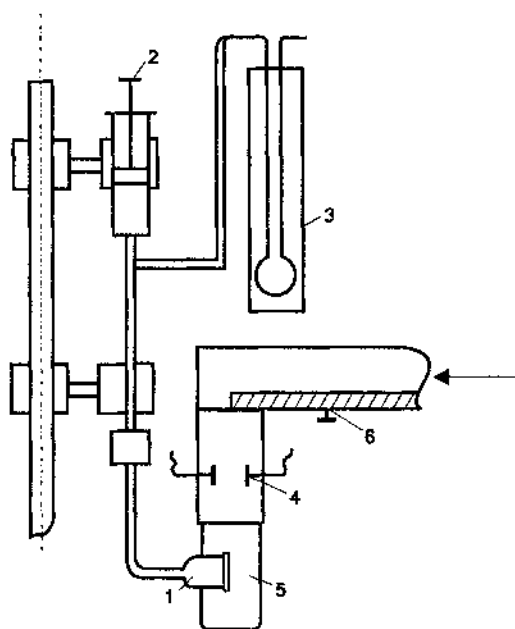


Рис. 5.3. Схема установки для изучения структурных параметров непрерывно генерируемой высокочастотной пены: 1 — датчик для измерения капиллярного давления; 2 — шприц; 3 — водяной манометр; 4 — электроды; 5 — пена; 6 — шиббер

ния, синхронно отражающегося на шкале манометра 3. Кратность пены контролируется по электропроводности с помощью электродов 4. При контакте датчиков с пеной 5 жидкость в капилляре начнет опускаться из-за всасывания в пенные каналы. Передвигая шток шприца, создают разрежение над мениском и возвращают его в исходное состояние. Затем отсчитывают по манометру значение капиллярного давления в каналах пены.

5.3. Методы исследования контактного взаимодействия модельных пленок

Контактное взаимодействие пенных пленок моделирует одну из стадий процесса пенообразования на сетках. Работа с модельными пленками проводилась в двух режимах: при переменной величине прижимающего усилия изучали влияние природы ПАВ на период индукции до момента слияния контактирующих пленок и при неизменном прижиге исследовали влияние электрического поля.

Для проведения исследований разработана экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 5.4. Модельные пленки 1 и 2 формировали между двумя серебряными кольцами, из которых меньшее 9 (диаметром 33 мм) укреплялось на торцевой поверхности полого стеклянного цилиндра, а большее 2 (диаметром 50 мм) крепилось с помощью подвески к механотрону 4 (типа 6Мх2Б).

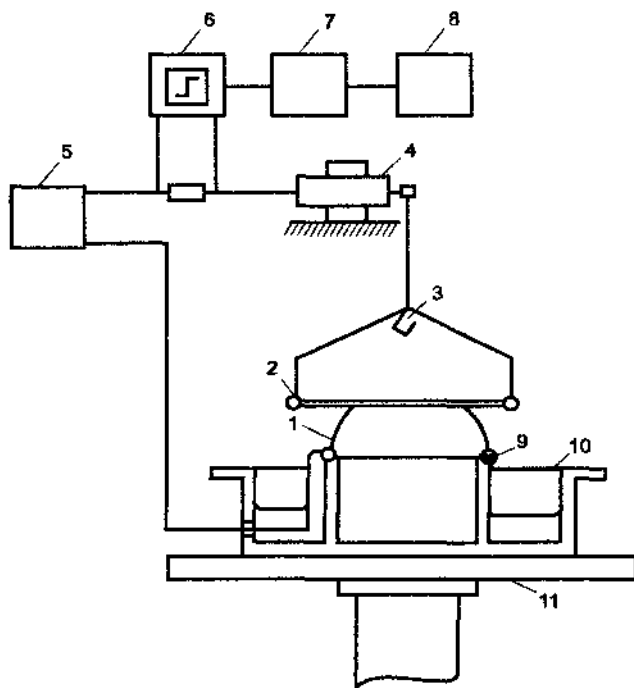


Рис. 5.4. Схема установки для исследования контактного взаимодействия модельных пенных пленок: 1 — выпуклая пленка; 2 — кольцо с горизонтальной пленкой; 3 — крючок; 4 — механотрон; 5 — источник тока; 6 — осциллограф; 7 — электронный блок механотрона; 8 — самопишущий потенциометр; 9 — кольцо-токопровод; 10 — чашка с раствором; 11 — подъемный стол

Для получения пленки стакан с раствором ПАВ поднимали до погружения большого кольца в жидкость, после чего подъемный столик // опускали, а между кольцами образовывалась цилиндрическая пленка, которая по мере растяжения осесимметрично прогибалась внутрь. При расстоянии между кольцами, равном $3/4$ диаметра цилиндра, пленка разрывалась на две части: из первой образовывалась плоская пленка в большом кольце, а вторая, захватив часть воздуха над цилиндром, образовывала выпуклую пленку в виде шарового сегмента. Через 10 с с момента образования пленок столик вновь поднимали, приводя пленки в соприкосновение.

Величину прижимного усилия отсчитывали по вольтметру 8, цифровые показания которого с помощью масштабного корректора 7 были выведены в единицах силы. Для калибровки цифрового указателя на крючок 3 подвешивали проволочные грузы с известным весом. Время контакта измеряли механическим секундомером с точностью 0,1 с.

Подача электрического тока к пленкам осуществлялась от источника питания 5 через калиброванное сопротивление и чувствительный элемент механотрона 4. При использовании постоянного тока исследовали влияние напряжения на время с момента соприкосновения пленок до их слияния, а на переменном токе изучалась взаимосвязь напряжения и частоты тока, при которой обеспечивалось быстрое слияние пленок. Для определенности в качестве «быстрого слияния» принят период контакта менее 1 с.

Каждому значению напряжения постоянного тока, поданного на пленки, соответствовал определенный период их слияния, который рассчитывали статистически с доверительной вероятностью 0,95 из 25 измерений.

Измерения на переменном токе проводили в следующем порядке. Осциллограф переводился в режим работы с ждущей разверткой, поэтому луч запускался только в момент соприкосновения пленок. Скорость развертки подбиралась так, чтобы весь экран был пройден лучом за 1 с. Если за этот период на экране осциллографа не наблюдалось всплеска луча, то напряжение тока повышали. При достижении определенной величины напряжения период слияния пленок становился менее 1 с и на экране фиксировалось резкое увеличение электрического сигнала.

Минимальное напряжение, при котором период слияния пленок не превышал 1 с, наносили на график, где по абсциссе отложена частота переменного тока. Стрелками над экспериментальной точкой указывалась область напряжений, обеспечивающих слияние пленок за время менее 1 с. Величину прижимающего усилия поддерживали постоянной, равной $(1,5 \pm 0,3)$ мН. Относительная погрешность измерения прижимного усилия составляла $\pm 12\%$.

Наличие значительного разброса по времени контакта пленок с момента соприкосновения до их слияния предопределило необходимость статистического анализа результатов измерений. Площадь соприкосновения пленок определяли с помощью бинокулярного микроскопа МБС-2

с относительной погрешностью $\pm 10\%$. Исследования проводили при температуре $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $(76 \pm 1)\%$.

5.4. Методика изучения процесса перераспределения жидкости в смежных модельных пленках

Методика экспериментирования с горизонтальными пленками призвана выявить тесную гидродинамическую связь смежных пленок на ячейках сетки.

Устройство, представленное на рис. 5.5, призвано воспроизвести процесс перераспределения жидкости между смежными пленками в ячейках сетки, которое происходит при локальном срыве процесса пенообразования. Изменение толщины пленок контролировали по величине электросопротивления [17, 18].

Схема модельной системы пленок показана на рис. 5.5. Система смежных пленок 1 формируется в концентрических кольцах 2. В середину центральной пленки введен металлический стержень. Кольца и стержень одновременно являются электродами ячеек для измерения электросопротивления пленок, заключенных между ними [19].

Для образования системы пленок наружное кольцо большего диаметра опускали в раствор ПАВ, затем поднимали до упора в исходное положение, которое фиксировалось упругим элементом — пружиной 5. Перед

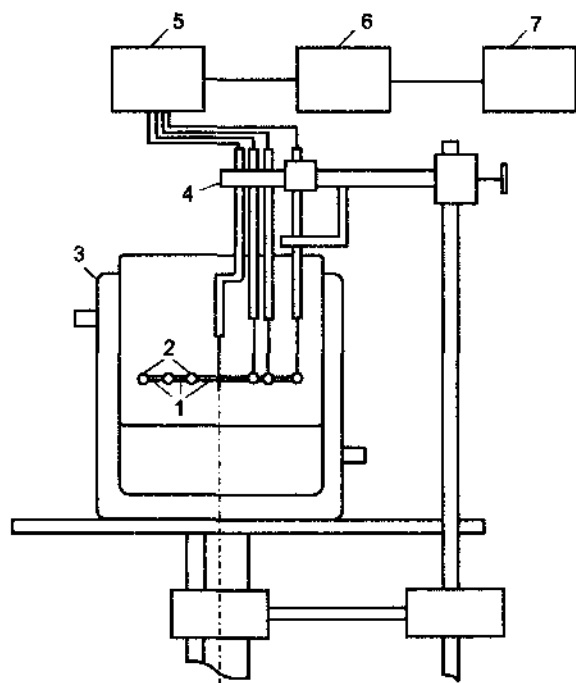


Рис. 5.5. Устройство для изучения взаимосвязи смежных модельных пленок: 1 — смежные горизонтальные пленки; 2 — кольца-токопроводы; 3 — стакан с раствором ПАВ; 4 — подвижное крепление; 5 — измерительный автоматический мост; 6 — преобразователь; 7 — самопишущий потенциометр или запоминающий осциллограф

началом измерений кольца выдерживали в течение 3 мин в исследуемом растворе. При достижении стационарного режима утончения пленок одну из них разрывали путем соприкосновения с сухой стеклянной палочкой и изучали характер изменения электросопротивления смежных с ней пленок.

Электросопротивление пленок измеряли с помощью моста переменного тока ВМ-509 (Чехословакия) 5. Электрический сигнал, пропорциональный электросопротивлению, записывали на ленту самопишущего потенциометра 7. Визуальное наблюдение быстрой части процесса проводили с помощью запоминающего осциллографа 7. Кинетика процесса перераспределения жидкости в смежных пленках зависит от точности центрирования колец и их взаимного расположения по вертикали. Данная методика предназначена для получения качественной картины процесса и не претендует на его количественный анализ.

5.5. Методы исследования вязкоупругих и прочностных параметров пены при одноосной деформации

Комплекс методов для изучения реологических параметров пены включает оригинальные устройства, с помощью которых удастся определить модуль упругости и вязкость, а также прочность и предельное напряжение сдвига пены при одноосном растяжении. Разработка этих методов вызвана осложнениями, которые возникают при изучении пен традиционными методами — из-за наличия пристенного скольжения [20, 21] граничного слоя пенных пузырьков как в ротационных вискозиметрах [22], так и в капиллярных трубах [23].

По пенопроводу пена непрерывно со скоростью 1 см/с подавалась вниз к стакану с водно-спиртовым раствором (обычно концентрация этанола поддерживалась около 60 % об.). В момент соприкосновения пены с раствором на межфазной границе возникало растягивающее усилие, которое приводило к энергичному разрушению пены и растяжению пенного столба. Когда упругая реакция пенного цилиндра уравновешивала растягивающее усилие, нижний конец пенного столба отрывался от поверхности растворителя и, совершая затухающие колебания, устанавливался на некоторой высоте над жидкостью.

В зависимости от крагности и дисперсности пены и размеров пенного столба амплитуда колебаний достигала 3 см, а период колебаний изменялся от 0,1 до 0,5 с. Для автоматической фиксации колебательного процесса использовали емкостный метод измерения расстояния между основанием пенного цилиндра и растворителем.

С этой целью от генератора звуковых колебаний / напряжение частотой 34 кГц подавалось к пеносливу и далее через воздушный зазор между пеной и раствором к металлической пластине 8, погруженной в стакан

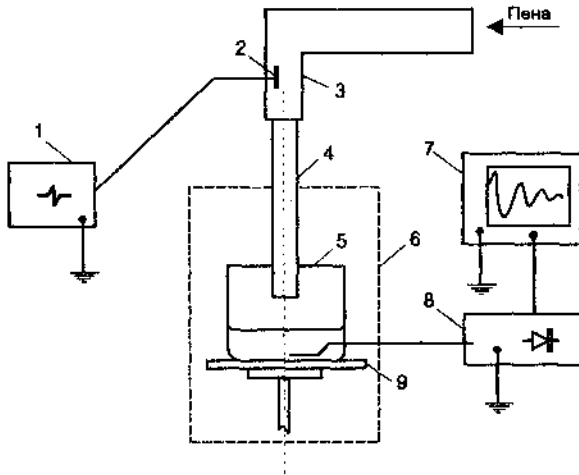


Рис. 5.6. Схема устройства для определения вязкоупругих параметров высокократной пены: 1 — генератор; 2 — токопровод; 3 — пенопровод; 4 — пенный столбик; 5 — стакан с растворителем; 6 — металлический экран; 7 — запоминающий осциллограф; 8 — блок линейного выпрямления; 9 — подъемный столик

с волно-спиртовой смесью 5. После выпрямления электрический сигнал подавался к запоминающему осциллографу 7, на экране которого фиксировалась величина напряжения, пропорциональная расстоянию от основания пенного столба до поверхности раствора (рис. 5.6).

На рис. 5.7 показаны результаты автоматической фиксации колебательного процесса, совершаемого основанием столба пены кратностью 540 (средний радиус пузырьков 0,55 мм). Кривые, представленные на этих рисунках, имеют вид, типичный для ангармонических затухающих колебательных процессов с рассеиванием энергии на преодоление вязкого сопротивления системы.

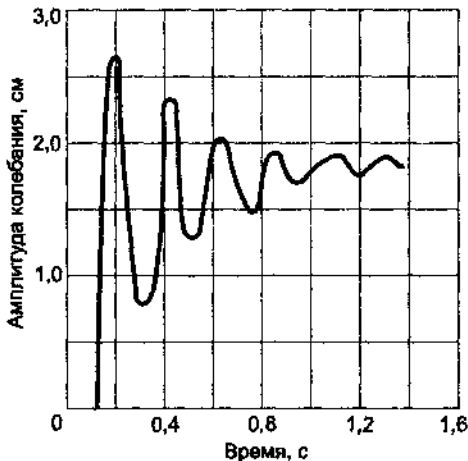


Рис. 5.7. Колебательный процесс в пене кратностью 540 из пенообразователя — лаурилсульфата натрия (0,5 % масс.)

Дифференциальное уравнение, описывающее этот процесс, имеет стандартный вид:

$$m\ddot{x} + 2\lambda\dot{x} + kx = 0, \quad (5.3)$$

где постоянные уравнения связаны с параметрами колеблющегося пенного столба следующим образом:

$$2\lambda = \eta S / (lm); \quad (5.4)$$

$$k^2 = ES / (lm), \quad (5.5)$$

η — вязкость пены;

S — площадь сечения столба пены;

m — масса пенного столба;

E — модуль продольной упругости пены;

l — длина пенного цилиндра;

x — расстояние от положения статистического равновесия.

Решение уравнения (5.3) позволяет получить формулы для расчета вязкости и модуля упругости пены при одноосном растяжении:

$$\eta = 2nl^2\rho_0/(SK); \quad (5.6)$$

$$E = \frac{l^2\rho}{K} \left(\frac{4\pi}{T^2} + n \right), \quad (5.7)$$

где ρ_0 — плотность раствора; K — кратность пены; T — период колебаний; n — логарифмический декремент затухания.

В формулах (5.6) и (5.7) масса пенного столба выражена через кратность пены и плотность пенообразующего раствора. Обработка экспериментальных данных позволяет проследить зависимость вязкости и модуля упругости пены от ее кратности.

Пену получали с помощью пеногенератора, работающего с принудительной подачей раствора и воздуха на пакет металлических сеток. Для измерения кратности пены и степени ее дисперсности на пенопроводе установлены датчики измерителей кратности и оптической плотности пены.

Прочность пены при одноосной деформации определяли на установке, схема которой приведена на рис. 5.8. Кратность пены измеряли устройством, работающим на принципе сопоставления электропроводностей рас-

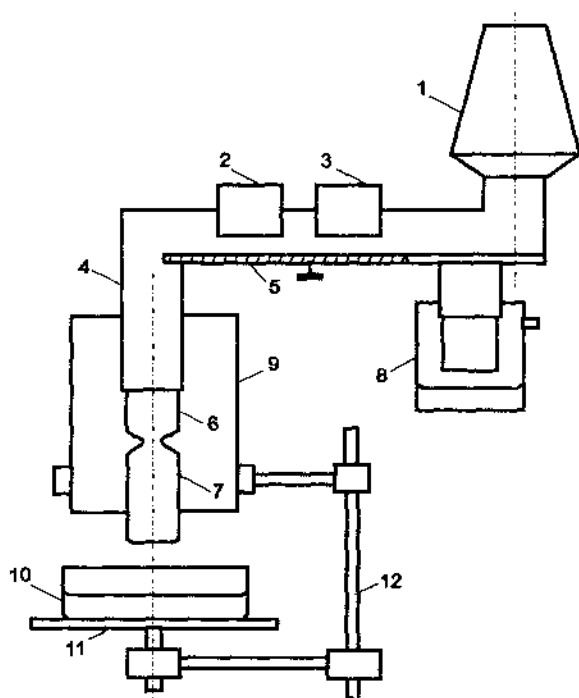


Рис. 5.8. Схема установки для определения прочности пен при одноосной деформации: 1 — пеногенератор; 2, 3 — датчики измерителей оптической плотности и кратности пены; 4 — пенопровод; 5 — шибер; 6 — пена; 7 — пенная «капля»; 8 — утилизатор пены; 9 — экран; 10 — чашка со спиртом; 11 — подъемный столик; 12 — штатив

твора и пены, а дисперсность определяли по предварительно найденной калибровочной кривой зависимости светопропускания от дисперсности пены. В пенопроводе 4 предусмотрен шибер 5, с помощью которого часть пены, выходящей из пеногенератора, направляли в утилизатор 8, где она разрушалась от соприкосновения с бутиловым спиртом. Регулируя положение шибера, задавали необходимую скорость движения пены 6 на выходе пенопровода.

В процессе измерений пена 6 непрерывно подавалась вниз в виде цилиндрического столбика. По мере увеличения длины пенного столба его вес медленно возрастал. Максимальный вес «подвешенной» части пены определяется ее прочностью и площадью сечения цилиндра. Измерив вес оторвавшейся части столба пенной «капли» 7, можно рассчитать ее прочность при одноосном растяжении. С помощью прозрачного цилиндра 9 пену предохраняли от воздействия воздушных потоков.

Сбор и разрушение пенных «капель» проводили в стакане с изопропиловым спиртом 10. Положение стакана меняли с помощью подъемного столика 11 и штатива 12. Время с момента получения пены до отрыва пенной «капли» составляло 10...15 с.

Таким образом, разрывное усилие создавалось путем одноосного растяжения цилиндра за счет собственного веса пенного столба. Разрыв пены происходил на 2...6 см ниже устья пенопровода. Длина пенных «капель» при использовании высокократной пены достигала 80 см. Относительная погрешность измерения веса пенных «капель» $\pm 5\%$, погрешность в поддержании заданной кратности и дисперсности пены $\pm 8\%$.

5.6. Методика изучения структуры пограничного слоя в движущейся пене и определения среднего диаметра пенных пузырьков

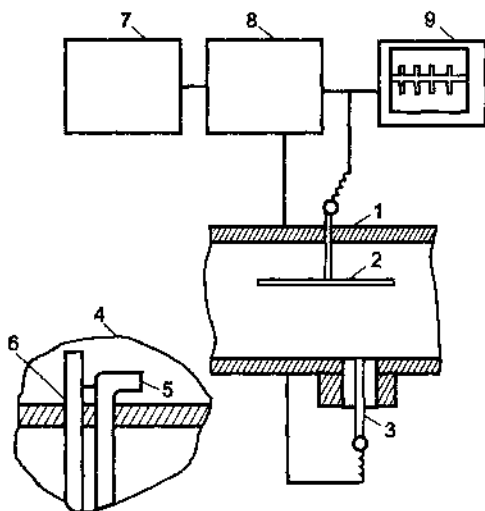
Строение граничного слоя пены определяет характер течения пены в трубах и при растекании пены по твердой поверхности.

Предлагаемое устройство базируется на применении микроэлектродов, встроенных в поверхность не проводящего ток пенопровода. Этот же принцип заложен при изучении дисперсности пены, поэтому оба метода рассматриваются в одном разделе. Схема установки приведена на рис. 5.9.

В пенопроводе 1, изготовленном из оргстекла, закрепляются два электрода: один — в виде пластинки 2, а второй представляет собой тонкую проволочку 3 диаметром 10 мкм, боковая поверхность которой изолирована лаковым покрытием. Торцевая поверхность этого электрода является рабочей. К электродам подведено стабилизированное напряжение от источника 8.

Величину тока и характер его изменения фиксировали на экране запоминающего осциллографа, а количество импульсов суммировали частото-

Рис. 5.9. Схема установки для исследования структуры пограничного слоя и дисперсности пены методом точечного электрода: 1 — пенопровод; 2 — плоский электрод; 3 — точечный электрод; 4 — фрагмент крепления электрода; 5 — торцевая рабочая поверхность; 6 — металлический стержень; 7 — частотомер; 8 — источник стабилизированного напряжения; 9 — запоминающий осциллограф



мером 7. По мере продвижения пены по трубопроводу микроэлектрод поочередно контактирует то с пленками пузырьков, то с воздухом. В результате ток в системе электродов будет носить импульсный характер, причем всплеск тока соответствует контакту электрода с пленкой пены. Наличие фонового тока, по-видимому, обусловлено проводимостью адсорбционных слоев, сохраняющихся на поверхности при движении пены.

Для изучения дисперсности пены в пенопровод вводят микроэлектрод, приклеенный к металлическому стержню 6. Торцевая (рабочая) поверхность микроэлектрода обращена навстречу движению пены. При известной линейной скорости движения пены удается определить средний диаметр пенных пузырьков путем подсчета количества импульсов тока, связанных с контактом микроэлектрода с пленками пузырьков.

Средний диаметр пузырьков d_c рассчитывали по формуле

$$d_c = Ut/(n - 1), \quad (5.8)$$

где U — линейная скорость движения пены;

t — время измерений;

n — количество электрических импульсов.

Эта методика дает хорошие результаты при исследовании пены с размерами пузырьков не менее 0,3 мм. В этом случае погрешность измерения не превышает 6 %.

5.7. Устройство для измерения кратности пены

Необходимость непрерывного контроля качества пен в процессе их получения и исследования поставила задачу создания портативного элект-

ронного устройства для измерения величины кратности пены. Возможность использования электропроводности пены для расчета величины кратности неоднократно обсуждалась в литературе [24–29].

Предложенное нами устройство для определения кратности пены базируется на сопоставлении величин электропроводности пены и исходного пенообразующего раствора с последующим учетом эффектов поверхностной проводимости в высокочрезмерной пене.

Блок-схема электронного устройства представлена на рис. 5.10. Оно включает генератор гармонических колебаний ИП, выходная амплитуда которого автоматически поддерживается постоянной при изменении сопротивления нагрузки в требуемых пределах. Выход генератора соединяется с датчиками электросопротивления пены ИЯП и исходного раствора ИЯР, выходы которых соединены с блоком деления сигналов БД.

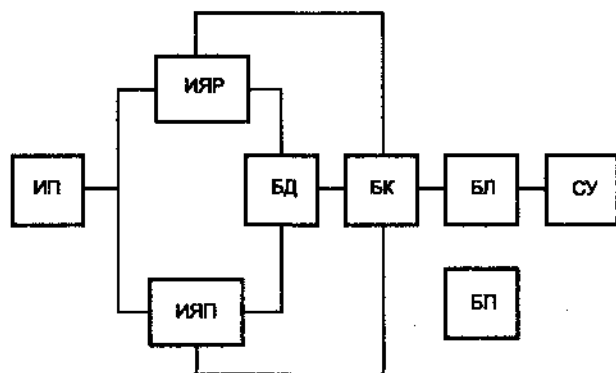


Рис. 5.10. Блок-схема электронного устройства для определения кратности пены: ИП — генератор; ИЯР — ячейка электропроводности с раствором; ИЯП — ячейка электропроводности с пеной; БД — блок деления; БК — блок коррекции; БЛ — блок линейной выпрямления; СУ — стрелочный указатель; БП — блок питания

Блок деления сигналов БД соединен с блоком коррекции БК, на дополнительные входы которого поступают сигналы с датчиков электросопротивления пены ИЯП и исходного раствора ИЯР. Выход блока коррекции соединен с блоком линейного выпрямителя БЛ, к выходу которого подсоединен указатель кратности СУ. Работоспособность устройства обеспечивается блоком питания БП.

Устройство работает следующим образом. В момент погружения ИЯР и ИЯП в раствор на выходе блока деления появляется сигнал, пропорциональный электросопротивлению исходного раствора, который поступает в БК, где производится калибровка устройства по электросопротивлению исходного раствора.

После калибровки устройства датчики электросопротивления погружаются в пену, электросопротивление которой по мере возрастания кратности частично снижается за счет поверхностной проводимости пенных пленок.

Из экспериментальных измерений найдено, что для высокократных пен изменение электросопротивления в зависимости от кратности хорошо описывается эмпирическим соотношением

$$\rho_f = \beta (1 - \rho_f \chi_s) \rho_v K, \quad (5.9)$$

из которого следует расчетная формула для кратности пены

$$K = \frac{1}{\beta (1 - \rho_f \chi_s)} \frac{\rho_f}{\rho_v}, \quad (5.10)$$

где ρ_f , ρ_v — электросопротивление соответственно пены и раствора;

χ_s — поверхностная проводимость пленок;

β — коэффициент, близкий к 0,35, связанный с формой и размерами измерительной ячейки; подбирается экспериментально.

Сигнал, сформированный по соотношению (5.10), поступает в блок линейного выпрямителя, на выходе которого включен указатель кратности. Шкала устройства отградуирована непосредственно в единицах кратности.

Для обеспечения работоспособности измерительной части блок-схемы в устройстве применен генератор синусоидальных сигналов, который обеспечивает постоянство амплитуды напряжения, подаваемого на датчики электросопротивления, при изменении сопротивления нагрузки в требуемых пределах.

5.8. Методы исследования контактного взаимодействия пены с органическими полярными растворителями

Для исследования контактного взаимодействия пены с органическими полярными растворителями разработаны два метода — импульсный и интегральный.

Первый метод базируется на эффекте контактного втягивания пены органическими жидкостями, который впервые обнаружен автором. Метод позволяет измерять скорость контактного разрушения (СКР) пены практически неразбавленными жидкостями, поскольку для проведения опыта достаточно, чтобы контактное взаимодействие продолжалось в течение 0,3...0,5 с.

Вторым методом можно количественно исследовать кинетику контактного разрушения пены и влияние концентрации неводного компонента на ход процесса.

5.8.1. Импульсный метод

Схема установки для импульсного определения скорости контактного разрушения пены представлена на рис. 5.11. От генератора прямоугольных

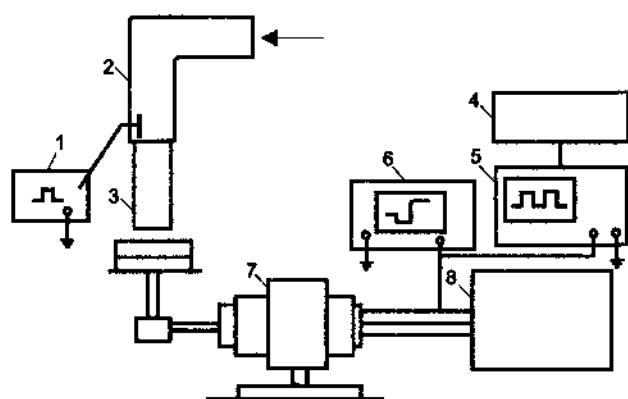


Рис. 5.11. Схема устройства для импульсного определения скорости контактного разрушения пены: 1 — генератор; 2 — пенопровод; 3 — пена; 4 — частотомер; 5 — осциллограф-индикатор; 6 — запоминающий осциллограф; 7 — механотронный преобразователь; 8 — блок электронного обеспечения

импульсов / электрический сигнал поступает в пенопровод 2, далее по пене 3 в момент ее контакта с этанолом, налитым в металлическую чашку, сигнал поступает в счетчик импульсов 4 и синхронно наблюдается на экране осциллографа 5. Пена непрерывно со скоростью 1...2 см/с подается по пенопроводу от микропеногенератора.

Для определения скорости контактного разрушения пены необходимо знать время контакта пены с растворителем и количественно разрушенной пены. С этой целью частотомером 4 определяется количество импульсов, прошедших в цепи за период контакта пены со спиртом. Частота импульсов составляла 1000 Гц. Обычно измеряют суммарное время за пять касаний с точностью до 0,01 с, что составляло относительную погрешность от измерений времени контакта $\pm 8\%$.

Поскольку скорость подачи пены известна и постоянна, величину СКР можно рассчитать по формуле

$$U = \frac{q t_n}{\sum_{i=1}^n t_k \cdot S} \quad (5.11)$$

где U — удельная массовая скорость контактного разрушения пены, кг/(м²·с);

q — расход пены, кг/с;

t_n — время от первого до последнего касания, с;

n — число касаний;

$\sum t_k$ — суммарное время контакта за n касаний, с;

S — площадь сечения пенного столбика, м².

Одновременно установка позволяет определять величину втягивающего усилия, которое возникает при контакте пены со спиртом. Это усилие измеряется с помощью механотрона 7 и фиксируется с помощью запоминающего осциллографа 6. Относительная погрешность в определении величины контактного втягивания $\pm 12\%$.

5.8.2. Интегральный метод

Изучение кинетики разрушения пены на поверхности агрессивной жидкости осложнено тем, что в процессе распада пены происходит разбавление органической жидкости. Для характеристики пенообразователя необходимо определить, при каком минимальном разбавлении спирта пена окажется устойчивой на его поверхности.

Самостоятельный интерес представляет и зависимость СКР от концентрации органического компонента. С этой целью разработана экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 5.12. Работа устройства базируется на синхронном измерении величины электропроводности раствора в процессе разрушения пены.

Измерительная часть состоит из электронного измерителя электропроводности 1, блока коррекции 2 и самопишущего потенциометра 3. Вертикальное перемещение электродов осуществляется с помощью подъемного устройства 4. В стеклянный стакан 5 диаметром 70 мм заливается 50 мл органической жидкости 6, затем опускаются измерительные электроды 7. Причем наличие упругого стопора 9 снизу у электродов обеспечивает постоянство глубины их погружения.

Пена 8 подается на поверхность спирта из стакана, который предварительно взвешивается. По разнице весов, стакана с пеной до и после ее подачи определяют массу пены. Для снятия диффузионных ограничений при записи процесса смесь перемешивают магнитной мешалкой 10.

В результате измерений получают зависимость электропроводности раствора от времени вплоть до полного исчезновения пены. Дальнейшая обработка экспериментальных данных проводится табличным (либо графическим) дифференцированием кривой электропроводности.

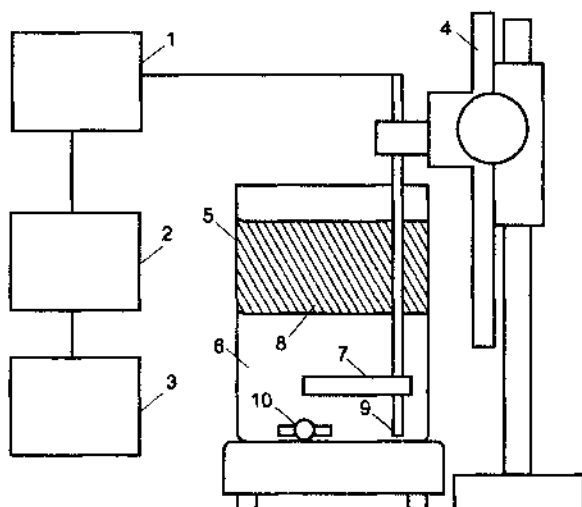


Рис. 5.12. Схема экспериментальной установки для исследования кинетики контактного разрушения пены водорастворимыми органическими жидкостями: 1 — измеритель электропроводности; 2 — блок коррекции; 3 — самопишущий потенциометр; 4 — подъемное устройство; 5 — стакан; 6 — растворитель (спирт); 7 — электроды; 8 — пена; 9 — стопор; 10 — магнитная мешалка

Основываясь на том, что в области малых концентраций ПАВ (до ККМ) электропроводность раствора линейно связана с количеством введенного электролита, получены расчетные соотношения для определения скорости контактного разрушения пены U и концентрации водорастворимой органической жидкости C_0 :

$$U = \frac{m_0}{\chi_2} \frac{d\chi}{dt}; \quad (5.12)$$

$$C_0 = \frac{m_0 C_1}{m_0 + n_1 \chi}, \quad (5.13)$$

где m_0 — масса пены;

χ_2, χ — конечное и текущее значения электропроводности смеси к моменту времени t ;

$$n_1 = m_0 / \chi_2.$$

Используя систему уравнений (5.11) и (5.12), по экспериментально измеренным величинам m_0 , χ_2 и χ можно проследить зависимость скорости контактного разрушения пены от концентрации растворителя, а при большой исходной массе органической жидкости изучить кинетику разрушения пены.

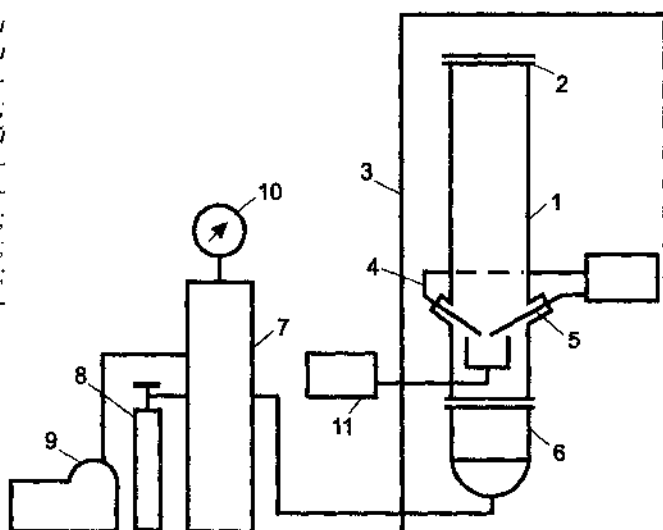
5.9. Методика исследования флегматизации горючих газовых смесей пеной

Для изучения процесса флегматизации горючих газовых смесей пеной разработана экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 5.13. В качестве реакционного сосуда использована вертикальная стеклянная труба с внутренним диаметром 52 мм и высотой 1500 мм (ГОСТ 13919–68). В основании стеклянной трубы 1 располагали стакан с пористым фильтром 6. Зажигание газовой смеси производили молибденовыми электродами 5, расположенными на расстоянии 5 мм. Напряжение на электродах создавалось от высоковольтного индуктора ИВ-100 4.

Для изучения газонаполненной пены в стакан 6 под пористый фильтр подавали газовую смесь заданного состава, которую готовили в смесителе 7. Давление газа измеряли образцовым манометром 10. Горючий газ подавали из баллона 8, а воздух нагнетали компрессором 9. Кратность пены определяли с помощью измерителя 11, действие которого основано на принципе сопоставления электропроводностей исходного раствора и пены. Датчик измерителя кратности пены располагали на 5 см ниже электродов. Реакционный сосуд помещали в защитный шкаф 3.

Время заполнения трубы пеной составляло 2 мин. Кратность пены измеряли перед подачей электрического импульса. Распространение пламе-

Рис. 5.13. Схема установки для изучения флегматизации горючих газовых смесей пеной: 1 — стеклянная труба; 2 — крышка; 3 — защитный шкаф; 4 — источник напряжения; 5 — электроды; 6 — стакан с пористым фильтром; 7 — баллон с газовой смесью; 8 — баллон; 9 — компрессор; 10 — манометр; 11 — измеритель кратности пены



ни до верха трубы считали воспламенением, а распространение пламени на часть трубы — отказом.

Серия опытов по определению предельной смеси, включавшая несколько испытаний на воспламенение, проводилась с целью найти методом проб две минимально различающиеся между собой концентрации горючего, при одной из которых наблюдали воспламенение, а при другой — отказ.

Опыты при этих концентрациях повторяли не менее 3 раз. Среднее арифметическое из найденных концентраций принимали за предел воспламенения.

5.10. Экспериментальное определение эффективности защитного действия пленкообразующих растворов

Работа проводится на установке, которая состоит из аэродинамической камеры с указателем скорости воздушного потока, воздушного компрессора (пылесоса) и автотрансформатора.

Измерения проводят в аэродинамической камере (рис. 5.14) при заданной скорости воздушного потока (3 м/с). В камеру помещают два стакана б с горючей жидкостью и непрерывно подают воздух. Скорость подачи воздуха регулируется автотрансформатором 2 и измеряется указателем скорости воздушного потока 3 (изготовленного на базе анемометра). Взвешивание стаканов с жидкостью проводится на весах типа ВЛТК-500 с точностью до 0,1 г. В качестве горючего используется бензол. Пленкообразующий раствор наносится на его поверхность шприцем (емкостью 5 см³).

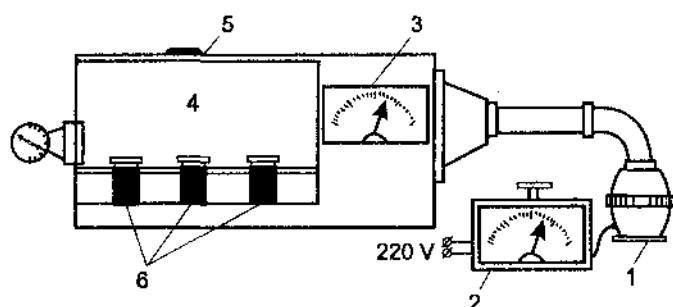


Рис. 5.14. Аэродинамическая камера: 1 — пылесос; 2 — трансформатор; 3 — указатель скорости воздушного потока; 4 — корпус аэродинамической камеры; 5 — крышка; 6 — стаканы с горючей жидкостью

Последовательность проведения измерений. В стаканы (см. рис. 5.14) наливают по 75 см^3 бензола; в один из стаканов с помощью шприца по стенке над жидкостью вводится 5 см^3 пленкообразующего раствора. Стаканы закрывают часовыми стеклами, взвешивают и помещают в аэродинамическую камеру 4, рабочую зону которой закрывают крышкой 5. Автотрансформатором плавно повышают напряжение, подаваемое на компрессор, для достижения скорости воздушного потока 3 м/с ; затем поднимают крышку камеры и снимают часовые стекла со стаканов. В этот момент включают секундомер, а камеру закрывают крышкой. Через 3 мин отключают подачу воздуха (электроконтактом), открывают камеру и производят взвешивание стаканов, предварительно закрыв их стеклами.

Фиксируют следующие величины:

- 1) скорость воздушного потока W (м/с);
- 2) время испарения τ (мин);
- 3) вес стаканов с горючей жидкостью до и после взвешивания P (кг).

Во время испарения прибавляется время взвешивания ($\sim 60 \text{ с}$), так как в этот период происходит взаимодействие горючего с пленкой.

Измерения повторяют до тех пор, пока пленка не потеряет защитного действия, т. е. изменение веса бензола с пленкой будет соответствовать изменению веса, полученного для чистого бензола.

Удельная скорость (интенсивность) испарения рассчитывается по формуле

$$u_n = \frac{\Delta P}{S\tau}, \quad (5.14)$$

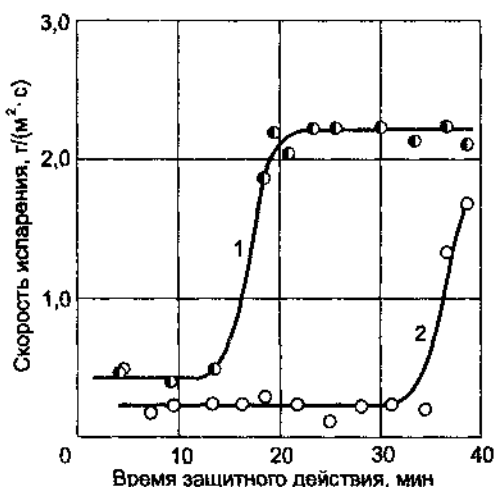
где ΔP — изменение массы жидкости за время τ , кг;

S — площадь зеркала жидкости, м^2 ; τ — время испарения, мин.

Аналогичную таблицу заполняют по результатам взвешивания второго стакана с чистым бензолом.

По результатам измерений строят график зависимости удельной скорости испарения горючей жидкости от времени (рис. 5.15).

Рис. 5.15. Определение времени защитного действия водной пленки на поверхности бензола при скорости воздушного потока 3 м/с при температуре 20 °С: 1 — кювета № 3; 2 — кювета № 4



5.11. Метод определения толщины водных пленок на поверхности углеводородов

Толщина водной пленки на поверхности ГЖ рассчитывается по соотношению электросопротивлений исходного пленкообразующего раствора R_V и пленки R_f . Расчет базируется на допущениях, что:

- электр проводность ГЖ значительно ниже, чем пленкообразующего раствора;
- величина удельного сопротивления участков пленки одинакова. Измерения проводятся на установке, приведенной на рис. 5.16.

Электросопротивление жидкости R_V определяется по формуле

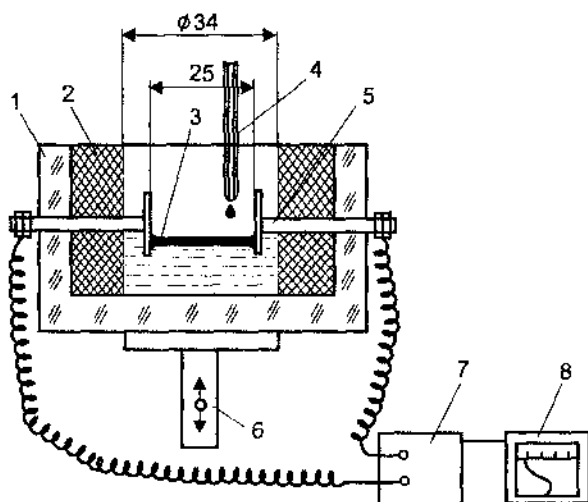


Рис. 5.16. Схема установки для изучения кинетики формирования и определения толщины водных пленок на поверхности углеводородных жидкостей: 1 — корпус; 2 — фторопластовая вставка; 3 — водная пленка; 4 — измерительная бюретка; 5 — электрод; 6 — подъемный стол; 7 — измеритель электросопротивления с усилителем; 8 — самопишущий потенциометр

$$R_V = \rho \frac{l}{S}, \quad (5.15)$$

где ρ — удельное сопротивление жидкости, Ом·м;

l — межэлектродное расстояние, м;

S — площадь электродов пластин, м².

Электросопротивление пленки рассчитывается по формуле

$$R_f = \rho \frac{l}{\delta \omega}, \quad (5.16)$$

где δ — толщина водной пленки, м;

ω — ширина пластины электрода, м.

Электросопротивление раствора

$$R_V = \rho \frac{l}{h \omega}, \quad (5.17)$$

где h — высота металлических пластин, м.

Поделив электросопротивление исходного раствора и пленки, получим соотношение

$$\frac{R_V}{R_f} = \frac{\delta}{h}, \quad (5.18)$$

откуда толщина пленки

$$\delta = h \frac{R_V}{R_f}. \quad (5.19)$$

Измерение электросопротивления раствора и пленки проводят на установке, схема которой приведена на рис. 5.16. Измерительное устройство состоит из стакана 5 с площадью 25 см², датчика электропроводности 3, подключенного через высокоомный мост переменного тока. Рабочая частота измерительного моста не должна быть ниже 1 кГц для предотвращения поляризации электродов.

Датчик электропроводности состоит из двух плоских металлических электродов 3, изготовленных из пластины или нержавеющей стали. В связи с высоким электросопротивлением измеряемого объекта электрическая емкость проводящих проводов не должна превышать 20 пФ, что достигается использованием отдельных проводников для подсоединения каждой пластины к мосту.

Плавное вертикальное перемещение стакана с жидкостью осуществляется с помощью подъемного столика 6. Пленка на поверхность наносится шприцем 2.

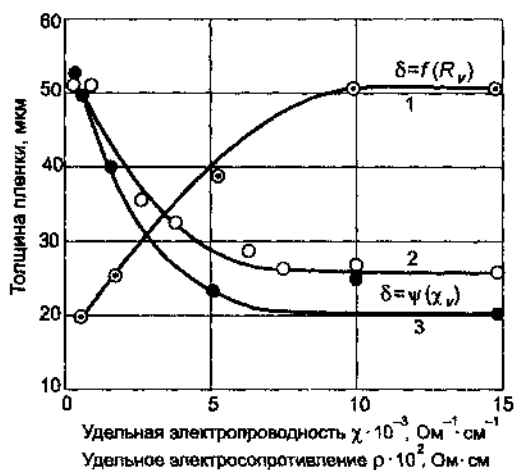


Рис. 5.17. Зависимость толщины водной пленки на бензоле, рассчитанной по величине сопротивления

концентрации испытуемого пленкообразующего раствора проводят пять параллельных опытов и по среднему значению рассчитывают толщину пленки. Пример результатов измерений и расчетной величины толщины водной пленки представлен на рис. 5.17.

5.12. Метод определения огнетушащей эффективности фторсинтетической пены, подаваемой в слой горючего

Определение огнетушащей эффективности пены сводится к экспериментальному нахождению минимальной интенсивности подачи пенообразующего раствора, при которой еще возможно тушение горючей жидкости за очень большое время. Схема экспериментальной установки показана на рис. 5.18.

Установка включает: модель резервуара с поддоном 1; пластмассовую емкость с пеной 2; системы трубопроводов для подачи пены в резервуар 3а и воздуха в емкость с пеной 3б; измеритель расхода воздуха 4; вентиль регулирующий 5; вентиль запорный 6; весы одночашечные 7; секундомер 8; электромеханическое устройство для получения пены РТ-1 9; емкость для сбора отработанной пены 10.

Последовательность проведения эксперимента. Рабочий раствор объемом 100 мл заливается в размельчитель РТ-1, где в течение 30 с образует пену ($n = 4000$ об/мин). Пена заливается в промежуточную емкость и взвешивается (для удобства работы вес сосуда учитывается смещением нуля шкалы).

Пленкообразующий раствор заливают в стакан и с помощью подъемного столика полностью погружают в него датчик электропроводности. Измеряют величину электросопротивления ячейки.

После промывки датчиков спиртом проводят измерения сопротивления водной пленки. Для этого в стакан заливают 75 см³ бензола и по стенке стакана подают пленкообразующий раствор в количестве 5 см³. Стакан плавно поднимают до погружения измерительных пластин датчика примерно на половину их высоты.

Проводят измерения электросопротивления пленки. Для каждой

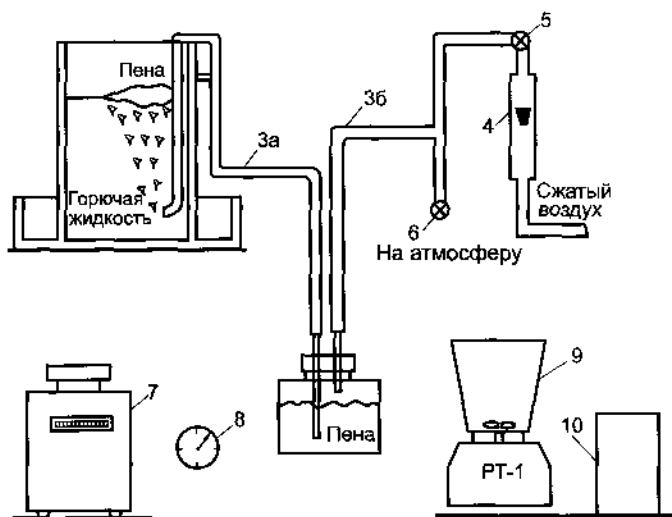


Рис. 5.18. Схема экспериментальной установки для тушения нефтепродуктов подачей пены под слой горючего: 1 — модель резервуара с «запорным коленом»; 2 — промежуточная емкость с пеной; 3а, 3б — трубопроводы для подачи пены в резервуар и воздуха в емкость с пеной; 4 — измеритель расхода воздуха — ротаметр; 5 — вентиль регулирующий; 6 — вентиль запорный; 7 — весы односторонние; 8 — секундомер; 9 — устройство для получения пены; 10 — емкость для сбора отработанной пены

С помощью ротаметра выставляется заданный расход воздуха. Закрывают промежуточную емкость крышкой. Горючую жидкость в резервуаре поджигают.

Время свободного горения 1 мин.

Время тушения определяется визуально с момента поступления пены в прозрачную трубку и до момента прекращения горения.

Оставшуюся пену в промежуточной емкости повторно взвешивают.

Интенсивность подачи огнетушащего вещества определяют по формуле

$$J = \frac{m_1 - m_2}{\tau_m S}, \quad (5.20)$$

где m_1, m_2 — масса пены соответственно до и после тушения, кг;

τ_m — время тушения, с;

S — площадь свободной поверхности резервуара, м².

Для испытания низкократной пены при подаче ее непосредственно на горящую поверхность углеводорода используется установка, схема которой показана на рис. 5.19–5.20.

Предварительно готовят рабочий раствор пенообразователя и заливают его в промежуточную металлическую емкость. Емкость закрывают герметично и подключают подачу азота от баллона под давлением.

Систему подачи раствора к пеногенератору предварительно калибруют.

Определяют время тушения пламени при заданной интенсивности подачи пены.



Рис. 5.19. Схема установки для получения низкократной пены и подачи ее в противень с горящим углеводородом



Рис. 5.20. Схема установки для испытания огнетушащей эффективности низкократной пены подачей пены непосредственно на горящую поверхность углеводорода

5.13. Методы исследования электрокинетических свойств пены и модельных пенных пленок

Электрокинетическими исследованиями охвачены практически все объекты коллоидной химии [30]. Эти исследования дают возможность определить важный параметр дисперсной системы — электрокинетический потенциал, характеризующий строение двойного электрического слоя на межфазной границе [31]. В теории устойчивости дисперсных систем, развитой в работах школы Дерягина [32–34], эта величина играет большую роль, поскольку позволяет определить ионно-электростатическую компоненту расклинивающего давления [33].

Величина и знак электрокинетического потенциала играют существенную роль в обеспечении устойчивости дисперсной системы [35–36], при

флотации металлов и флотационной очистке [37–40], в электрокинетических преобразователях энергии [41]. При описании процессов, происходящих при старении пены, величину электрокинетического потенциала ζ и эффекты, связанные с формированием двойного электрического слоя на границе «раствор — воздух», как правило, не учитывают. Это связано со сложностью методики определения величины ζ -потенциала на границе «жидкость — пар», а также из-за отсутствия прямых экспериментальных измерений, подтверждающих электрокинетическую активность пены и свободных жидких пленок.

Впервые разработан комплекс методов и устройств для изучения электрокинетических свойств пены и жидких пленок, включая электроосмотический перенос жидкости, потенциал течения, максимальное электроосмотическое давление [12–14] и поверхностную проводимость в пенс. Погрешность методов определения ζ -потенциала рассмотрена в работах [31–33, 7].

5.13.1. Методы исследования электрокинетических свойств пены

Осуществление количественных измерений электрокинетических параметров оказалось возможным благодаря разделению пены и раствора с электродом с помощью пористой металлической сетки, выполняющей роль мембраны, непроницаемой для воздуха, содержащегося в пене. Первоначально в качестве перегородки использовали стеклянные пористые фильтры с крупными (не менее 100 мкм) размерами пор [16], что позволяло снизить их собственный вклад в процесс электроосмоса. Однако в этом случае можно было изучать поведение пены с невысоким собственным капиллярным давлением, что ограничивало возможности метода.

В дальнейшем в качестве пористой перегородки применили тканую металлическую сетку, изготовленную из нержавеющей стали, с размером ячеек 20 и 80 мкм. Естественно, что такая перегородка электроосмотической активностью не обладает и выполняет дополнительно роль электрода в биполярной схеме поляризации ячейки внешним током. К тому же снизилась плотность тока на единицу площади поверхности электрода, что расширило диапазон исследований электроосмоса на токе.

На рис. 5.21 показана схема экспериментальной установки. Пена непрерывно подается по трубопроводу, изготовленному из органического стекла. С противоположных стен трубопровода внутрь введены два датчика 2 с пористой металлической перегородкой 3. В датчики герметично введены хлорсеребряные электроды 4 и измерительные стеклянные капилляры 5, которые гибкими шлангами через буферную емкость 6 соединены со шприцем 7 и манометром 8. Температуру пены в районе датчиков контролировали чувствительным элементом электронного измерителя температуры (ЭИТ-2). Измерительный комплекс состоит из гальваностата 9, ампер-

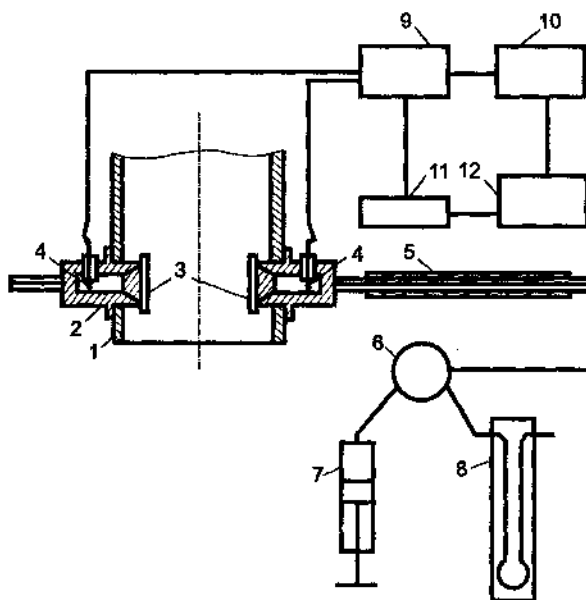


Рис. 5.21. Схема установки для изучения электрокинетических явлений в пене: 1 — пенопровод; 2 — корпус измерительного датчика; 3 — пористая металлическая перегородка; 4 — электроды; 5 — капилляр с измерительной шкалой; 6 — буферная емкость; 7 — шприц; 8 — манометр; 9 — стабилизированный источник тока; 10 — измерительный блок; 11 — пульт управления; 12 — самопишущий потенциометр

метра и вольтметра 10, пульта управления 11 и самопишущего потенциометра 12.

Перед измерениями датчики заполняли раствором пенообразователя и с помощью шприца устанавливали мениск жидкости в капилляре на определенное давление шкалы. При соприкосновении датчиков с пеной наблюдался отток жидкости к пене под действием капиллярного давления пенных каналов, поэтому перемещением штока шприца создавали дополнительно разрежение над мениском в капилляре, которым компенсировали всасывающее действие пены. В результате синхронно с электрокинетическими измерениями определяли собственное давление в пенных каналах. Величина давления, отсчитанная по манометру, принималась в качестве «нулевой» и в дальнейшем вычиталась из показаний прибора.

При установившемся движении пены по трубопроводу со скоростью 0,1...0,5 см/с на электроды подавали постоянный ток, величину которого меняли в диапазоне от 0,1 до 2 мА в зависимости от интенсивности процесса электроосмотического переноса жидкости. Величину тока и время прохождения мениском жидкости отдельных участков капилляра фиксировали на ленте самописца с пульта управления и контролировали цифровыми измерителями тока и напряжения.

При обработке результатов измерений для расчетов скорости электроосмотического переноса использовали усредненные значения силы тока, если ее величина менялась в процессе измерений. Для получения воспроизводимых результатов внутреннюю поверхность пенопровода в районе

измерительных датчиков покрывали парафином, чтобы избежать замкнутых по контуру смачивающих пленок раствора.

Максимальное электроосмотическое давление определяли компенсационным методом [13].

5.13.2. Методика измерения потенциала течения в пене

Особенность структуры обуславливает высокую погрешность при измерении потенциала течения в покоящейся пене из-за необходимых изменений в ее строении, которые происходят при насильственном возбуждении течения. Формируются сквозные каналы с большим радиусом, пленки практически отключаются от участия в переносе жидкости. Для получения воспроизводимых результатов необходимо в каждый момент времени подвергать испытанию свежую порцию пены, что может быть реализовано в движущейся пене. Скорость движения пены должна быть тем выше, чем больше приложено к пене давление, вызывающее отток из нее жидкой фазы. Оптимальное соотношение между ними находят опытным путем. При правильном подборе их удается получить устойчивые во времени показания потенциала течения. Если при заданном гидростатическом перепаде давления разность потенциалов снижается, то необходимо увеличить скорость движения пены. Экспериментальная установка для измерения потенциала течения в пене практически не отличалась от приведенной на рис. 5.21, которая используется для электроосмотических измерений.

При установившемся движении пены относительно датчиков измеряют величину капиллярного давления в пене и разность потенциалов между электродами. Затем задают перепад давления и поддерживают его в течение 1...1,5 мин. За это время между электродами устанавливается разность потенциалов, которая с поправкой на потенциал асимметрии является потенциалом течения. Разность потенциалов измеряли с помощью милливольметра с высоким входным сопротивлением (порядка 10^{12} Ом) с точностью (10 ± 1) мкВ.

5.13.3. Методика исследования электроосмоса в модельных пенных пленках

Для наблюдения электроосмоса в модельных пенных пленках разработаны три различные установки, основные узлы которых представлены на рис. 5.22. Фрагмент «а» иллюстрирует схему, в которой модельная пленка формируется между полым металлическим цилиндром 1 и тканой металлической сеткой 2. Пленке 3 придается цилиндрическая форма за счет поджима воздухом снизу. Сетка герметично закреплена на стеклянном баллончике 4, внутрь которого введен электрод 5, изготовленный из металлической проволоки. Стеклянный баллончик соединен с отсчетным капилляром 6.

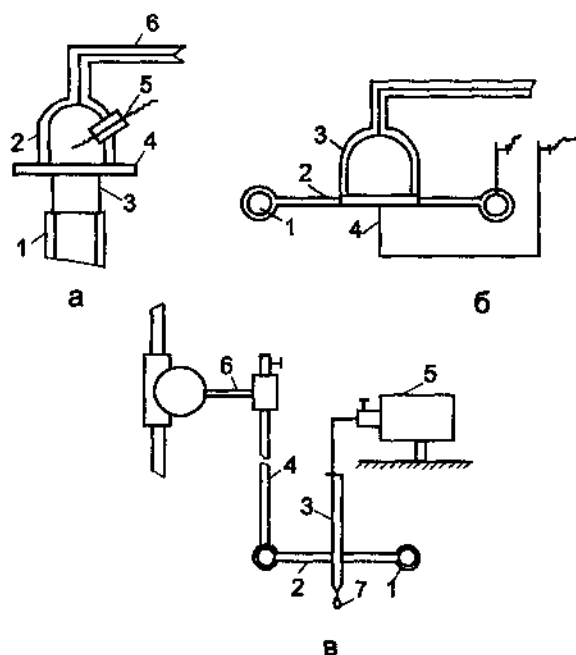


Рис. 5.22. Схема основных узлов устройства для измерения электроосмотического переноса жидкости в модельных пленках: а, б — к устройствам с измерительными капиллярами; в — к установке с пересекающимися пленками. Пояснения — в тексте

Для наблюдения электроосмоса стеклянный баллончик предварительно заполняют исследуемым раствором и в отсчетном капилляре фиксируют положение мениска. С помощью стеклянного кольца на металлическом цилиндре формируют выпуклую пленку, которую, перемещая по вертикали, приводят в соприкосновение с металлической сеткой. В результате формируется пленка цилиндрической формы между сеткой и цилиндром. При наложении на электрод 5 и цилиндр 1 постоянной разности потенциалов наблюдается перемещение мениска жидкости в отсчетном капилляре.

Для получения воспроизводимых результатов необходимо снять с сетки и баллончика избыточный раствор, который собирается по периметру контакта сетки и корпуса баллончика. В противном случае в процесс электроосмоса через пленку будет переноситься вначале избыточный раствор и только часть жидкости будет поступать из баллончика.

По схеме, представленной фрагментом «б», пленка 1 формируется в металлическом кольце 2. В средней части пленка соприкасается с пористым стеклянным фильтром, приваренным к стеклянному баллончику 3, который герметично соединен с горизонтальным капилляром 4. Снизу, вплотную к фильтру, подведен проволочный электрод 5. Для наблюдения электроосмоса к металлическому кольцу и проволочному электроду подают разность потенциалов. В зависимости от полярности и природы ПАВ формируется течение жидкости в пленке либо от центра к периферии, либо с периметра кольца к металлическому электроду.

При оттоке жидкости от центра пленки в течение увлекается жидкость из баллончика, которая поступает в пленку через пористый фильтр, и по скорости движения мениска в измерительном капилляре судят об электроосмотической активности модельной пенной пленки. Оба устройства, представленные фрагментами «а» и «б», в принципе позволяют, наряду с измерением скорости электроосмоса, определять величину максимального электроосмотического давления компенсационным методом.

Оба метода оказались трудоемкими и требуют большого экспериментального навыка для их реализации. Схема, представленная фрагментом «в», оказалась более простой в сравнении с рассмотренными выше. Пленка / формируется в металлическом кольце 2. В середину кольца помещена вертикально узкая рамочка 3, изготовленная из тонкой металлической проволоки диаметром 0,1 мм. Диаметр кольца 30 мм, толщина проволоки 0,8 мм. Рамочка подвешивается на чувствительный элемент механотронного преобразователя 4, с помощью которого измеряли вес рамочки в процессе электроосмоса.

Кольцо закрепляли на стержне 5 в подъемное устройство 6, что позволяло менять положение кольца по вертикали относительно рамки. В процессе измерений стакан с исследуемым раствором поднимали до погружения в жидкость кольца, затем медленно опускали; при этом формировались две контактирующие между собой пленки — одна основная в кольце, а другая — вспомогательная в узкой рамочке.

Полярность напряжения постоянного тока подбирали так, чтобы жидкость в процессе электроосмоса в пленке перемещалась от периметра кольца к вертикальной рамочке, в противном случае жидкость отходит от рамки и пленка рвется. Наличие вертикальной вспомогательной пленки предотвращает скопление жидкости вокруг проволочек-электродов и приводит к синхронному оттоку раствора в нижнюю часть рамочки. Постепенно жидкость собирается в капли 7, которые периодически отрываются от рамки. Вес капель измеряли с помощью механотрона, а контрольные замеры проводили на аналитических весах.

При подключении к выходу механотрона самопишущего устройства удается фиксировать на бумаге массу капли и период ее формирования. Возможность применения механотронного измерителя веса капли оказывается ограниченной в случае исследования пленок, полученных из растворов с высоким поверхностным натяжением. В этом случае натяжение пленки в вертикальной рамке снижает точность измерений веса механотроном, и определение объема капель проводили весовым методом. Поэтому разработан дополнительный способ определения объема капли с использованием датчиков с пористым стеклянным фильтром. Схема установки представлена на рис. 5.23.

Основной узел измерения такой же, как и на рис. 5.22, но капля жидкости, отрываясь от вертикальной рамки, попадает на пористый фильтр,

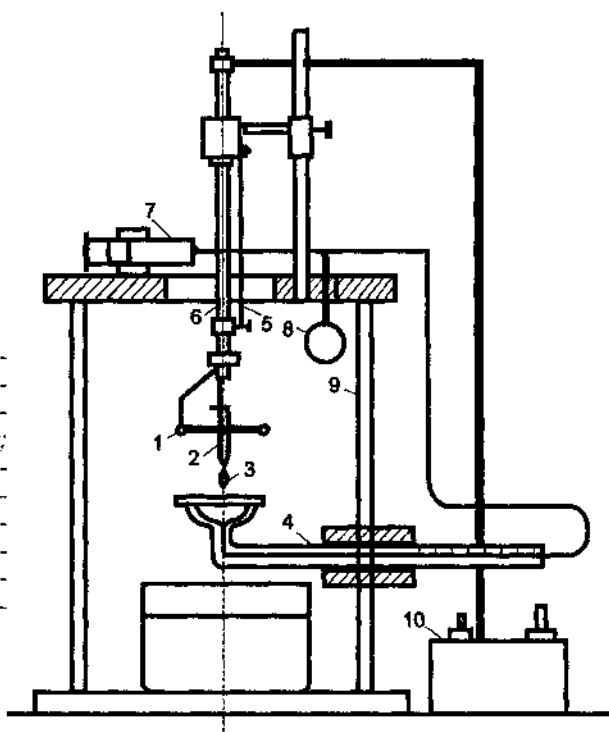


Рис. 5.23. Схема установки для изучения электроосмотического переноса жидкости в модельных пенных пленках: 1 — кольцо с пленкой; 2 — вертикальная рамка с вспомогательной пленкой; 3 — капля раствора; 4 — измерительный капилляр; 5 — упругий элемент; 6 — керамическая трубка с токопроводящими; 7 — шприц; 8 — вакуум; 9 — корпус; 10 — пульт управления

который находится под разряжением. Причем величина разряжения не превышает капиллярного давления фильтра, но достаточно высока, чтобы практически мгновенно поглотить каплю через фильтр.

Перемещение мениска в измерительном капилляре соответствует объему капли. Таким образом, удастся определить объем каждой капли жидкости, перенесенной через пленку в процессе электроосмоса.

Устройство снабжено пультом управления, который позволяет менять направление тока и фиксировать на ленту самопишущего потенциометра величину тока при электроосмосе и время образования капли. Пленку жидкости формировали с различной скоростью в зависимости от природы и концентрации ПАВ, что отражалось на ее толщине, но мало влияло на величину электроосмотического переноса в расчете на кулон электричества.

Как правило, измерения начинали спустя 10...15 с с момента образования пленок, когда естественный отсос жидкости из пленки к электродам становился пренебрежимо малым по сравнению с электроосмотическим переносом.

Ширина рамочки и длина ее нижней части под кольцом подбиралась экспериментально в зависимости от типа ПАВ и физико-химических



Рис. 5.24. Фрагмент измерительной ячейки для определения электроосмотического переноса жидкости в свободной пленке

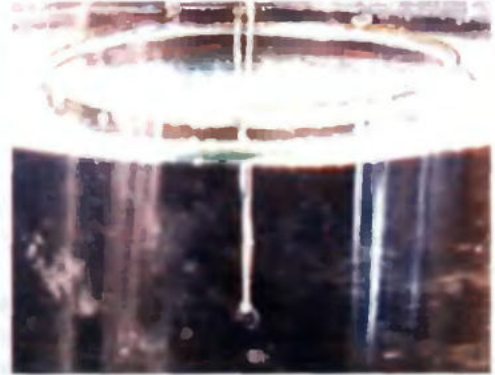


Рис. 5.25. Фрагмент измерительной ячейки для определения электроосмотического переноса жидкости в системе «водная пленка — гелтан»

свойств пленки. Измерения проводили как в гальваническом режиме, так и при наложении на пленку постоянного стабилизированного напряжения.

Электроосмотический перенос в пленке характеризовали объемом жидкости, перенесенным через пленку при пропускании через нее одного кулона электричества. Для каждого исследуемого раствора проводили не менее 10 параллельных измерений электроосмоса в пленке, по которым с доверительной вероятностью 0,95 рассчитывали погрешность определения величины электроосмотического переноса, относительное значение которой составило $\pm 6\%$.

Величину электропроводности раствора, необходимую для расчета ζ -потенциала, определяли в термостатируемой ячейке с помощью гладких платиновых электродов. В качестве измерителей использовали мосты переменного тока Р-5010 и ВМ-509.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). — М.: Химия, 1982. — 400 с.
2. Фрумкин А.Н., Иоффа З.А., Герович М.А. К вопросу о разности потенциалов на границе «вода—газ» // Журн. физ. хим. — 1956. — Т. 30. — С. 1455—1462.
3. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. — М.: Изд-во МГУ, 1982. — 348 с.
4. Дерягин Б.В., Ландау Л.Д. Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золь и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов // ЖЭТФ. — 1941. — Т. 11. — С. 802.

5. *Дерягин Б.В., Титиевская А.С.* Расклинивающее действие свободных жидких пленок и его роль в устойчивости пены // Коллоидн. журн. — 1953. — Т. 15. — № 6. — С. 416.

6. *Дерягин Б.В., Мартынов Г.А., Гутон Ю.В.* Термодинамика и устойчивость свободных пленок // Коллоидн. журн. — 1965. — Т. 27. — № 3. — С. 357–364.

7. *Дерягин Б.В., Шукакидзе Н.Д.* Зависимость флотируемости антимонита от величины дзета-потенциала // Докл. АН СССР. — 1960. — Т. 134. — С. 376–379.

8. *Духин С.С.* Электроповерхностные явления и граничный слой // Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. — М.: Наука, 1974. — С. 14–24; Диффузионно-электрическая теория эффекта Дорна // Коллоидн. журн. — 1963. — Т. 25. — № 3.

9. *Тихомиров В.К.* Пены. Теория и практика их получения и разрушения. — М.: Химия, 1983. — 264 с.

10. *Сотскова Т.З., Гутовская В.В., Кульский Л.А.* Роль электростатического взаимодействия в процессе флотационной очистки воды от высокодисперсных примесей // Коллоидн. журн. — 1981. — Т. 43. — № 4. — С. 797.

11. *Usil S., Sasaki H.* Zeta potential measurements of bubbles in aqueous surfactants solutions. // J. Colloid Interf. Sci., 1978, 65, № 1, p. 36–45.

12. *Касимадзе М.С., Халилов Р.Ф., Балашов А.Н.* Электрокинетические преобразователи информации. — М.: Энергия, 1973.

13. *Шароварников А.Ф., Цап В.Н.* Электрокинетический перенос жидкости в пенах // Коллоидн. журн. — 1982. — Т. 44. — № 4. — С. 754.

14. *Шароварников А.Ф.* Электрокинетические свойства пены // Коллоидн. журн. — 1984. — Т. 45. — № 1. — С. 97–102.

15. *Шароварников А.Ф.* Электроосмос в модельных пенных пленках // Коллоидн. журн. — 1984. — Т. 45. — № 1. — С. 191–195.

16. *Тураева М.С., Пасечный А.П., Лялин О.О.* Скачок электрического потенциала на границе «раствор—воздух» и методы его измерения // Труды по агрономической физике. — 1969. — Вып. 24. — С. 84.

17. *Huddleston R.W., Smith A.L.* Electric charge at the air-solution interface. // Foams. Ed. Akers R.I. 1976, London, p. 163.

18. *Huddleston R.W., Smith A.L.* Electric charge at the air-solution interface // Intern. Confer. Soc. Of Chemical Industry, 8-10 Brunel University, 1975, Preprint, p. 147.

19. *Григоров О.Н., Козьмина З.П., Маркович А.В., Фридрихсберг Д.А.* Электрокинетические свойства капиллярных систем. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1956. — С. 86.

20. а. с. 938101 (СССР). Устройство для определения пенообразующей способности растворов пенообразователей / Шароварников А.Ф., Сотников Н.В. // Открытия. Изобретения. — 1982. — № 23.

21. Шароварников А.Ф., Казаков М.В. Изучение процесса пенообразования в генераторах с принудительной подачей воздуха // Пожарная техника и тушение пожаров: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1979. — С. 114.
22. Шароварников А.Ф., Цап В.Н. Распределение жидкости в каналах и пленках пены // Коллоидн. журн. — 1983. — Т. 45. — № 1. — С. 120.
23. Шароварников А.Ф., Корольченко А.Я. Механизм флегматизации горючих газовых смесей водными пенами // Пожарная профилактика: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1981. — С. 151.
24. Христов Х., Кругляков П.М., Ексерова Д.Р. Влияние давления в Гиббсовых каналах на устойчивость пены // Тез. VII Междунар. конгр. по ПАВ. — М.: Внешторгиздат, 1976. — С. 151.
25. Exerowa D., Khristov Khr., Penev J. Some techniques for the investigation of foam stability. Foams. (Proc. Symp. On foams) Ed. R. J. Ekers. N-Y. — London: Acad. Press, 1976, p. 109.
26. Кузнецова Л.П., Кругляков П.М. Определение дисперсности пены на основе измерения давления в каналах Плато-Гиббса // Коллоидн. журн. — 1979. — Т. 41. — № 4. — С. 673.
27. Кругляков П.М., Кузнецова Л.П. Закономерности адсорбционного концентрирования ПАВ в пене с высоким капиллярным давлением в каналах Плато-Гиббса // Коллоидн. журн. — 1978. — Т. 40. — № 4. — С. 682.
28. Христов Х.И., Ексерова Д.Р., Кругляков П.М. Время жизни пены при постоянном давлении в каналах Плато-Гиббса как характеристика устойчивости. — 1976.
29. Канн К.Б. Капиллярное давление и структура пены // Коллоидн. журн. — 1984. — Т. 46. — № 3. — С. 444.
30. Кругляков П.М., Ровин Ю.Г. Физико-химия черных углеводородных пленок. — М.: Наука, 1978. — 183 с.
31. Scheludko V. Uber das Ausfließen der Losungsaus Schaum-filmen. — Kolloid Zeitschrift. 1975, V. 155, № 15, p. 39.
32. Corrie J.G. Experimental methods for the study of firefighting foams. Build. Res. Etabl. Curr. Pap. 1976, № 74, p. 10.
33. Толстой Д.М. Об эффекте пристенного скольжения дисперсных систем. 1: Происхождение, размеры и значение эффекта // Коллоидн. журн. — 1947. — Т. 9. — № 6. — С. 150.
34. Розенфельд Л.М., Савицкая Е.М. Исследование структурно-механических свойств пены // Коллоидн. журн. — 1951. — Т. 8. — № 6. — С. 454.
35. Жильцова К.В., Клюев В.Н., Птицын Б.В. О влиянии дисперсности водных пены на их вязкость // Изв. вузов. Серия: хим. — 1977. — Т. 20. — № 8. — С. 1247.
36. Чистяков Б.Е., Чернин В.Н. Электропроводность высокократных пен // Коллоидн. журн. — 1977. — Т. 34. — № 5. — С. 1005.
37. Канн К.Б., Феклистов В.Н. Об электропроводности газожидкостных эмульсий и пен // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук. — 1977. — № 8. — Вып. 2. — С. 116.

38. *Кругляков П.М., Таубе П.Р.* К закономерности стекания жидкости из пен // Журн. прикл. хим. — 1966. — Т. 39. — № 7. — С. 1499.

39. *Балакирев А.А., Тихомиров В.К.* Об электропроводности и некоторых других характеристиках пен при отрицательных температурах // Журн. прикл. хим. — 1971. — Т. 44. — № 6. — С. 1122.

40. *Глейм В.Г., Хентов В.Я., Виленский В.М.* Исследование кинетики разрушения пен // Коллоидн. журн. — 1966. — Т. 38. — № 5. — С. 648.

41. *Чернин В.Н.* Влияние капиллярных эффектов и контакта с углеводородами на устойчивость пен: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М.: Изд-во МГУ, 1979. — 17 с.

6. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПРОТИВОПОЖАРНОЙ ПЕНЫ

С появлением способа образования пены на сетках стало реальным тушение пожаров горючих жидкостей в резервуарах пеной средней кратности, а пожаров в трюмах кораблей и в закрытых помещениях — высокократной пеной. Несмотря на высокие потенциальные возможности этого способа, далеко не всякий пенообразователь пригоден для получения пены этим методом.

Большая скорость движения воздуха через сетку приводит к возникновению высоких касательных напряжений в смачивающих пленках. При достижении критических условий сплошность пленок нарушается, что приводит к срыву образования пены, и вместо пены из пеногенератора отдельно выходят воздух и пенообразующий раствор, причем нарушение процесса наступает намного раньше, если вместо анионных пенообразователей использовать композиции неионных ПАВ. В результате устойчивое образование пены ограничивается по скорости (давлению) воздушного потока и, соответственно, по производительности. Чем лучше пенообразователь, тем выше критическая скорость воздуха и степень его использования при образовании пены.

Для обеспечения направленного подбора компонентов пенообразующей композиции необходимо выявить основные закономерности, связывающие коллоидно-химические свойства растворов ПАВ с параметрами процесса образования пены на сетках. Формирование научных основ этого процесса связано с решением ряда экспериментальных и теоретических вопросов, включающих:

- выявление и научное обоснование механизма (модели) процесса образования пены;
- установление причин нарушения процесса образования пены;
- выяснение взаимосвязи параметров процесса образования пены с природой и концентрацией ПАВ;
- разработку методологии прогнозирования пенообразующих свойств растворов ПАВ.

6.1. Анализ факторов, сопровождающих процесс образования пены на сетках

Наличие срыва процесса образования пены на сетках неоднократно отмечалось в литературе [1–7]. Причем это явление встречается и при полу-

чении пены другими методами, в частности на электромеханической пропеллерной мешалке при повышении числа оборотов вала [6] и методом диспергирования газа через пористую перегородку, при высоких расходах газа [2–5]. Как правило, исследователи ограничиваются констатацией факта срыва образования пены, не объясняя причин появления этого эффекта. Разработка научных рекомендаций по созданию и совершенствованию пенообразующих композиций должна базироваться на экспериментально обоснованном механизме образования пены на сетках. Механизм образования пены разрабатывается с целью выявить причины возникновения критического режима и найти взаимосвязь между природой и содержанием пенообразователя в растворе и параметрами процесса образования пены. В этом случае появится возможность прогнозирования пенообразующих свойств растворов ПАВ и композиций на их основе.

Возникновение критического режима образования пены в некоторых работах связывают с замедленностью кинетики адсорбции ПАВ при быстром росте поверхности пленок [1–3, 8, 9] и с недостаточной собственной эластичностью пленок при их формировании [6]. Равновесная величина эластичности пленок определяется поверхностной активностью и молекулярными характеристиками ПАВ [10–12].

Детализация механизма образования пены связана с рассмотрением роли таких параметров, как: кинетика адсорбции и поверхностная активность ПАВ; контактное взаимодействие, деформация и слияние пленок в процессе их формирования; анализ встречного течения жидкости в пленках и учет электрокинетических эффектов при образовании пены и в обеспечении устойчивости пены.

Независимо от конструкции установки и режима работы распылителя локальная плотность орошения поверхности сетки периодически меняется. Эти изменения неизбежны, поскольку связаны с флуктуациями плотности, концентрации и температуры в пенообразующем растворе.

При малых скоростях продува сеток воздухом раствор успевае перераспределиться и покрыть обедненные участки поверхности за счет растекания по сетке. В случае высоких расходов воздуха такого выравнивания не происходит, поскольку капли раствора сразу же идут на формирование смачивающих пленок либо на подпитку уже деформированных в процессе образования пены пенных пленок. В этом случае участки, не орошенные раствором, представляют собой ячейки, обладающие пониженным гидравлическим сопротивлением, и через них устремляется часть воздушного потока, который, в конечном счете, образует в пене отдельные каверны воздуха. Если режим образования пены не критический, то периодическое орошение оголенных участков вновь приведет к формированию смачивающей пленки и ячейка войдет в нормальный режим образования пузырьков пены.

Закономерности образования пены на сетках наиболее полно отражаются зависимостью кратности пены от скорости воздушного потока, поданного

в пеногенератор. Расход жидкости при этом поддерживается неизменным. Типичная зависимость представлена на рис. 6.1. По мере увеличения скорости потока воздуха линейно нарастает кратность пены. Эта область отвечает квазиравновесному режиму формирования пенных пленок, когда на сетке поддерживается небольшой избыток жидкости. В конце этой области расход жидкости на формирование пленок пены становится равным количеству раствора, подаваемого на сетки. С этого момента рост кратности пены становится нелинейным. Вторая область соответствует критическому режиму образования пены. Наряду с компактной пеной появляются включения воздушных «каверн», наличие которых свидетельствует о достижении критической для данного раствора скорости образования пены.

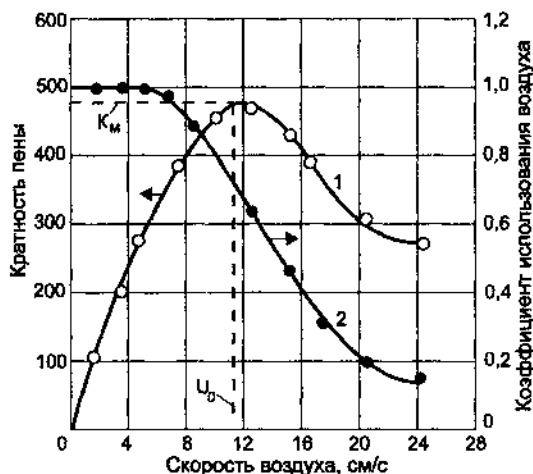


Рис. 6.1. Типичная зависимость кратности пены (1) и коэффициента использования воздуха (2) при образовании пены на сетках: U_0 — критическая скорость образования пены; K_m — максимальная кратность пены

В качестве критической принимается скорость, соответствующая положению максимума на кривой кратности пены. Дальнейшее увеличение скорости воздуха обычно ведет к снижению кратности пены.

Анализ кривой зависимости кратности пены K от расхода воздуха U дает возможность определить три параметра процесса: максимальную кратность K_m , критическую скорость образования пены U_0 и коэффициент использования воздуха (при оптимальной скорости U_0) B , который рассчитывается на основе первых двух величин и удельного расхода раствора V_g :

$$B_0 = V_f^0 / V_e^0 = K_m / K_m = K_m V_g / V_0, \quad (6.1)$$

где V_f^0 , V_e^0 — объемы пены и воздуха, соответствующие режиму образования пены при критической скорости U_0 ;

K_m — теоретическое значение кратности для U_0 .

Кроме природы пенообразующего раствора, на абсолютные значения величин K_m , B_0 и U_0 существенное влияние оказывает геометрия сетки и плотность ее орошения жидкостью. Для выявления роли природы ПАВ

в механизме образования пены процесс проводили в стандартизованных условиях на плоской сетке с размером ячеек 0,5 мм и при плотности орошения жидкостью 0,1 кг/(м²·с). Температура раствора и воздуха (20±2) °С.

Образование пены проводили из растворов ПАВ различной природы — анионных, катионных, амфолитных и неионогенных. В случае амфолитных ПАВ дополнительно изучали влияние на образование пены кислотности среды.

Анализ результатов исследований показывает заметное различие параметров образования пены из растворов ионных и неионогенных ПАВ.

Растворы неионных веществ пенятся хуже в сравнении с анионными. Увеличение концентрации анионных ПАВ повышает значения K_M и U_0 , а в случае неионных — возрастание незначительно либо происходит ухудшение этих показателей. В табл. 6.1 выборочно приведены данные по процессу образования пены из растворов некоторых ПАВ. Зависимость кратности пены от скорости воздуха представлена на рис. 6.2–6.5.

Таблица 6.1

Влияние концентрации ионных и неионных ПАВ на максимальную кратность пены K_M и коэффициент использования воздуха V_0

Наименование ПАВ	Параметры процесса	Концентрация растворов, % масс.			
		0,3	0,8	1,2	2,0
Вторичные алкилсульфаты натрия (Ива)	K_M	550	850	1200	1600
	V_0	0,55	0,65	0,75	0,82
Додецилбензолсульфонат аммония (ДДБСА)	K_M	700	960	1350	1500
	V_0	0,53	0,65	0,67	0,75
Оксиэтилированный бутилфенол, n = 13 (БФ-13)	K_M	220	380	380	400
	V_0	0,12	0,28	0,31	0,31
Оксиэтилированный изооктилфенол, n = 7	K_M	180	260	260	220
	V_0	0,17	0,30	0,32	0,30

Испытания, проведенные с широким набором ионных и неионогенных соединений, показывают, что пенообразующая способность неионных ПАВ на сетках заметно ниже, чем у ионизированных веществ. Этот экспериментальный факт имеет принципиальное значение для дальнейшего понимания роли электрокинетического фактора в процессе образования пены и стабилизации пены.

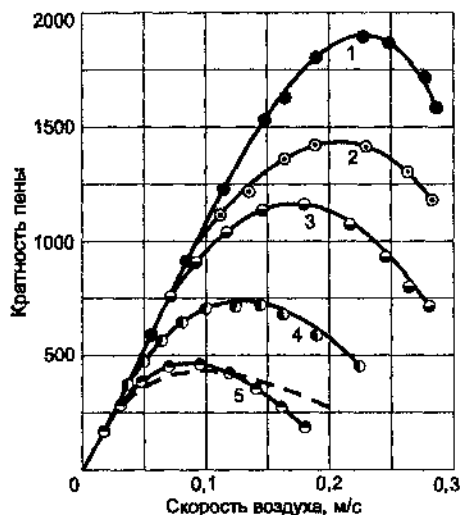


Рис. 6.2. Образование пены из растворов додецилбензолсульфоната аммония с концентрацией (% масс.): 1 — 3,0; 2 — 2,0; 3 — 1,5; 4 — 1,0; 5 — 0,5. Пунктир — расчет по формуле (10)

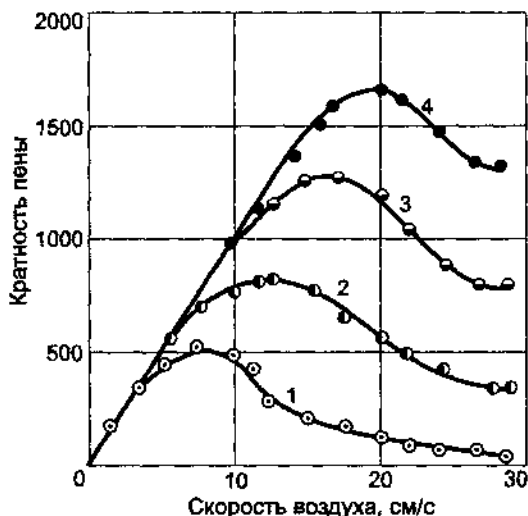


Рис. 6.3. Образование пены из растворов лаурилсульфата натрия с концентрацией (моль/л) при температуре жидкости $(26 \pm 2)^\circ\text{C}$: 1 — 0,3; 2 — 0,8; 3 — 1,2; 4 — 2,0. Водные растворы содержали 5 % об. этилового спирта

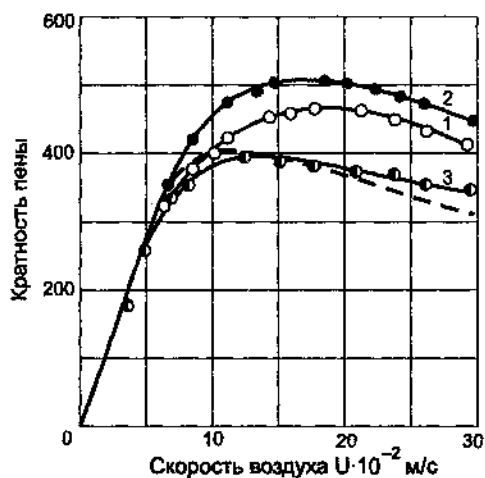


Рис. 6.4. Образование пены из растворов полиоксиэтиленового эфира бутилфенола ($n = 13$) при концентрации (% масс.): 1 — 8,0; 2 — 6,0; 3 — 2,0. Пунктир — расчет по формуле (10): $\alpha = 2$, $\alpha_1 = 2$

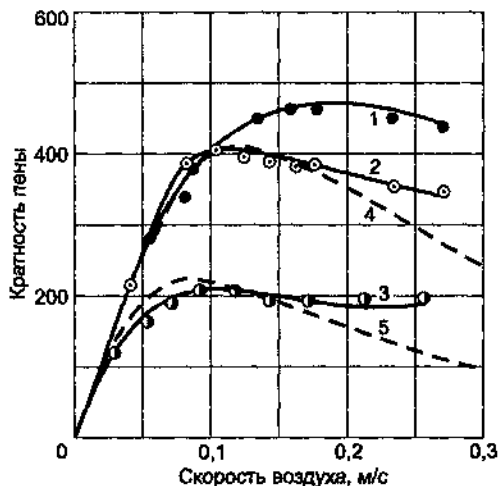


Рис. 6.5. Образование пены из растворов полиоксиэтиленового эфира октилфенола ($n = 7$) при концентрации (% масс.): 1 — 8,0; 2 — 6,0; 3 — 2,0. Пунктир — расчет по формуле (10): 4 — $\alpha = 2$, $\alpha_1 = 2$; 5 — $\alpha = 2$; $\alpha_1 = 1$

6.2. Механизм образования пены на сетках

Модель процесса образования пены на сетках можно представить в виде саморегулирующейся системы, в которой самопроизвольно поддерживается необходимая для образования пены скорость воздуха на рабочих участках сетки. При достижении критического расхода воздуха происходит нарушение сплошности смачивающих пленок на отдельных ячейках сетки, что приводит к локальному нарушению («срыву») образования пены. Через эти участки, обладающие пониженным гидравлическим сопротивлением, часть воздуха проходит с повышенной скоростью.

Чем выше расход воздуха, тем бóльшая его часть оказывается неиспользованной. Поэтому формирование пены при скоростях выше критической происходит лишь на определенной части поверхности сетки.

Постепенный характер перехода от образования пены к «срыву» обусловлен полидисперсным набором ячеек сетки. Важным моментом при обосновании этой модели является экспериментальное доказательство наличия гидродинамической взаимосвязи смежных пленок на элементах сетки. В модельных опытах со смежными пленками, сформированными в концентрических кольцах, показано (рис. 6.6), что разрыв одной из пленок ведет к мгновенному перераспределению жидкости в смежную пленку. Между пленками существует динамическое равновесие, которое нарушается при скоростях выше критической, но восстанавливается при снижении скорости воздушного потока.

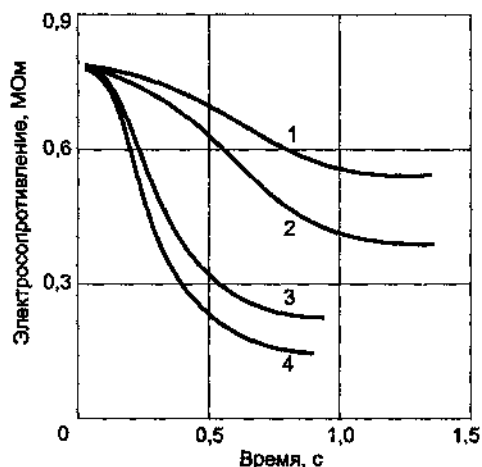


Рис. 6.6. Осциллограмма процесса перераспределения жидкости в смежных пленках, сформированных в концентрических кольцах, при разрыве внутренней пленки. Исходный раствор содержит 0,25 % масс. ПАВ: 1 — бутилфеноловый эфир полиэтиленгликоля ($n = 13$); 2 — дизтаноламид лауриловой кислоты; 3 — лаурилсульфат натрия; 4 — додecilбензолсульфат натрия

Увеличение скорости движения воздуха через сетку вызывает однозначное уменьшение рабочей площади ее поверхности. В зависимости от природы и концентрации пенообразователя критические условия наступают при различной интенсивности образования пены.

На основе экспериментальных наблюдений предложено дифференциальное уравнение, в соответствии с которым рабочая поверхность сетки уменьшается обратно пропорционально критической скорости воздушного потока:

$$-dS = \frac{(S_0 - S)}{U_0} dU, \quad (6.2)$$

где S_0 , S — рабочая поверхность и общая площадь сетки;
 U_0 , U — критическая и действующая скорости воздуха.

Решение уравнения (6.2) для граничных условий

$$S = S_0 \text{ при } U = 0 \text{ и } S = 0 \text{ при } U \rightarrow \infty$$

дает формулу для определения площади рабочей поверхности сетки:

$$S = S_0 \exp(-U/U_0). \quad (6.3)$$

Скорость образования пены U_f изменяется от 0 до U_0 , и ее зависимость от U можно представить выражением

$$U_f = U_0 \frac{U}{U_0 + \beta U}, \quad (6.4)$$

которое соответствует условиям:

$$U_f = 0 \text{ при } U = 0; U_f = U_0 \text{ при } U \rightarrow \infty.$$

Числовое значение коэффициента β определяется соотношением параметров U_f и U_0 в критических условиях. Так, если $U_f = 0,9U_0$ при $U = U_0$, то $\beta = 0,11$, а если $U_f = 0,5U_0$ при $U = U_0$, то $\beta = 1$. Чем большей величины может достичь параметр U_f , тем выше пенообразующие качества раствора ПАВ. Перемножив левые части формул (5.3) и (5.4), получим соотношения для определения коэффициента использования воздуха B , а также формулу для описания зависимости кратности пены от скорости воздушного потока при заданном расходе раствора g :

$$\frac{SU_f}{S_0U_0} = \frac{U}{U_0 + \beta U} \exp\left(-\frac{U}{U_0}\right); \quad (6.5)$$

$$B = \frac{SU_f}{S_0U} = \frac{U_0}{U_0 + \beta U} \exp\left(-\frac{U}{U_0}\right); \quad (6.6)$$

$$K = \frac{U_0}{g} \frac{U}{U_0 + \beta U} \exp\left(-\frac{U}{U_0}\right). \quad (6.7)$$

Заменяя в формулах (6.6) и (6.7) отношение $1/\beta$ на α , получим:

$$B = \frac{\alpha U_0}{U + \alpha U_0} \exp\left(-\frac{U}{U_0}\right); \quad (6.8)$$

$$K = \frac{U_0}{g} \frac{\alpha U}{U_0 + \alpha U} \exp\left(-\frac{U}{U_0}\right). \quad (6.9)$$

Формула (6.9) удовлетворительно передает закономерности изменения кратности пены с увеличением расхода воздуха. Иллюстрация применимости этого соотношения показана на рис. 6.2, 6.4 и 6.5. Лучшее совпадение с экспериментом получается, если под экспонентой ввести скорректированное значение U_0 , $\alpha_1 U_0$, что позволяет отразить крутизну снижения кратности пены после достижения максимума:

$$K = \frac{U_0}{g} \frac{\alpha U}{U + \alpha U_0} \exp\left(-\frac{U}{\alpha_1 U_0}\right). \quad (6.10)$$

6.3. Потенциальная кратность пены

Общее содержание молекул ПАВ в пене складывается из концентрации объемной фазы пленок и количества вещества, пошедшего на формирование адсорбционного слоя. Для определенности примем, что пенная пленка становится стабильной при насыщении ее адсорбционного слоя. В этом случае для обеспечения устойчивого режима образования пены концентрация ПАВ в объеме пленок должна быть не ниже критической концентрации мицеллообразования; при этом минимальное содержание пенообразователя в пене может быть определено по аналогии с анализом, проведенным А.А. Абрамзоном [13]:

$$C = C_x - C_m S, \quad (6.11)$$

где C — концентрация ПАВ в растворе;

C_x — концентрация, соответствующая ККМ;

C_m — предельная величина адсорбции;

S — суммарная площадь пенных пленок.

Площадь поверхности пенных пленок можно определить по формуле

$$S = 6K V_g / r, \quad (6.12)$$

где V_g — исходный объем раствора;

r — средний радиус пузырьков.

Подставив выражение (6.12) в (6.11), получим формулу для определения K_p :

$$K_p = \frac{(C - C_0) r}{6C_m V_g} \quad (6.13)$$

Обеспечение концентрации ПАВ в растворе в соответствии с заданной кратностью пены по формуле (6.13) является необходимым условием получения пены кратностью K_p .

В табл. 6.2 представлены результаты расчета K_p и величины максимальной кратности K_m , которая достигнута в эксперименте, на примере растворов лаурилсульфата натрия.

Таблица 6.2

Потенциальная и максимальная кратность пены из растворов лаурилсульфата натрия

Концентрация, % масс.	Кратность пены	
	потенциальная	экспериментальная максимальная
0,38	590	550
0,75	1300	850
1,25	2400	1200

6.4. Анализ модели вязкоупругого тела

При высокой скорости образования пены формирование пенных пленок сопровождается их деформацией. В этом случае критическая скорость процесса будет зависеть от вязкости, упругости (эластичности) и прочности пленок. Если воспользоваться моделью вязкоупругого тела по Кельвину [14, 15], то развитие деформации в такой системе описывается соотношением

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{P}{\eta} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right), \quad (6.14)$$

где ε — относительная деформация;

t — время;

P — максимальная нагрузка;

η — вязкость;

θ — постоянная запаздывания;

$\theta = \eta/E$;

E — модуль упругости.

Формула (6.14) не содержит в явном виде сведений о природе и концентрации стабилизатора в растворе, но именно они определяют физические параметры пленки и характер их изменения в процессе деформации.

Относительная деформация определяется по соотношению площадей вновь сформированного пузырька и пленки, закрывающей отдельную ячейку сетки:

$$\varepsilon = \frac{S - S_0}{S}, \quad (6.15)$$

где S_0 , S — площади поверхностей соответственно исходной пленки и нового пузырька, м^2 ; определяются по формулам:

$$S_0 = \pi a^2; \quad S = 4\pi r^2;$$

a — приведенный диаметр ячейки, м ;

r — радиус пузырька, м .

Время формирования единичного пузырька можно рассчитать через линейную скорость движения воздуха, подаваемого в пеногенератор, и размер пузырька:

$$\Delta t = r/U, \quad (6.16)$$

где U — линейная скорость воздуха.

Заменив производную $d\varepsilon/dt$ через конечные приращения $\Delta\varepsilon/\Delta t$ и учитывая, что $\Delta\varepsilon$ может быть выражено через параметры сетки и пены

$$\Delta\varepsilon = \frac{4\pi r^2 - a^2}{ra^2}, \quad (6.17)$$

получим

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} = \frac{U}{r} \frac{4r^2 - a^2}{a^2}. \quad (6.18)$$

Подставив соотношение (6.18) в формулу (6.14), получим:

$$U = \frac{P}{\eta} \frac{a^2 r}{4r^2 - a^2} \cdot \exp\left(\frac{tE}{\eta}\right). \quad (6.19)$$

Эта формула связывает линейную скорость воздушного потока при образовании пены с вязкостью и упругостью пленки, а также показывает влияние размеров ячейки и дисперсности пены на скорость образования пены. Использование соотношения для количественных расчетов затруднено из-за сложности определения неравновесной величины упругости

пленки, но качественно по ней можно ожидать, что с увеличением вязкости критическая скорость образования пены будет снижаться.

Для оценки максимальной линейной скорости образования пены можно воспользоваться упрощением: при больших скоростях образования пены время образования единичного пузырька мало, поэтому экспоненциальный множитель в правой части уравнения (6.19) можно приравнять единице. Для единичной деформации, т. е. $\Delta \varepsilon = 1$, получим из (6.19)

$$U = \frac{Pr}{\eta} \quad (6.20)$$

Максимальное значение линейной скорости оказалось равным 20 м/с.

В реальных условиях на пеногенераторах эжекционного типа скорость образования пены не превышает 10 м/с, причем ограничение скорости связано с техническими причинами, в частности с прочностью рукавной линии.

Формула (6.20) качественно передает основные закономерности образования пены на сетках, которые получены при использовании растворов лаурилсульфата натрия (ЛСН) и вторичных алкилсульфатов (ВАН). Из работ А.А. Трапезникова с сотрудниками [16–20] и зарубежных исследователей [21] известно, что композиция ЛСН и лаурилового спирта обеспечивает повышенную вязкость адсорбционных слоев в модельных пленках. При этом отмечалось, что такие пленки обладают свойствами неньютоновских жидкостей, вязкость которых резко снижается по мере увеличения скорости деформации. Поэтому ожидали, что введение жирных спиртов в растворы ЛСН и ВАН должно привести к снижению параметров образования пены этих композиций.

Качественно этот вывод подтвержден экспериментом, результаты которого представлены в табл. 6.3. По мере увеличения доли высших жирных спиртов (ВЖС) снижается критическая скорость образования пены, максимальная кратность пены и коэффициент использования воздуха.

Таблица 6.3

Параметры образования пены на сетках композиции лаурилсульфата натрия (0,8 % масс.) и лаурилового спирта

Параметры образования пены	Концентрация спирта, % масс.			
	0	0,06	0,09	0,15
Максимальная кратность пены	790	650	610	530
Коэффициент использования воздуха	0,61	0,56	0,51	0,51
Критическая скорость воздуха	0,14	0,13	0,11	0,09

Увеличение размеров ячеек сетки в соответствии с формулой (6.19) должно способствовать повышению критической скорости образования пены. Укрупнение размеров ячеек с 0,1 до 1 мм приводит к увеличению U_0 в 2 раза (рис. 6.7).

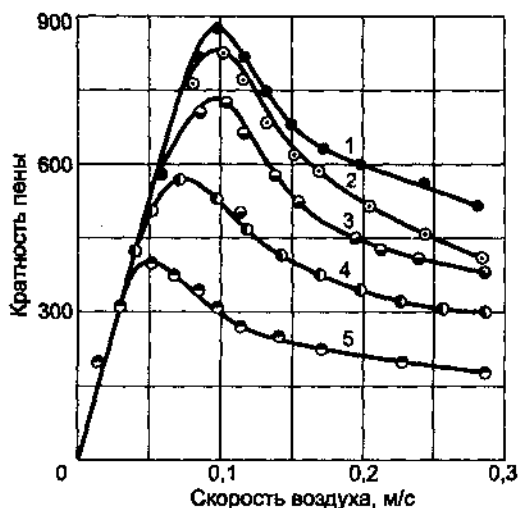


Рис. 6.7. Образование пены из растворов вторичных алкилсульфатов натрия (0,75 % масс.) на сетках с различными размерами ячеек (мм): 1 — 1,0; 2 — 0,75; 3 — 0,5; 4 — 0,3; 5 — 0,1

6.5. Образование пены и кинетика адсорбции ПАВ

Наиболее наглядной из всех возможных причин, ограничивающих процесс образования пены, является предположение о лимитирующем действии процесса адсорбции молекул ПАВ из раствора в поверхностный слой. Формирование пленок пенных пузырьков происходит за короткий промежуток времени — соответственно, велика скорость образования новой поверхности. Если молекулы образования пены не успевают вновь диффундировать в адсорбционный слой со скоростью, соизмеримой с темпами расширения пленки, то произойдет обеднение поверхности и ее пограничное натяжение должно возрасти, что, в свою очередь, может вызвать разрыв пленки и срыв процесса образования пены в целом.

Практикой использования ПАВ для получения огнетушащей пены было показано, что неионогенные вещества, например оксиэтилированные производные алкилфенолов, значительно хуже образуют пену при вспенивании их растворов с помощью эжекционных пеногенераторов в сравнении с анионоактивными пенообразователями. Сравнительное изучение кинетики формирования адсорбционного слоя растворов неионных и анионоактивных ПАВ использовали для выяснения роли кинетики адсорбции в образовании пены.

Кинетика адсорбции ПАВ изучена методом взвешивания капель раствора [21–23]. В качестве объектов исследования были выбраны растворы ионных и неионных ПАВ: лаурилсульфата натрия, додецилбензолсульфоната аммония (ДДБСА), оксиэтилированного бутилфенола с числом оксигрупп 13 (БФ-13), оксиэтилированного нонилфенола с числом оксигрупп 7 (НФ-7), технических ПАВ — пенообразователей ПО-3А (вторичные алкилсульфаты натрия), ПО-1Д (алкиларилсульфонаты натрия).

Для иллюстрации процесса формирования адсорбционного слоя на рис. 6.8 представлена зависимость поверхностного натяжения растворов ПО-3А от времени.

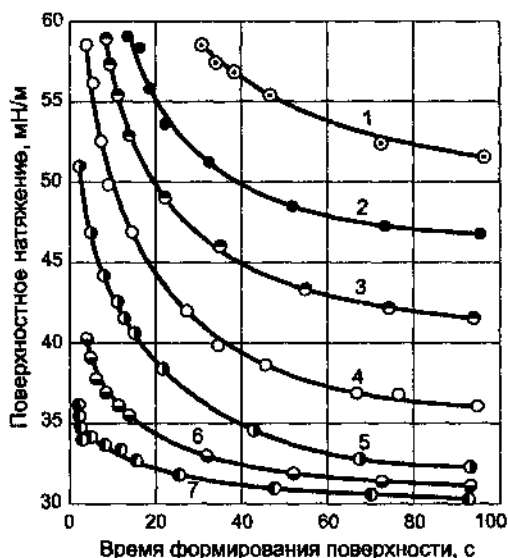


Рис. 6.8. Зависимость поверхностного натяжения от времени формирования поверхности в растворах вторичных алкилсульфатов натрия (ПО-3А) с концентрацией (% масс.): 1 — $6,25 \cdot 10^{-3}$; 2 — $1,25 \cdot 10^{-2}$; 3 — $2,5 \cdot 10^{-2}$; 4 — $5 \cdot 10^{-2}$; 5 — 0,1; 6 — 0,2; 7 — 0,48

Для всех изученных ПАВ поверхностное натяжение растворов со временем снижалось, асимптотически приближаясь к равновесному значению. Для разбавленных растворов время достижения равновесия составляло несколько часов, но при содержании ПАВ более 2 % масс. период формирования поверхностного слоя уменьшался до нескольких десятков секунд. Для количественной оценки процесса формирования поверхностного слоя экспериментальные данные были обработаны в соответствии с известными кинетическими уравнениями [24–27], которые выведены для случая диффузионно-ограниченной адсорбции молекул ПАВ:

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_0} = 1 - \exp \left[-\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{t}{K_1} \right)^{1/2} \right]; \quad (6.21)$$

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_0} = 1 - \exp\left(-\frac{Dt}{K_2}\right) \left[1 + \Phi\left(\frac{\sqrt{Dt}}{K_2}\right) \right], \quad (6.22)$$

где Γ_1 , Γ_0 — величины равновесной адсорбции и адсорбции к моменту времени t ;

K_1 , K_2 — кинетические константы;

D — коэффициент диффузии;

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-z^2} dz. \quad (6.23)$$

Для уравнений (6.21) и (6.22) должно выполняться следующее условие: при $t \rightarrow 0$ отношение $\Gamma_{1,2}/\Gamma_0$ стремится к нулю, при $t \rightarrow \infty$ оно приближается к единице.

Переход к безразмерному комплексу поверхностного натяжения осуществляется по формуле

$$1 - \frac{\Gamma_1}{\Gamma_0} = \frac{\sigma_2 - \sigma_0}{\sigma_1 - \sigma_0} = \frac{\Delta\sigma_{20}}{\Delta\sigma_{10}}, \quad (6.24)$$

где σ_2 , σ_1 , σ_0 — поверхностное натяжение воды, динамическое и равновесное натяжение раствора.

Уравнение (6.22) для $t > 5 K_2^2/D$ с точностью более 10 % может быть представлено в виде

$$\frac{\Delta\sigma_{20}}{\Delta\sigma_{10}} = \frac{\sqrt{\pi D}}{K_2} \cdot t^{1/2}. \quad (6.25)$$

По уравнениям (6.21) и (6.25) можно рассчитать время, необходимое для достижения равновесия в адсорбционном слое на 97 %. Результаты расчета представлены в табл. 6.4, где концентрация ПАВ в растворах выражена в долях от критической концентрации мицеллообразования.

Значение ККМ для каждого вещества определяем по зависимости статического поверхностного натяжения от логарифма концентрации ПАВ [22, 23].

Результаты, приведенные в табл. 6.4 и на рис. 6.9, показывают, что время достижения равновесия непрерывно уменьшается с увеличением содержания ПАВ в растворе. Аналогичные результаты получены для неионных ПАВ в работе [28]. Анализ результатов исследования кинетики адсорбции ПАВ и пенообразующей способности их растворов, представленных в табл. 6.4, показал, что не существует однозначной корреляции между пенообразующей способностью растворов ПАВ и скоростью формирования адсорбционного слоя.

Таблица 6.4

**Время достижения равновесия в поверхностном слое
для растворов ПАВ различной концентрации**

№ п/п	ПАВ	Концентрация, соответствующая ККМ, % масс.	Время достижения равновесия, с. при концентрации раствора относительно ККМ		
			0,5	1,0	5,0
1	Вторичные алкилсульфаты натрия	0,065	1300	680	50
2	Алкиларилсульфонаты натрия	0,050	900	750	70
3	Оксиэтилированный изооктилфенол с числом оксигрупп 7	0,025	700	430	70
4	Оксиэтилированный бутилфенол с числом оксигрупп 13	0,030	220	90	25
5	Додецилбензолсульфонат аммония	0,045	200	100	25
6	Лаурилсульфат натрия	0,180	1600	660	80

Примечание. Молекулярная масса соединений принята равной 300.

Так, лаурилсульфат натрия наиболее медленно формирует поверхностный слой по сравнению с оксиэтилированным бутилфенолом ($n = 13$), но

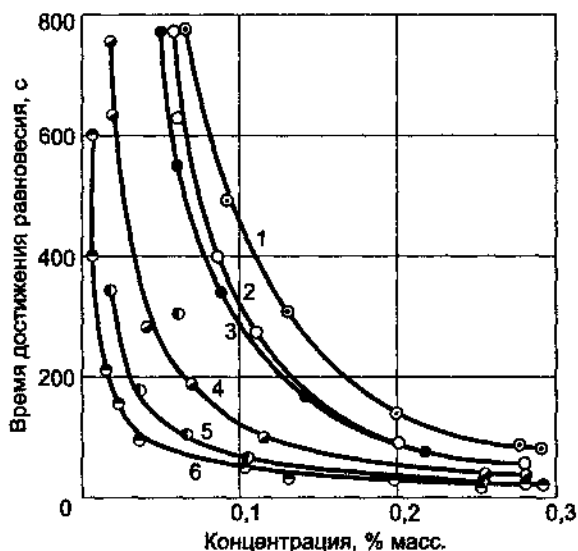


Рис. 6.9. Зависимость времени формирования поверхностного слоя от концентрации растворов ПАВ: 1 — вторичные алкилсульфаты натрия (ПО-3А); 2 — алкиларилсульфонаты — пенообразователь ПО-1Д; 3 — лаурилсульфат натрия; 4 — додецилбензолсульфонат натрия; 5 — оксиэтилированный изооктилфенол (ОП-7); 6 — оксиэтилированный бутилфенол ($n = 13$)

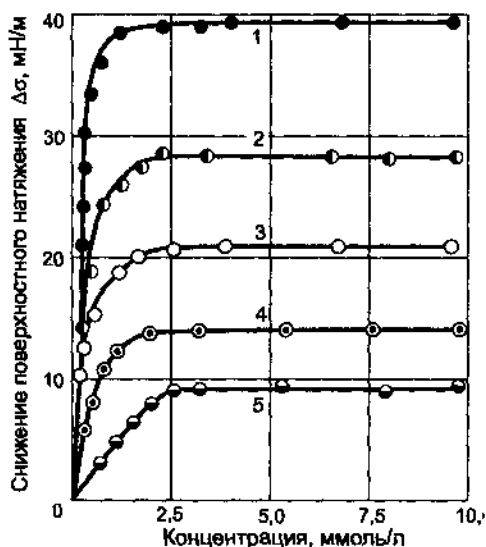
резко превосходит его по пенообразующим свойствам. Оксипропилированный изооктилфенол с числом оксигрупп 7 имеет равную с пенообразователем ПО-1Д скорость адсорбции, но отличается от последнего низкой пенообразующей способностью. Следовательно, процесс образования пены на сетках лимитируется иными, не связанными с кинетикой адсорбции, свойствами растворов.

6.6. Роль поверхностной активности ПАВ и электрокинетического потенциала в образовании пены

Роль поверхностной активности молекул пенообразователя рассмотрена на примере образования пены из гомогенных бинарных водно-органических смесей, где в качестве стабилизаторов использовали лаурилсульфат натрия и смесь вторичных алкилсульфатов натрия.

Кроме типичных растворителей (низших спиртов, ацетона, диметилсульфоксида, ацетонитрила), в качестве неводных компонентов также изучены молекулярные соединения — ацетат этилендиамина и ацетат моноэтаноламина.

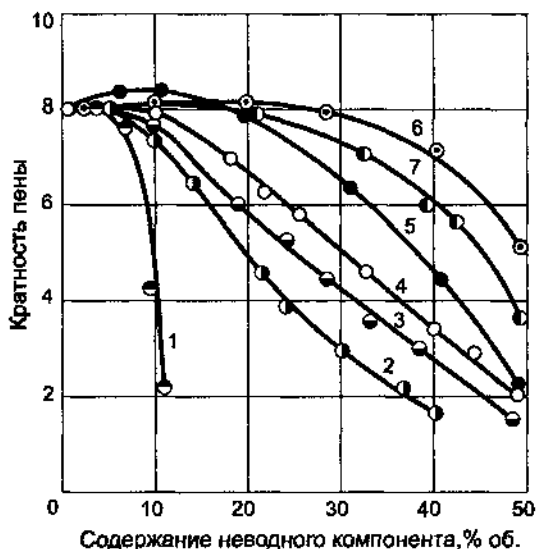
Действие последних двух соединений представляет особый интерес, поскольку они являются компонентами морозостойчивых пенообразователей «Полюс» и «Морозко». Из сопоставления данных, приведенных на рис. 6.10–6.13, по мере увеличения доли неводного компонента, например ацетона или этилового спирта, поверхностная активность ЛСН и ВАН снижается, одновременно с этим заметно ухудшаются пенообразующие свойства этих смесей.



Изучение поверхностной активности в смешанных водно-органических растворах проводилось в работах [29–31], в которых было отмечено снижение поверхностной активности молекул ПАВ по мере добавления неводного компонента.

Рис. 6.10. Снижение поверхностного натяжения с ростом концентрации ВАН в смесях воды с ацетоном при содержании неводного компонента (% об.): 1 — 0; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 20; 5 — 50

Рис. 6.11. Зависимость кратности пены от объемной доли неводного компонента: 1 — бутанол; 2 — изопропанол; 3 — этанол; 4 — диоксан; 5 — ацетонитрил; 6 — ацетон; 7 — диметилсульфоксид



В смесях, для которых поверхностная активность ПАВ близка к нулю, пенообразующие свойства утрачиваются полностью. С другой стороны, возрастание поверхностной активности свыше $10 \text{ Н}/(\text{м}^2 \cdot \text{моль})$ практически не сказывается на дальнейшем образовании пены растворов.

Особо высокой поверхностной активностью в водных растворах обладают фторсодержащие ПАВ, синтезированные на базе оксида тетрафторэтилена и гексафторпропилена. Тем не менее пенообразующими свойствами обладают только отдельные гомологи, например в ряду натриевых солей монокарбоновых кислот перфтороксоединений.

Изучение образования пены из водных растворов ПАВ, содержащих добавки углеводов, проведено в работе [32].

Следовательно, наличие поверхностной активности у молекул стабилизатора является необходимым, но недостаточным условием для обеспечения пенообразующих свойств раствора.

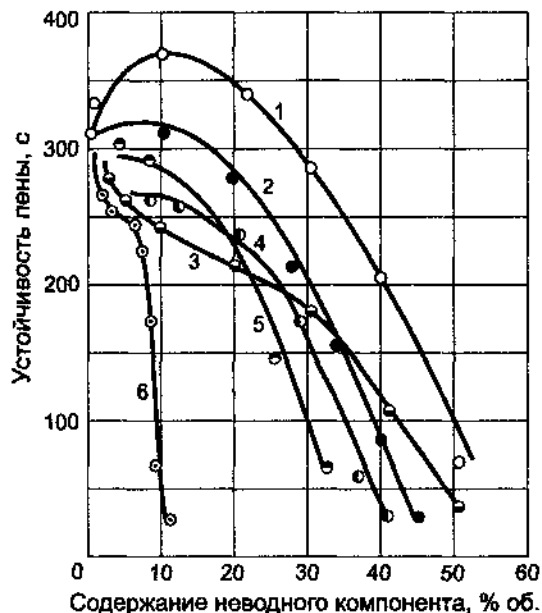


Рис. 6.12. Образование пены из водно-органических смесей растворов вторичных алкилсульфатов натрия 0,25 % масс., имеющих неводный компонент: 1 — диметилсульфоксид; 2 — диоксан; 3 — ацетонитрил; 4 — этанол; 5 — изопропанол; 6 — бутанол

Исследование пенообразующих свойств растворов амфолитных ПАВ позволило выявить роль электрокинетического потенциала границы «раствор — воздух». Измерение поверхностной активности этих веществ при различных рН растворов показало, что ее величина несколько возрастает в области рН, соответствующей изоэлектрическому состоянию ПАВ, однако при этом полностью утрачиваются пенообразующие свойства раствора.

Так, для растворов циклоамида, дикарбокси- и карбоксибетаинов, додециламинобиспропионата образование пены прекращается в диапазоне рН 3... 5, несмотря на сохранение поверхностной активности этих соединений (рис. 6.13—6.15).

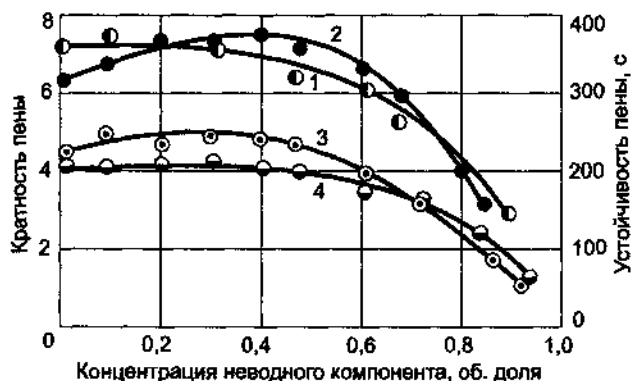


Рис. 6.13. Влияние неводного компонента на кратность (1, 3) и устойчивость (2, 4) пены из водно-органических растворов, стабилизированных вторичными алкилсульфатами натрия (ПО-3А). Неводный компонент — соединения моноэтаноламина (1, 2) и этилендиамина (3, 4) с уксусной кислотой

В свою очередь, на основе экспериментальных исследований электрокинетического потенциала (ЭКП) с широким кругом ПАВ различной природы электрокинетический потенциал на границе «раствор — воздух» становится заметным только при использовании веществ, обладающих высокой поверхностной активностью. Между величиной ЭКП и образованием пены наблюдается однозначная взаимосвязь в диапазоне электрокинетического потенциала до 150 мВ. Дальнейшее нарастание величины ЭКП не сказывается на образовании пены растворов.

Ионная природа ПАВ однозначно отображается электрокинетическим потенциалом границы «раствор — воздух». В этом плане с помощью электрокинетических измерений удастся прогнозировать пенообразующие свойства индивидуальных ПАВ и композиций на их основе.

Обобщение экспериментальных данных показывает, что наличие электрокинетического потенциала на границе с воздухом является необходимым признаком пенообразующих свойств растворов.

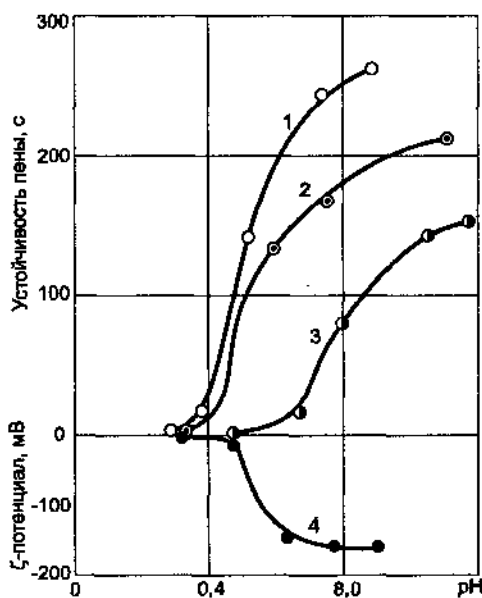


Рис. 6.14. Устойчивость пены (1, 2, 3) и электрокинетический потенциал (4) при различном рН растворов циклоамида при концентрации (% масс.): 1 — 1,0; 2 — 0,5; 3 — 0,25; 4 — 0,12

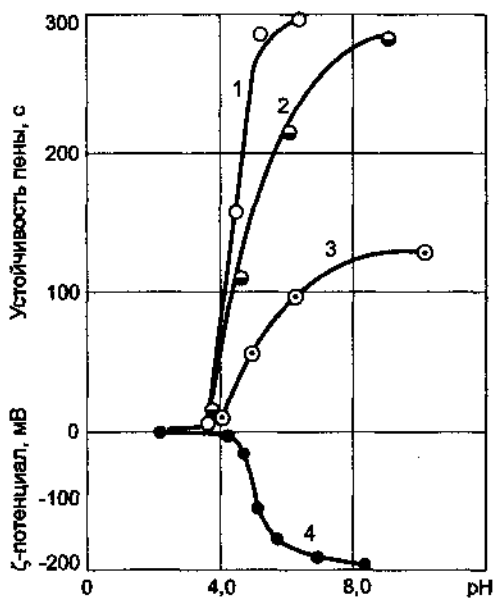


Рис. 6.15. Устойчивость пены (1, 2, 3) и электрокинетический потенциал (4) при различном рН растворов додециламинобиспропионата при концентрации (% масс.): 1 — 0,5; 2 — 0,25; 3 — 0,12; 4 — 0,06

6.7. Анализ контактного взаимодействия пленок в процессе образования пены

Детализация модели образования пены на сетках представлена на рис. 6.16. Структура пены высокой кратности формируется непосредственно около сетки, в первых слоях пены. Уже третий слой пены должен иметь определенные значения геометрических параметров, включая толщину пленок и радиус кривизны пенных каналов. По схеме рассмотрены последовательно формирование пены на трех смежных ячейках, обозначенных А, Б и В. В исходной позиции пузырек в виде многогранника сообщается с ячейкой Б, а две смежные ячейки закрыты куполами, в вершине которых пенные каналы.

К этой ситуации система периодически возвращается в процессе образования пены. Под давлением воздуха в крайних ячейках формируются пузырьки, пленки которых постепенно сближаются и приходят в непосредственное соприкосновение, причем их контакт сопровождается возрастающим давлением воздуха.

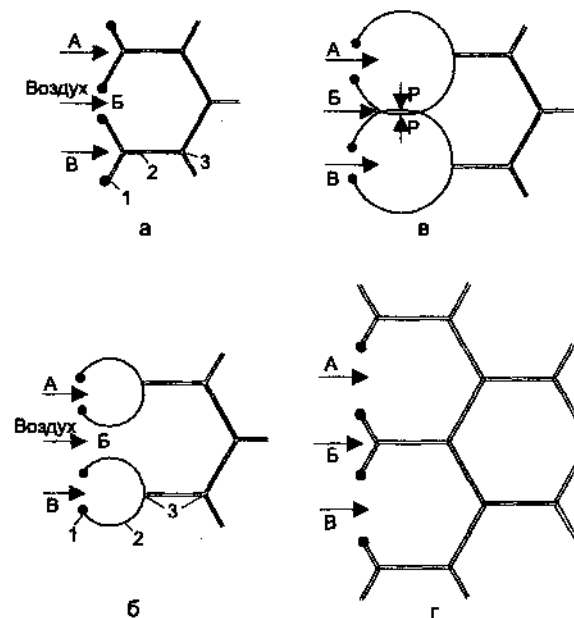


Рис. 6.16. Стадии механизма образования пены на сетках: а — исходное состояние; б — деформация пенных пленок; в — контактное взаимодействие пленок; 1 — элемент сетки; 2 — пленка пены; 3 — канал Плато-Гиббса; P — давление прижима контактирующих пленок; А, Б, В — обозначения ячеек сетки

Преодолев сопротивле-
ние воздушной прослойки,
пленки сливаются, образуя
из двух одну плоскую, кото-
рая становится гранью пу-
зырьков-многоугольников.
В момент слияния пленок
между ними возникает ме-
ниск с очень малым радиу-
сом кривизны, который обуславливает возникновение высокого капилляр-
ного давления, под действием которого происходит ускоренное завершение
процесса слияния и деформации пленок.

В результате формируется стационарный радиус кривизны пенного канала. Завершается процесс образования слоя формированием пузырьков-многоугольников в ячейках А и В, а ячейка Б переходит в исходное состояние.

Таким образом, образование пузырьков пены происходит через стадию контактного взаимодействия пленок в процессе их деформации. Именно на этом этапе происходит формирование пенных каналов — каналов Плато-Гиббса.

Их кривизна определяется режимом образования пены и соотношением расходов воздуха и пенообразующего раствора. Избыток жидкости, образующийся в плоскости слияния пленок, перетекает к сетке под действием капиллярного давления канала, примыкающего к смачивающей пленке. Кривизна этого канала тем выше, чем больше скорость образования пены и кратность пены.

Их кривизна определяется режимом образования пены и соотношением расходов воздуха и пенообразующего раствора. Избыток жидкости, образующийся в плоскости слияния пленок, перетекает к сетке под действием капиллярного давления канала, примыкающего к смачивающей пленке. Кривизна этого канала тем выше, чем больше скорость образования пены и кратность пены.

Стадия контактного взаимодействия и слияния пленок может оказаться определяющей, если для образования пены используется воздух с пониженной влажностью. В этом случае срыв процесса образования пены происходит особенно при низких скоростях воздуха. Введение в пенообразующую композицию высших жирных спиртов замедляет скорость парообразования, но улучшает образование пены на сухом воздухе.

Контактное взаимодействие модельных пленок при влажном дефиците во всех изученных случаях сопровождается наличием индукционного периода до слияния пленок.

В соответствии с выводами работ [33–35] можно принять, что слиянию контактирующих пленок препятствует осмотическое давление, которое развивается в зазоре между пленками за счет возникновения градиента концентрации молекул воздуха между пленками и в окружающей среде. При постоянной влажности среды величина осмотического давления будет тем меньше, чем ниже скорость испарения воды из пленок.

Известно, что введение в водные растворы малорастворимых ПАВ, в частности высших жирных спиртов (ВЖС), ведет к заметному снижению скорости испарения воды [35–37]. Поэтому ожидалось, что добавление ВЖС в пленкообразующий раствор изменит характер взаимодействия пленок.

После введения ВЖС в маточный раствор в количестве 0,1 % масс. пленки стали мгновенно сливаться при их соприкосновении. Такой же результат получен в работе [33] для контактирующих капель растворов, содержащих добавки ВЖС.

Увеличение концентрации водорастворимого ПАВ – ВАН также способствует более скорому слиянию пленок. Прямыми измерениями испарения воды из растворов ВАН различной концентрации было найдено, что скорость парообразования снижается по мере концентрирования раствора.

Таким образом, скорость парообразования раствора во многом определяет длительность индукционного периода контакта пленок. Наличие индукционного периода слияния пленок было проверено при использовании растворов ряда индивидуальных и технических ПАВ. Результаты, представленные в табл. 6.5, определены для каждой системы не менее чем по 25 измерениям с доверительной вероятностью 0,95.

Таблица 6.5

Параметры контактного взаимодействия пенных пленок, стабилизированных различными типами ПАВ

ПАВ	Концентрация, % масс.	Давление, Па	Период слияния пленок, с	Скорость слияния пленок, м/с
Цетилпиридинийхлорид	0,2	3,0	11,1±0,9	0,72
Лаурилсульфат натрия	0,2	3,5	10,2±0,8	0,78
Додecilбензолсульфонат аммония	0,2	3,0	6,4±0,5	1,25
Оксиэтилированный бутилфенол (n = 13)	1,0	3,5	8,8±1,0	0,91
Оксиэтилированный изооктилфенол (n = 8)	1,0	3,5	8,6±0,7	0,93

ПАВ	Концентрация, % масс.	Давление, Па	Период слияния пленок, с	Скорость слияния пленок, м/с
Бутилнафталинсульфонат натрия	1,0	3,5	7,3±0,8	1,1
Смачиватель НБ	1,0	3,5	6,6±0,5	1,21
Вторичные алкилсульфаты натрия	1,0	3,0	5,8±0,6	1,38
Алкиларилсульфонаты натрия	1,0	3,0	7,3±0,6	1,1

Скорость слияния пленок рассчитывалась по соотношению исходной толщины воздушной прослойки, которая принята одинаковой для всех стабилизаторов — 8 мкм, и времени с момента соприкосновения пленок до их слияния. Для всех испытаний ПАВ наблюдали индукционный период, величина которого изменялась в диапазоне от 5 до 12 с в зависимости от концентрации и природы стабилизатора, а также величины прижимного давления.

Для определения величины гидростатического давления ΔP , вызывающего слияние пленок, использовали формулу [33]:

$$\Delta P = \frac{12 D_{12} \eta}{h^2} \frac{P_2 - P_1}{P_0}, \quad (6.26)$$

где D_{12} — коэффициент взаимной диффузии воздуха и паров воды;

η — вязкость воздуха;

h — толщина зазора, которую определяли емкостным методом [12];

P_1 , P_2 и P_0 — парциальные давления паров воды и атмосферное давление воздуха соответственно.

Числовые значения величин, входящих в формулу, составляют: $D_{12} = 0,23 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $\eta = 0,175 \cdot 10^{-4}$ Па·с, $P_1 = 1,8$ кПа, $P_2 = 2,7$ кПа, $P_0 = 100$ кПа, $h = 3 \cdot 10^{-6}$ м. Расчет по соотношению (6.26) дал для ΔP величину 5,1 Па, т. е. для мгновенного слияния пленок относительной влажности воздуха 78 % необходимо приложить давление порядка 5 Па. Создать такой перепад гидростатического давления с помощью пленок не удастся из-за их высокой эластичности. За счет увлажнения воздуха можно резко снизить величину ΔP и добиться мгновенного слияния пленок.

Воздействие электрического поля на контактное взаимодействие пленок показано на рис. 6.17–6.19. Чем выше частота тока, тем больше требуется приложить напряжения для обеспечения слияния пленок за время не менее 1 с.

Существенную роль в контактном поведении пленок играет величина электропроводности исходного раствора ПАВ. Для слияния пленок, сфор-

мированных из растворов неионогенного ПАВ БФ-13 с низкой электропроводностью (15 Ссм/м) на частоте 20 кГц, требуется напряжение 50–70 В, а при добавлении в этот состав электролита — хлористого лития (электропроводность раствора 680 мСм/м) обеспечивается мгновенное слияние пленок уже при 10 В.

Аналогичные результаты получены при увеличении электропроводности раствора за счет большего содержания ионогенного ПАВ — ПО-3А (см. рис. 6.19). На частоте 100 кГц за счет повышения электропроводности исходного раствора ПО-3А с 0,12 до 0,5 Ссм/м удалось снизить напряжение, необходимое для слияния пленок, с 22 до 12 В.

Эксперименты с контактирующими пленками выявили существенную роль относительной влажности воздуха в обеспечении быстрого слияния пленок. Из литературы известно, что влажность воздуха влияет на устойчивость пены [39, 40], поэтому часто перед образованием пены предварительно увлажняют воздух.

При образовании пены на сетках жидкость диспергируется распылителем, поэтому происходит частичное насыщение воздуха парами воды за счет испарения с развитой поверхности аэрозоля.

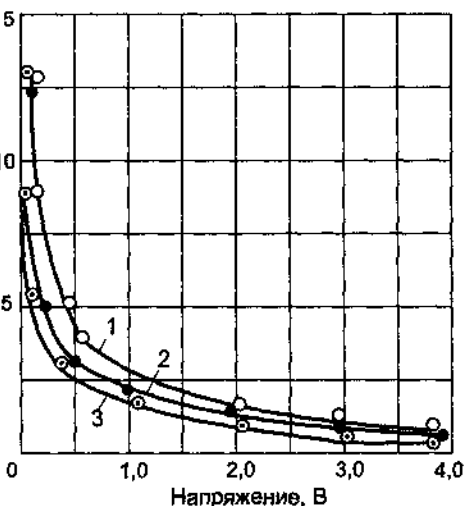
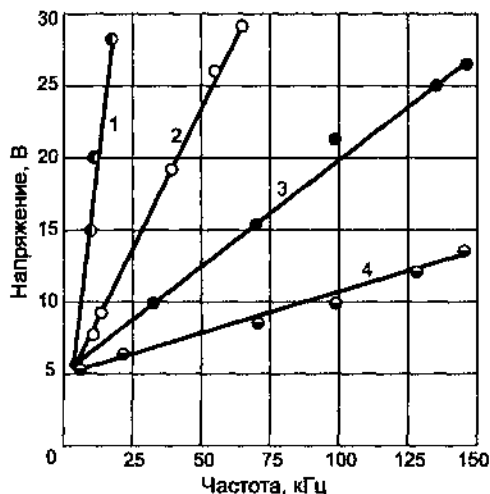


Рис. 6.17. Влияние напряжения постоянного тока на период слияния контактирующих пленок, полученных из растворов с различной концентрацией ПАВ (% масс.): 1 — 0,18; 2 — 0,38; 3 — 0,75

Рис. 6.18. Контактное слияние пленок в переменном электрическом поле. Исходный раствор содержит ПАВ и хлористый литий при удельной электропроводности раствора (Ссм/м): 1 — 0,015; 2 — 0,08; 3 — 0,68; 4 — 1,25

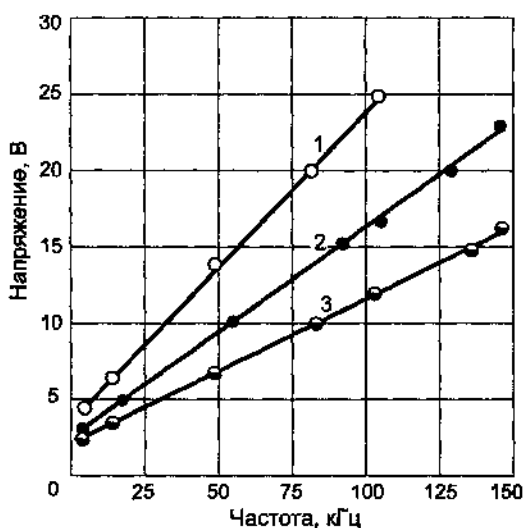


Рис. 6.19. Контактное слияние пленок в переменном электрическом поле. Исходный раствор содержит различную концентрацию вторичных алкилсульфатов натрия (% масс.): 1 — 0,25; 2 — 0,5; 3 — 0,75

Поэтому дополнительное увлажнение комнатного воздуха с исходной относительной влажностью 80 % не дало существенного улучшения процесса образования пены. Но если осушить воздух до относительной влажности ниже 55 %, то влияние этого параметра становится отчетливым.

Для осушения воздуха его пропускали через колонку с осушителем — солями, обладающими различной упругостью паров воды. Контроль относительной влажности осуществляли с помощью психрометра, помещенного в буферную смкость.

В табл. 6.6 представлены результаты образования пены с частично осушенным воздухом. По мере снижения концентрации водяных паров в воздухе снижаются

количественные показатели процесса образования пены.

При добавлении в состав ВАН (ПО-3А) жирных спиртов влияние влажности воздуха перестало отражаться на параметрах образования пены. Такой результат следовало ожидать из опытов по контактному взаимодействию пленок, содержащих жирный спирт. Эта добавка снижает скорость процесса парообразования [28], а наличие небольшой концентрации паров воды не может вызвать заметного осмотического давления, препятствующего слиянию пленок даже при низкой влажности воздуха.

Таблица 6.6

Влияние влажности воздуха на образование пены из растворов вторичных алкилсульфатов натрия (ПО-3А) 0,75 % масс.

Регулятор влажности воздуха	Относительная влажность воздуха		Параметры образования пены		
	равновесное	в опыте	K_m	V_0 , см/с	B_0
NaBr · 2H ₂ O	58	62	820	12,8	0,64
KSCN	47	51	760	11,5	0,66
KCl ₂ · 6H ₂ O	34	38	690	10,8	0,64
LiCl · H ₂ O	15	20	630	10,0	0,63

6.8. Анализ критических условий при образовании пены на сетках

В зависимости от величины плотности орошения сеток жидкостью можно рассмотреть два крайних случая, в которых происходит срыв образования пены на сетках. При высоких расходах раствора максимальная кратность достигается при большей скорости движения воздуха. В этом случае в пленках возникает касательное напряжение в результате трения потока воздуха.

Если величина касательного напряжения окажется достаточной для возбуждения потока жидкости в поверхностном слое, то может произойти разрыв смачивающей или вновь формируемой пленки.

При малых плотностях орошения максимум кратности пены достигается в области невысоких скоростей движения воздуха через сетку. Острый дефицит жидкости приводит к утончению пленок в процессе их деформации. В результате в месте контакта пенной и смачивающей пленок возникает высокое капиллярное давление, обусловленное резко выраженной кривизной поверхности перехода между пленками.

Наличие высокого капиллярного давления в сочетании с возможностью его быстрого нарастания при деформации пленок может служить причиной их разрыва и нарушения образования пены в целом.

Роль электрокинетического потенциала границы «раствор — воздух» в процессе образования пены может проявляться в двух аспектах: в *классическом*, связанном с возникновением электростатической составляющей расклинивающего давления в пленке [41]; в *электрическом*, когда движение жидкости в пленке затруднено из-за возникновения электроосмотического противодействия. Оба аспекта препятствуют локальному утончению и разрыву пленки.

На рис. 6.20 представлен фрагмент системы пенных пузырьков в процессе их формирования на сетке. Позициями I, II и III отмечена ситуация, складывающаяся периодически при образовании пены. В позиции I деформируемая пленка 1 контактирует с плоской пленкой 2, которая обладает избыточным количеством жидкости, поскольку только что образовалась слиянием двух пленок. За счет высокого капиллярного давления (разряжения) в канале на границе со смачивающей пленкой жидкость из плоской пленки перетекает в зону смачивания сетки.

По мере увеличения поверхности формируемой пленки в течение увлекается и жидкость, попадающая в пленку в виде капель распыленного раствора пенообразователя. Во второй позиции формирование пленок завершается их контактным взаимодействием. В положении I происходит слияние пленок и формирование пенных каналов.

Стрелками показана ситуация после формирования каналов Плато-Гиббса пены.

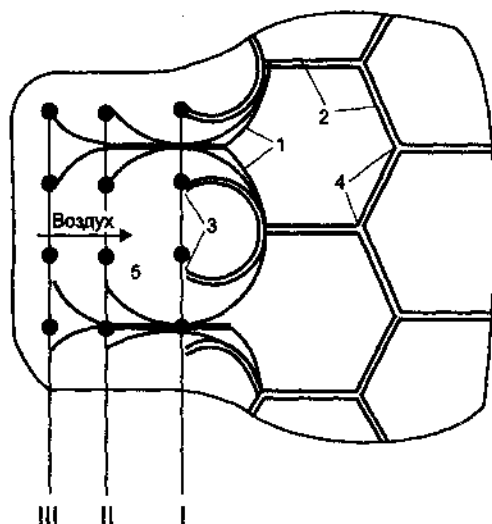


Рис. 6.20. Фрагмент процесса образования пены на сетках: III — начало деформации; II — стадия формирования контакта пленок; I — момент слияния пленок; 1 — пленки в процессе деформации; 2 — пленки пены; 3 — элементы сетки; 4 — каналы Плато-Гиббса; 5 — пленки в момент слияния

Схема локального движения жидкости и воздушного потока при формировании пенных пузырьков представлена на рис. 6.21. За счет давления набегающего потока толщина смачивающей пленки периодически меняется, синхронно с пульсацией давления, обусловленного характером формирования пенных пузырьков. Локальному оттоку жидкости препятствует поверхностное давление, которое возникает из-за градиента концентрации молекул ПАВ в поверхностном слое, поддерживаемого потоком воздуха.

При наличии развитого двойного электрического слоя на границе «раствор — воздух» перемещение жидкости относительно поверхности приводит к поляризации пленки. Например, при использовании анионных пенообразователей избыточный положительный заряд будет концентрироваться

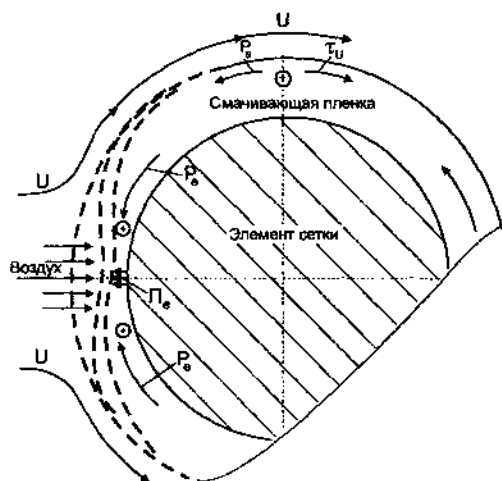


Рис. 6.21. Схема локального движения жидкости в смачивающей пленке: пунктиром показано промежуточное положение профиля пленки, а стрелками — направление движения жидкости и воздушного потока; P_s — поверхностное давление; τ_U — касательное напряжение; P_e — электростатическая компонента расклинивающего давления

в месте локального утончения, а отрицательно заряженные поверхностно-активные анионы оттеснены воздушным потоком к периферии. Это приведет к возникновению электроосмотического противотока жидкости и в результате локальное перемещение жидкости будет заторможено.

Чем выше величина электрокинетического потенциала границы «раствор — воздух» (ЭКП) и чем меньше проводимость раствора, тем больше электроосмотическое давление P_e . В случае неионных пенообразователей стабилизация пленки осуществляется в основном за счет эффекта Гиббса-Марангони — действия поверхностного давления P_s , а при использовании ионных ПАВ пленка дополнительно стабилизируется электроосмотическим давлением. При медленном формировании высокократной пены (случай, нехарактерный для образования противопожарной пены, но представляющий теоретический интерес) толщина смачивающих пленок становится менее 0,1 мкм.

В этом случае обеспечение устойчивости пленки происходит за счет расклинивающего давления, величина электростатической составляющей которого пропорциональна квадрату электрокинетического потенциала [41, 42].

Количественная оценка вклада электроосмотического давления и электростатической компоненты расклинивающего давления для растворов анионных пенообразователей (без специально введенных низкомолекулярных электролитов) показала, что величина P_e может в 2–4 раза превысить P_s , а значение P_e сопоставимо с капиллярным давлением канала, примыкающего к смачивающей пленке.

Количественное рассмотрение процесса движения жидкости в пленке позволило определить величину критической скорости образования пены на сетках. Анализируемый случай в математическом отношении аналогичен описанию встречного движения жидкости в свободно стекающей пленке [43].

Уравнение динамического равновесия для элемента пленки может быть представлено уравнением

$$\frac{\partial^2 U}{\partial Z^2} = \frac{1}{\eta} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right), \quad (6.27)$$

где $(\partial P/\partial x)$ — градиент давления;

η — вязкость жидкости;

U — скорость течения жидкости.

Если принять, что внутренняя поверхность смачивающей пленки неподвижна, то уравнение (6.27) может быть решено для граничных условий $U = 0$ при $Z = 0$:

$$\frac{dU}{dZ} = \frac{\tau}{\eta} \text{ при } Z = \delta. \quad (6.28)$$

В результате получены соотношения, связывающие среднюю скорость движения жидкости в пленке U_c и распределение скорости движения жидкости по толщине пленки δ от величины касательного напряжения τ , вязкости жидкости η и градиента давления.

$$U = \left(\frac{dP}{dx} \right) \frac{\delta^2}{\eta} \left[\frac{Z}{\delta} - \frac{1}{2} \frac{Z^2}{\delta^2} - \frac{\tau}{(dP/dx) \delta} \right]; \quad (6.29)$$

$$U_c = \left(\frac{dP}{dx} \right) \frac{\delta}{\eta} \left[\frac{1}{3} - \frac{\tau/2\delta}{dP/dx} \right]. \quad (6.30)$$

Анализ формулы (6.29) показывает, что по мере увеличения скорости воздуха и, соответственно, касательного напряжения в пленке изменяется профиль распределения скоростей течения жидкости по толщине пленки. Слой жидкости, примыкающий к границе с воздухом, движется в сторону воздушного потока, а в средней части пленки жидкость перемещается в сторону локального утончения, т. е. в пленке формируется встречное движение жидкости.

Условием нарушения сплошности смачивающей пленки и начала срыва процесса образования пены является прекращение подпитки смачивающей пленки в зону ее локального утончения.

Такой ситуации отвечает равенство встречных потоков жидкости, при которой средняя скорость $V_c = 0$, поэтому из формулы (6.22) можно получить соотношение для оценки критической скорости образования пены. Учитывая существующую взаимосвязь касательного напряжения со скоростью движения воздуха [44]:

$$\tau_U = \lambda U^2 \frac{\rho_z}{2}, \quad (6.31)$$

получим формулу

$$U_0 = \left(\frac{16}{3} \frac{\delta}{\lambda \rho_z} \frac{dP}{dx} \right)^{1/2}, \quad (6.32)$$

где λ — коэффициент трения;

ρ_z — плотность газа.

Из формулы (6.32) следует, что при высокой скорости образования пены на сетках параметром, определяющим критическую скорость, является градиент давления, который определяется суммой поверхностного и электроосмотического давлений. Максимальное значение поверхностного давления определяется разностью поверхностных натяжений воды и раствора пенообразователя, и его величина мало различается при использовании, например, анионных и неионных ПАВ. В этом случае различие в пенооб-

разующих свойствах связано с дополнительной стабилизацией процесса образования пены за счет вклада электроповерхностных свойств системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сима М. Факторы, влияющие на образование пены в высокоэффективных пеногенераторах // Себо кагаку кэнкюсе хо. — 1970. — № 7. — С. 82.
2. J. Bikerman. Foams. Springer — Verlag, 1973, 228 p.
3. Дьяконов Г.К. Вопросы теории подобия в области физико-химических процессов. — М.: Изд-во АН СССР, 1956. — 206 с.
4. Ветошкин А.Г., Кутенов А.М. Исследование разрушения пены пленочным сепарирующим устройством // Химия и химическая технология. — 1977. — Т. 20. — Вып. 4. — С. 593.
5. Ветошкин А.Г., Кутенов А.М. Комплексное исследование физико-химических свойств водных растворов поверхностно-активных веществ // Журн. прикл. химии. — 1977. — Т. 50. — № 2. — С. 291.
6. Prins A. Dynamic Surface properties and foaming behaviour of aqueous surfactant solutions // Foams. ED. Akers R. J. London. Academic Press, 1976, p 51.
7. Феклистов В.Н., Кани К.Б., Дружинин С.А. Изучение процесса пеногенерации кондуктометрическим методом // Пены, получение и применение. Ч. 1: Матер. Всесоюз. конф. / ВНИИПО. — М., 1974. — С. 176.
8. Казиков М.В., Шароварников А.Ф. Сравнительная оценка пенообразующей способности поверхностно-активных веществ // Пожарная опасность веществ и материалов / ВНИИПО. — Сер. 2. — Вып. 50. — М., 1974. — 7 с.
9. Казаков М.В., Шароварников А.Ф., Горкуненко В.И., Карпов В.И. Поверхностно-активные вещества — пенообразователи для тушения пожаров // Химическая промышленность. — 1976. — № 8. — С. 53.
10. Rusanov A.J., Krotov V.V. Gibbs Elasticity of Liquid Films, Threads and Foams // Prog. Surface a Membrane Sci. 1979, V. 13, p. 415.
11. Кротов В.В., Русанов А.И. Гиббсовская упругость и устойчивость жидких объектов // В сб.: Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. — М.: Изд-во ЛГУ, 1973. — Вып. 1. — С. 157.
12. Кротов В.В., Малев В.В. К реологии свободных жидких пленок с растворимыми поверхностно-активными веществами // Коллоидн. журн. — 1979. — Т. 41. — № 1. — С. 49.
13. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. — Л.: Химия, 1981. — 304 с.
14. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. — М.: Химия, 1977. — С. 22.
15. Измайлова В.Н., Ребиндер П.А. Структурообразование в белковых системах. — М.: Наука, 1974. — 268 с.
16. Крылова Н.А., Трапезников А.А. Свойства свободных пленок и пены, образуемых из растворов поверхностно-активных веществ, содержащих стабилизатор // Коллоидн. журн. — 1981. — Т. 43. — № 1. — С. 52.

17. Трапезников А.А. Некоторые свойства пленок и пены и вопросы их устойчивости. В сб.: Пены. Получение и применение: Матер. Всесоюз. науч.-техн. конф. / ВНИИПО. — М., 1974. — С. 6.

18. Докукина Е.С., Трапезников А.А. Вязкость двусторонних пленок и поверхностных слоев в растворах натрийлаурилсульфата с добавками лаурилового спирта // Коллоидн. журн. — 1971. — Т. 33. — № 5. — С. 674.

19. Докукина Е.С., Трапезников А.А. Влияние добавок лаурилового спирта на электросопротивление и вязкость двусторонних пленок натрийлаурилсульфата при больших концентрациях электролитов // Коллоидн. журн. — 1978. — Т. 40. — № 1. — С. 92.

20. Трапезников А.А., Докукина Е.С. Влияние природы и концентрации пенообразователя и стабилизатора на свойства пены // Коллоидн. журн. — Т. 45. — № 3. — С. 486.

21. Gupta L., Wasan D. Surface shear viscosity and related properties of adsorbed surfactant films // Ing. Eng. Chem., Fundam. 1974, V. 13, № 1, p. 26.

22. Райдил Э.К. Химия поверхностных явлений / ОНТИ-Химтеорет. — Л., 1936. — 421 с.

23. Эмульсии / Ред. Ф. Шерман. — Л.: Химия, 1972. — 162 с.
Blomgren E., Bokris J., Iesch C. The absorption of butyl, phenyl and naphthyl compounds at the interface mercury-aqueous acid solution // J. Phys. Chem., 1961, V. 65, p. 2000.

24. Ward A., Tordai L. Time-dependence of boundary tensions of solutions // J. Chem. Phys., 1946, V. 14, № 7, p. 453.

25. Netzol D., Hoch G., Marx T. Absorption Studies of surfactants at the liquid-vapor interface: apparatus and methods for rapidly determining the dynamic surface tension // J. Colloid Sci., 1964, V. 19, p. 774.

26. Baret J.F. Kinetiks of Adsorption from a Solution. Role of the Diffusion and of the Adsorption-Desorption Antagonism // J. Phys. Chem., 1968, V. 72, № 8, p. 2755.

27. Леви С.М., Руденко С.В. Исследование динамического поверхностного натяжения и кинетики адсорбции водных растворов производных изооктилфеноксиполизигликолей // Коллоидн. журн. — 1973. — Т. 35. — № 5. — С. 973.

28. Маркина З.Н. О гидрофобных взаимодействиях в водных растворах ПАВ // В кн.: Успехи коллоидной химии. — М.: Наука, 1973. — С. 238.

29. Бовкун О.П., Маркина З.Н. Исследование мицеллообразования ПАВ в смешанных растворителях. — Там же, с. 249.

30. Демченко И.А., Горячко Т.М. Влияние состава бинарных неводных растворителей на критическую концентрацию мицеллообразования и поверхностную активность некоторых ПАВ // Коллоидн. журн. — Т. 40. — Вып. 5. — С. 996-999.

31. Чистяков Б.Е., Плетнёв М.Ю., Терещенко Н.Б. Особенности образования пены растворов ПАВ в присутствии углеводородных жидкостей // Журн. прикл. хим. — 1979. — Т. 52. — № 7. — С. 1523-1528.

32. *Дерягин Б.В., Прохоров П.С.* О причине не слияния жидких капель при контакте // Докл. АН СССР. — 1946. — Т. 54. — № 6. — С. 511.
33. *Маликов Б.А., Прохоров П.С.* Силы, препятствующие слиянию водных капель при длительном контакте. Экранирующее действие поверхностно-активных веществ // Физика аэродисперсных систем. — 1977. — № 16. — С. 11.
34. *Прохоров П.С., Леонов Л.Ф.* Влияние влажного дефицита на процессы соударения и слияния водяных капель // Коллоидн. журн. — 1952. — Т. 14. — № 1. — С. 66.
35. *Леонов Л.Ф., Прохоров П.С., Воронаев Т.Н., Борисова В.М.* Рост и испарение капель раствора хлористого натрия в условиях переменной влажности при наличии монослоев цетилового спирта // Физика аэродисперсных систем. — 1978. — № 17. — С. 3.
36. *Панин Е.П., Петров И.И.* Влияние поверхностно-активных веществ на скорость испарения воды. — Средства и способы пожаротушения / ВНИИПО. — М., 1980. — С. 68.
37. *Христов Х., Кругляков П.М., Ексерова Д.* Влияние давления в Гиббсовых каналах на устойчивость пены // Тез. VII Междунар. конгр. по ПАВ. — М.: Внешторгиздат, 1976. — С. 64.
38. *Перцов А.В., Чернин В.Н.* О влиянии влажности воздуха на устойчивость пены. // Докл. АН СССР. — 1980. — Т. 250. — № 4. — С. 906.
39. *Кротов В.В., Русанов А.И.* К гидродинамике испаряющихся пенных пленок // Докл. АН СССР. — 1982. — Т. 264. — № 2. — С. 355.
40. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. — М.: Изд-во МГУ, 1982. — 348 с.
41. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). — М.: Химия, 1982. — 400 с.
42. *Семенов П.* Течение жидкости в тонких слоях // Журн. техн. физ.— 1944. — Т. 14. — № 7-8. — С. 427.
43. *Кадер Т.Л., Олевский В.М., Дмитриев М.А.* Гидродинамика газового потока в пленочной трубчатой колонне при противоточном течении фаз // Теоретические основы химической технологии. — 1971. — Т. 5. — № 2. — С. 259.
44. *Лойцянский Л.Г.* Механика жидкости и газа. — М.: Наука, 1973. — С. 847.

7. ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕНЫ

Электроповерхностные свойства дисперсных систем во многом определяют их устойчивость [1, 2]. Систематическое изучение электроповерхностных свойств пены впервые начато в работах [3–5]. Значение этих свойств для пены оказалось важным практически на всех этапах ее существования, начиная с момента ее образования на сетках: в повышении устойчивости к обезвоживанию, в снижении темпов нарастания капиллярного давления пенных каналов, в обеспечении аномально высокой диэлектрической проницаемости пены и ее частотной дисперсии. Кроме того, при формировании разделительных полимерных пленок в процессе контактного разрушения пены органическими жидкостями. Наложением внешней разности потенциалов удается не только замедлить процесс обезвоживания пены, но и возбудить течение жидкости против сил тяжести.

Сложность трактовки результатов электрокинетических измерений в пене связана с отсутствием строгих доказательств неподвижности границы раздела «воздух — раствор ПАВ» в процессе электроосмотического переноса жидкости. При изучении электрокинетических эффектов на свободной поверхности растворов ПАВ авторы ряда работ [6–13] показали, что поверхность жидкости с адсорбционным слоем молекул остается неподвижной в процессе электроосмоса.

В наших наблюдениях за поведением микропузырьков на поверхности макроскопических пленок отмечено слабое движение их в сторону переноса жидкости. Этим можно пренебречь, учитывая высокую погрешность измерений электроосмотического переноса жидкости, составляющую в пене $\pm 8\%$, а в пленках $\pm 12\%$. Поэтому использование классических соотношений Гельмгольца—Смолуховского для расчета электрокинетического потенциала в пене представляется обоснованным.

7.1. Анализ основных закономерностей электроосмотического переноса жидкости и потенциала течения в пене различной структуры

Особенности строения пены и методические трудности в обнаружении и количественной оценке электрокинетических эффектов, наблюдаемых в эксперименте, требуют критического подхода при анализе результатов исследований в пене.

Первоначально казалось очевидным, что сопоставление электрокинетических параметров необходимо проводить в пене с равной кратностью, но, как выяснилось в ходе исследований, существенную роль играет величина капиллярного давления пенных каналов P_{σ} , без учета которой не удастся выявить закономерности изменения максимального электроосмотического давления P_{em} . Величина электроосмотического переноса жидкости (ЭП) в соответствии с классическими закономерностями электроосмоса (ЭО) [14, 15] не должна зависеть от структуры и кратности пены, поэтому в первых наших работах по электроосмосу в пене измерения ограничивались областью пены с низкой кратностью [3]. В дальнейшем была обнаружена явная экстремальная зависимость величины ЭП от кратности и капиллярного давления в пенных каналах [4, 16], поэтому измерения P_{em} и ЭП стали проводить в широком диапазоне кратности пены. В связи с этим некоторые результаты предыдущих исследований были существенно дополнены новыми данными [4].

Количественное изучение электрокинетических явлений в твердых дисперсных системах, открытых Рейссом в 1808 г., было начато в 50–60-х годах прошлого столетия работами Видемана, Квинке и Дорна [15], но, несмотря на более чем 100-летний период исследования этих эффектов, и в настоящее время происходит совершенствование и разработка новых методов исследования электрокинетических явлений [17]. В этом же аспекте необходимо рассматривать развиваемые в наших работах методы изучения электрокинетических свойств пены. Эти исследования являются важными не только для характеристики пены. Их значимость связана с возможностью определения электрокинетического потенциала границы «раствор — воздух» в присутствии ПАВ. Величина ζ -потенциала в сочетании с адсорбционными параметрами поверхностного слоя является неотъемлемой характеристикой природы ПАВ или композиций, созданных на их основе.

Электроосмотический процесс в пене характеризовали двумя основными параметрами — электроосмотическим переносом жидкости в пересчете на кулон электричества U/J и максимальным электроосмотическим давлением P_{em} (где U — объем жидкости, перенесенный при электроосмосе за единицу времени, J — сила тока). Поскольку величина P_{em} практически линейно возрастает с напряжением постоянного тока E , анализировали отношение P_{em}/E .

В опытах по определению потенциала течения основным параметром был собственно потенциал течения E_m , измеренный при известном перепаде давления ΔP .

Электроосмотические измерения были проведены с обширным набором веществ различной природы. В их числе: *анионные ПАВ*: первичные и вторичные алкилсульфаты, алкилфосфаты, соли карбоновых кислот, алкилбензолсульфонаты; *неионные соединения*: оксиэтилированные алкилфенолы, оксиэтилированные спирты, сорбитаны и амиды монокарбон-

вых кислот; *катионные ПАВ*: четвертичные соли аммония и алкилпиридиния, оксиаминов; *амфолитные ПАВ*: карбокси- и дикарбоксибетаины, алкиламинобиспропионаты; *фторсодержащие ПАВ*, синтезированные на базе оксидов гексафторпропилена и тетрафторэтилена; четвертичные соли аммония с перфторированным радикалом и т. д. Дополнительную очистку индивидуальных веществ технической квалификации проводили путем перекристаллизации из водно-спиртовых и бензольно-спиртовых растворов.

Первичная информация об электроосмотическом процессе в пене, полученной из растворов лаурилсульфата натрия, представлена в табл. 7.1. Для пены одинаковой кратности изучено влияние напряжения и силы тока на электроосмотический перенос жидкости в пересчете на кулон электричества U/J и на относительное максимальное электроосмотическое давление $P_{эм}/E$. В таблице U_1 — линейная скорость перемещения жидкости в измерительном капилляре. Здесь же дана информация о величине капиллярного давления в пене до начала опыта P_0 и средних размерах пенной ячейки и пенной пленки. По мере увеличения капиллярного давления в пене электроосмотический перенос жидкости возрастает и достигает предельного значения в пене более 0,5 кПа (рис. 7.1). Дальнейшее повышение капиллярного давления приводит к медленному понижению электроосмотической активности пены. Потенциал течения жидкости в пене увеличивается пропорционально приложенному к пене давлению, которое в данных опытах отсчитывалось от собственного капиллярного давления в пенных каналах.

Таблица 7.1

Результаты электроосмотических измерений в пене различной структуры, полученной из растворов ЛСН (0,2 % масс.), $\chi = 0,0480$ см/м, $\sigma = 38$ мН/м

Пена	E , В	J , мА	U_1 , мм/с	$P_{эм}$, кПа	$P_{эм}/E$, Па/В	$U/J \cdot 10^6$, м ³ /Кл
$P_0 = 0,18$ кПа, $a = 0,70$ мм, $r = 2,0$ мкм	100	0,48	0,95	0,06	0,60	0,69
	200	1,03	2,88	0,16	0,80	0,97
	300	1,64	5,72	0,28	0,93	1,22
$P_0 = 0,23$ кПа, $a = 0,70$ мм, $r = 1,6$ мкм	100	0,34	2,57	0,16	1,6	2,63
	200	0,78	6,67	0,44	2,2	3,00
	300	1,15	13,33	0,74	2,5	4,06
$P_0 = 0,27$ кПа, $a = 0,78$ мм, $r = 1,0$ мкм	100	0,26	3,30	0,34	3,40	4,49
	200	0,54	6,65	0,72	3,62	4,32
	300	0,77	10,20	1,34	4,50	4,55
$P_0 = 0,43$ кПа, $a = 0,83$ мм, $r = 0,4$ мкм	100	0,24	2,50	0,33	3,4	3,64
	200	0,42	4,44	0,70	3,6	3,70
	300	0,61	6,67	1,68	4,5	3,83

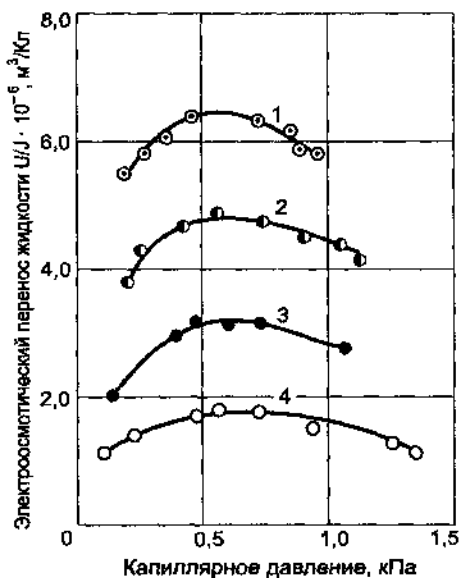


Рис. 7.1. Зависимость эффективного значения электроосмотического переноса жидкости от капиллярного давления в пенных каналах для растворов лаурилсульфата натрия с различной концентрацией (ммоль/дм³): 1 — 8,6; 2 — 17; 3 — 35; 4 — 70

При высоких давлениях $P_0 > 1,5$ кПа темпы увеличения потенциала течения снижаются (рис. 7.2). Увеличение концентрации ПАВ в растворах однозначно снижает наклон прямых $P - E_m$.

Пена динамически реагирует на процесс электроосмотического переноса жидкости, и в отличие от твердых капиллярных систем здесь отвод жидкости изменяет размеры структурных элементов пены, увеличивает

кривизну и капиллярное давление в пенных каналах, что создает градиент давления между различными участками пены.

Наличие восходящей ветви на кривой $(U/J) - P_0$, по-видимому, обусловлено неоднозначностью отображения измерительным датчиком истинной скорости электроосмоса в низкократной пене. Измерительный датчик содержит пористую перегородку, которая выполняет функцию непроницаемой для воздуха мембраны. При этом размер пор перегородки должен быть значительно меньше, чем радиус кривизны пенных каналов, но не настолько малым, чтобы нарушить гидродинамическое единство системы: пена — фильтр — раствор в капилляре.

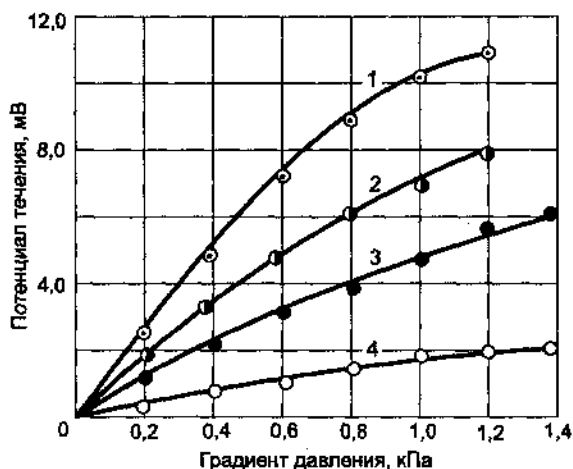


Рис. 7.2. Зависимость потенциала течения от перепада давления, приложенного к пене, полученной из растворов цетилпиридинийхлорида (моль/дм³): 1 — 1,4; 2 — 3,0; 3 — 7,4; 4 — 29,0

На рис. 7.3 изображена схема, показывающая направление движения жидкой фазы в пене при электроосмосе (где θ_x — поток жидкости из датчика в пену; θ_x^o — жидкость, поступающая из пены в датчик; θ_σ — поток жидкости, обусловленный градиентом капиллярного давления в пенных каналах; θ_c — жидкость, не вошедшая в измерительный датчик; θ_e — электроосмотический поток жидкости). Материальный баланс жидкости, составленный для элемента пены 2°, может быть представлен выражением

$$\theta_x - \theta_e + \theta_\sigma = 0,$$

а для элемента 2

$$\theta_e - \theta_x^o - \theta_c = 0.$$

Анализ этих соотношений показывает, что измеренная по перемещению жидкости в капилляре скорость электроосмоса не является истинной и в принципе всегда меньше действительной скорости электроосмотического переноса жидкости, развивающейся в пене.

Чем ниже кратность пены и плотнее пористая перегородка, тем меньше наблюдаемая в опыте скорость электроосмоса, поскольку большая часть жидкости от электроосмотического потока будет поступать из близлежащих слоев пены, а не из измерительных датчиков.

Очевидным является необходимость использования крупнопористых перегородок, но этот путь неприемлем, поскольку основное назначение пористой перегородки — предотвращение проникновения в датчик воздуха из пены — может быть реализовано только в мелкопористых мембранах, обладающих высоким капиллярным давлением. Квадраты, изображающие на рис. 7.3 единичные объемы пены, частично заштрихованы, чтобы показать относительное содержание в них жидкой фазы по мере продвижения пены через электрическое поле. Элементы 3 и 3° содержат практически одинаковое количество раствора, но, находясь в непосред-

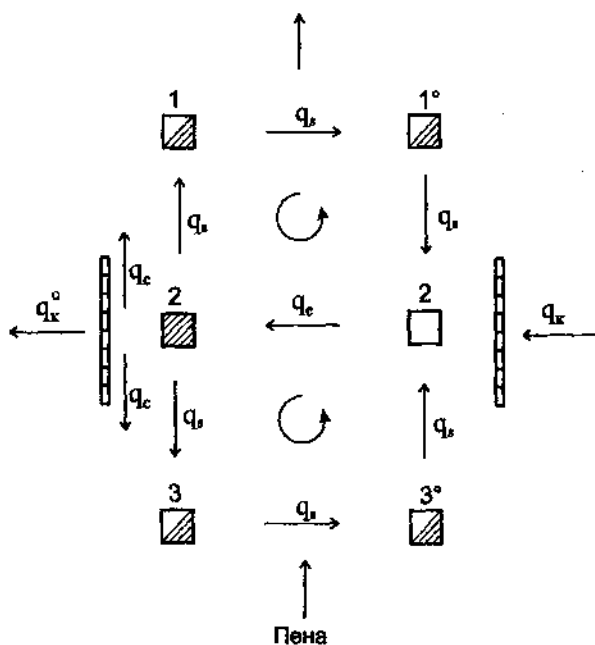


Рис. 7.3. Схема распределения потоков жидкости в пене при электроосмосе. Пояснения в тексте

венной близости к зоне, в которой пена либо обезвожена (элемент 2°), либо обводнена (элемент 2) за счет электроосмотического переноса, они испытывают воздействие градиента капиллярного давления, направленного от элементарных объемов 2 к 3 и от 3° к 2°.

Аналогичная картина наблюдается с другой стороны электродов, когда пена после электроосмотического воздействия выйдет за пределы зоны электроосмоса. Начнется перераспределение жидкости между обводненными и осушенными элементами, в результате чего кратность пены на некотором расстоянии от датчиков выравнивается по всему сечению. Направление движения жидкости между элементами $1 \rightarrow 1^\circ \rightarrow 2^\circ \rightarrow 2$ и $2^\circ \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 3^\circ$ образует замкнутые контуры с циркуляцией жидкости.

Анализ движения жидкости при измерении потенциала течения в пене показывает, что по мере продвижения ее элемента в зоне действия внешнего давления в нем из-за оттока жидкости увеличивается кривизна пенных каналов и, как следствие, возрастает капиллярное давление, которое частично компенсирует давление, приложенное снаружи. Чем выше собственное давление в пенных каналах, тем быстрее возникает в них противодействие, поэтому эффективный перепад давления, обуславливающий течение жидкости, оказывается меньше давления, приложенного к датчику. Время возникновения противодействия в пене зависит от природы пенообразователя и кратности пены.

Рассмотрение материального баланса жидкости в процессе электроосмотических измерений позволяет объяснить наблюдаемое в опыте повышение величины электроосмотического переноса с ростом давления (см. рис. 7.1—7.3) созданием более тесной взаимосвязи между датчиком и пеной. В области максимума кривой значения электроосмотического переноса наиболее близки к истинным.

Постепенное понижение значений ЭП в области повышенных капиллярных давлений может быть связано с эффектом поверхностной проводимости (ПП), который обычно проявляется в тонких пленках. Вклад поверхностной проводимости должен быть тем больше, чем меньше концентрация раствора ПАВ. Это положение подтверждается результатами измерений. В пенах, полученных из разбавленных растворов, снижение величины ЭП начинается раньше, чем в концентрированных.

По мере увеличения P_0 пены растет максимальное электроосмотическое давление P_{em} . На примере ряда ПАВ эта зависимость показана на рис. 7.4. Прирост величины P_{em} проходит с опережением собственного давления в пенных каналах P_0 . Результаты измерений электроосмоса и электроосмотического давления в пене представлены на рис. 7.5—7.7.

Для расчета величины электрокинетического потенциала границы «раствор — воздух» ζ использовали классические соотношения Гельмгольца—Смолуховского [2—4]:

Рис. 7.4. Зависимость максимального электроосмотического давления от капиллярного давления в пенных каналах для пены из растворов: 1 — ЛСН с добавкой лаурилового спирта (ЛСл); 2 — ЛСН, 0,2 % масс.; 3 — ЛСН, 0,6 % масс.; 4 — оксизетилированный бутилфенол с числом оксигрупп 13 (БФ-13), 0,6 % масс.; 5 — ЦПХ, 0,6 % масс.; 6 — цетилтриметиламмонийбромид (ЦТАБ), 0,6 % масс.

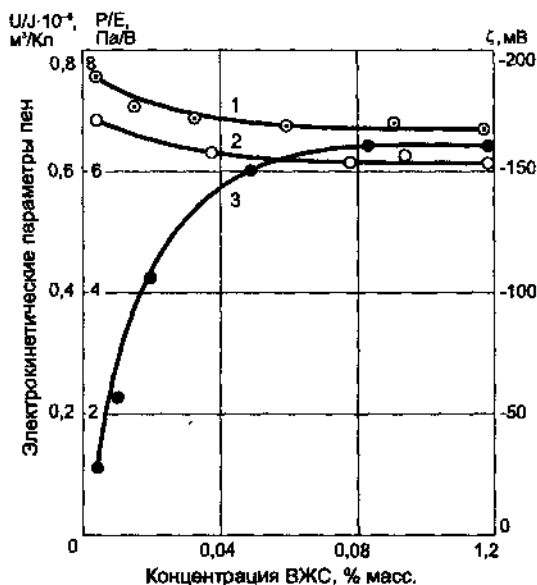
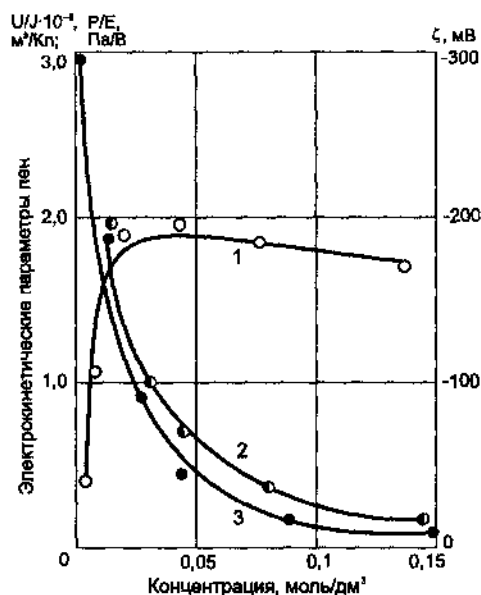
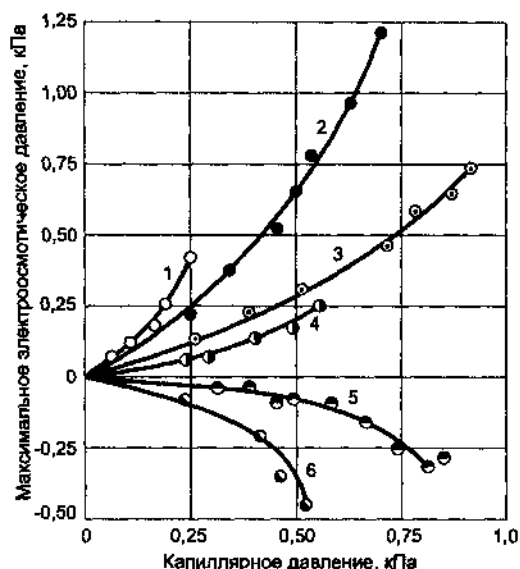


Рис. 7.5. Электрокинетический потенциал (1), электроосмотический перенос жидкости (2) и относительное электроосмотическое давление (3) в пене, полученной из растворов ЛСН

Рис. 7.6. Электроосмотический перенос жидкости (1), электрокинетический потенциал (2) и относительное электроосмотическое давление (3) в пене из растворов ЛСН и ЛСл

$$\zeta = \frac{\eta\chi}{DD_0} \frac{U}{J}; \quad (7.1)$$

$$\zeta = \frac{r^2}{8DD_0} \frac{P_{ем}}{E}; \quad (7.2)$$

$$\zeta = \frac{\eta\chi}{DD_0} \frac{E_m}{P}, \quad (7.3)$$

где η — вязкость раствора;

χ — удельная электропроводность раствора;

D, D_0 — относительная и абсолютная величины диэлектрических постоянных;

r — эффективный радиус пор капиллярной системы;

E_m — потенциал течения;

P — давление.

Формулы (7.1) — (7.3) выведены для капиллярных систем с твердыми неподвижными стенками, поэтому их использование для обработки результатов измерений в пене является определенным приближением. Если поверхность пленок и каналов пены

остается неподвижной в процессе электроосмоса, то расчет ζ -потенциала по формулам (7.1) — (7.3) является оправданным, хотя анализ процесса перераспределения жидкости при электроосмосе, проведенный ранее, вносит дополнительную неопределенность в плане воздействия электроосмоса на структуру пены.

Поверхность границы раздела в пенных каналах может перемещаться в процессе обезвоживания пены, как это было показано в работе [18]. Для использования соотношений Гельмгольца—Смолуховского важно, чтобы поверхность не приобрела дополнительного импульса движения из-за наложения внешнего электрического поля.

В работах Т.З. Сотсковой с соавторами [19—22] и зарубежных исследователей [12, 13, 21—24] пока-

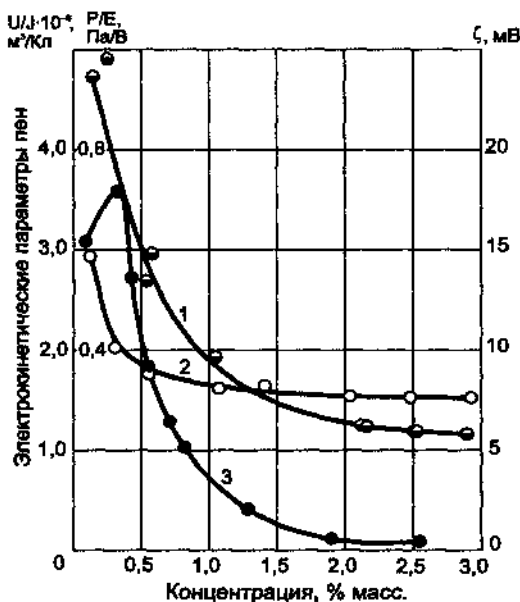


Рис. 7.7. Электроосмотический перенос жидкости (1), электрокинетический потенциал (2) и относительное электроосмотическое давление (3) в пене из растворов оксипропилированного додецилфенола ($n = 20$)

зано, что в процессе электроосмоса адсорбционный слой ПАВ остается неподвижным, причем явное торможение поверхности отмечается уже при концентрации ПАВ порядка 10^{-5} моль/дм³ [25].

В наших исследованиях, как правило, использовались более концентрированные растворы, содержащие активного вещества не менее 10^{-3} моль/л, поэтому для обработки результатов измерений электроосмоса и потенциала течения также использовали классические соотношения.

Величины ζ -потенциала, рассчитанные по электроосмотическим измерениям и по потенциалу течения, удовлетворительно совпадали между собой. Снижение концентрации ПАВ ведет к уменьшению электрокинетического потенциала границы «раствор — воздух», что связано, в первую очередь, с понижением концентрации адсорбированных молекул в поверхностном слое. Эффект снижения ζ -потенциала наблюдается при концентрации ПАВ в растворе, близкой к ККМ, и если учесть, что пенообразование сопряжено с затратой части молекул ПАВ на формирование адсорбционного слоя на развитой поверхности пены, то окажется, что максимальное значение ζ -потенциала достигается в области, близкой к ККМ. Снижение концентрации в объеме раствора, содержащегося в пене, рассчитывается по формуле

$$K_p = \frac{(C - C_0) r}{6C_m V_g} \quad (7.4)$$

Для расчета величины ζ -потенциала обычно используется максимальная величина значений ЭП на кривых зависимости U/J от P_{em} . Правую часть этих кривых анализировали с привлечением эффектов поверхностной проводимости. В этом случае использовали соотношение, учитывающее вклад поверхностной проводимости ионов двойного электрического слоя (ДЭС) в общий перенос тока [14, 15]:

$$\zeta = \frac{\eta(\chi + \chi_s) U}{DD_0 J}, \quad (7.5)$$

где χ_s — поверхностная проводимость.

Увеличение электропроводности раствора вплоть до 3,0 Ом/м не позволило полностью избежать электроосмотического переноса в пене, хотя в твердых капиллярных системах электроосмос практически не удается наблюдать при электропроводности растворов на два порядка меньше [14]. Если добавление электролитов снижает интенсивность электроосмоса, то введение жирных спиртов, в частности додецилового спирта (ДДС), в ЛСН или ПО-3А вызывает заметное повышение P_{em} , но несколько снижает величину ЭП. Такой эффект наблюдается при введении ДДС в ПО-3А. Необычайное влияние добавок спиртов на параметры электроосмоса связано с их влиянием на процесс измерений и, в первую очередь, на жесткость связи пористой перегородки и пены. Повышение P_{em} является зако-

номерным результатом, поскольку добавки ДДС увеличивают прочность пленки [27–31], а некоторое снижение ЭП, фиксируемое в опыте, связано с сопротивлением, сосредоточенным в плоскости соприкосновения пены с сеткой второго датчика. При менее прочном контакте пены с сеткой (без добавок ДДС) жидкость, не вошедшая в датчик, свободно стекала по пористой перегородке, не препятствуя электроосмотическому переносу.

Опыты с модельными пленками показали, что введение добавок ДДС одновременно увеличивает $P_{эм}$, ЭП и ζ -потенциал. Результаты измерений в модельных пленках, полученных из композиций ЛСН и ДДС, удовлетворительно совпадают с опытами в пенах, полученных из этих же растворов (см. рис. 7.6). Изучение композиций ионного и неионного ПАВ показало, что добавление неионного компонента к раствору с ионным ПАВ резко снижает величину ζ -потенциала, рассчитанную по электроосмосу в пене (табл. 7.2).

Таблица 7.2

Параметры электроосмоса в пене из растворов вторичных алкилсульфатов натрия (1 % масс.) с добавками ОП-7

Концентрация ОП-7, % масс.	$P_{эм}/E$, Па/В	$U/I \cdot 10^{-6}$, м ³ /Кл	χ , См/м	ζ , мВ	K
0,0	2,51	1,90	0,081	220	8,0
0,5	0,62	0,88	0,088	100	6,0
1,0	0,53	0,41	0,087	65	5,0
2,0	0,28	0,33	0,092	40	3,5
2,5	0,23	0,26	0,094	35	3,0

Аналогичные результаты получены для пены из растворов лаурилсульфата натрия. В качестве неионных добавок использовали: оксиэтилированные алкилфенолы с различным радикалом и степенью оксиэтилирования, оксиэтилированные спирты и соединения «Твин 40» и «Твин 60» (сорбитаны с различным углеводородным радикалом). Добавление неионных ПАВ вызывает снижение величины ζ -потенциала.

Изучение пен, полученных из растворов додецилфосфорной кислоты и додецилфосфата калия (табл. 7.3, 7.4), выявило заметное различие ζ -потенциалов межфазных границ, стабилизированных этими веществами. В растворах кислоты величина электрокинетического потенциала оказалась в 3–4 раза ниже, чем для ее калиевой соли, что однозначно указывает на тесную взаимосвязь величины ζ -потенциала и степени ионизации ПАВ.

Результаты изучения электроосмоса и потенциала течения позволили выявить следующие закономерности электрокинетического поведения пены:

- величина электроосмотического давления пропорциональна приложенному к пене напряжению, а электроосмотический перенос жидкости в пересчете на кулон электричества не зависит от силы тока;

Таблица 7.3

Параметры электроосмоса в пене из растворов додецилфосфорной кислоты

Концентрация, % масс.	$P_{эм}/E$, Па/В	$U/I \cdot 10^{-6}$, м ³ /Кл	χ , См/м	ζ , мВ
0,1	0,8	7,20	0,0039	39
0,2	0,7	5,30	0,0070	51
0,5	0,6	2,20	0,0160	50
1,0	0,3	0,67	0,0290	27
2,0	0,2	0,39	0,0500	27

Таблица 7.4

Параметры электроосмоса в пене из растворов додецилфосфата калия

Концентрация, % масс.	$P_{эм}/E$, Па/В	$U/I \cdot 10^{-6}$, м ³ /Кл	χ , См/м	ζ , мВ
0,1	10,0	11,00	0,011	170
0,2	8,0	6,20	0,027	240
0,5	4,0	1,30	0,037	170
1,0	2,1	0,45	0,250	160
2,0	1,8	0,31	0,380	164

- при постоянной концентрации ПАВ увеличение электропроводности раствора ведет к снижению электроосмотической активности пены;
- увеличение электропроводности раствора однозначно снижает электроосмотическую активность пены;
- величина электроосмотического давления определяется структурой пены и возрастает в пене с высоким капиллярным давлением;
- электрокинетические потенциалы, рассчитанные по электроосмотическим измерениям и по данным о потенциале течения, удовлетворительно совпадают между собой;
- электроосмотическая активность пены сохраняется, несмотря на высокую электропроводность пенообразующего раствора;
- величина ζ -потенциала заметно выше в растворах ионных ПАВ;
- в высокократной пене электроосмотический перенос снижается из-за поверхностной проводимости пенных пленок;
- на величину ζ -потенциала влияют только поверхностно-активные соединения.

Таким образом, закономерности электроосмоса и потенциала течения в пене и в твердых капиллярных системах практически одни и те же. Отличают их только высокие значения ζ -потенциала границы «раствор — воз-

дух» в присутствии ионных ПАВ и малое влияние поливалентных низкомолекулярных электролитов.

7.2. Электроосмотический перенос жидкости в модельных водных пленках

Работа с модельными пленками имеет не только определенные преимущества, но и недостатки в сравнении с пеной. К преимуществам относятся простота проведения эксперимента, возможность многократного повторения измерений. Если в пене концентрация ПАВ в пленках отличается от исходной в растворе из-за адсорбции на развитой поверхности, то модельные пленки формируются из раствора со строго известной концентрацией. Но работа с модельными пленками требует определенного навыка в проведении эксперимента. Основная трудность заключается в определении момента времени, с которого можно начинать электроосмотические измерения. Необходимо избежать вклада, который связан с самопроизвольным оттоком жидкости к каналам Плато-Гиббса, формирующимся по периметру кольца и в центре, около вертикальной рамки. Для одних ПАВ это не представляет труда, а для других — измерения проводят многократно, определяя величину электроосмотического переноса статистической обработкой обычно из 10–25 измерений.

Работа с модельными пленками в целом подтвердила закономерности электроосмоса, которые наблюдали в пене. Максимальное значение ζ -потенциала, рассчитанное по опытам в пленках, обычно достигалось при меньших концентрациях ПАВ, чем в случае пены. На рис. 7.8 представлена зависимость ζ -потенциала от концентрации ряда ПАВ в водных растворах.

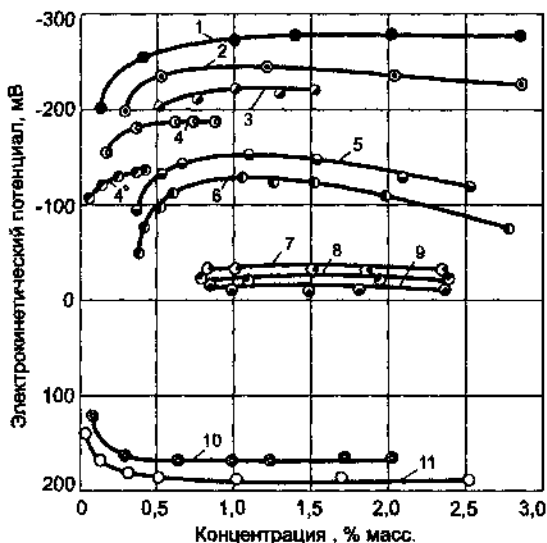


Рис. 7.8. Электрокинетический потенциал границы «раствор — воздух» при различном содержании ПАВ: 1 — ПО-3А; 2 — ЛСН; 3 — ПО-1Д; 4 — тетрадецилсульфат натрия (ТДСН); 4° — цетилсульфат натрия (ЦСН); 5 — додецилсульфат аммония (ДДСА); 6 — децилсульфат натрия (ДСН); 7 — СО-6; 8 — СО-12; 9 — СО-24; 10 — ЦПХ; 11 — цетилтриметиламмоний-бромид (ЦТАБ); СО — спирты оксигруппированные с 12 углеводородными атомами, число оксигрупп дано цифрами

Работа с модельными пленками оказалась особенно продуктивной при изучении многокомпонентных пенообразующих композиций, а также пенообразователей в бинарных водно-органических растворах.

Влияние температуры на электрокинетическую активность модельных пенных пленок, полученных из растворов ЛСН 0,25 % масс., показано на рис. 7.9. Здесь же приведены данные по удельной электропроводности исходного раствора и результат расчета величины электрокинетического потенциала пленок при различных температурах. При расчете потенциала учитывали снижение вязкости и относительной диэлектрической постоянной воды с температурой. Электрокинетический потенциал границы раствора ПАВ — ЛСН — воздух снижается с повышением температуры, что может быть связано с десорбцией ПАВ и снижением вследствие этого плотности заряда диффузной части двойного электрического слоя.

Влияние концентрации на величину ζ -потенциала для некоторых ПАВ представлено на рис. 7.8. Электрокинетический потенциал достигает максимального значения в области ККМ. Использование композиции ЛСН + ЛС и ПО-ЗА + ВЖС позволило получить высокоустойчивые пленки, которые были испытаны в устройствах по схеме рис. 5.22,6 с целью измерения величины максимального электроосмотического давления. Так, в пленках, полученных из растворов ЛСН 0,25 и 0,05 % масс., величина максимального электроосмотического давления (МЭД) в пленке составила $(1,2 \pm 0,4)$ кПа,

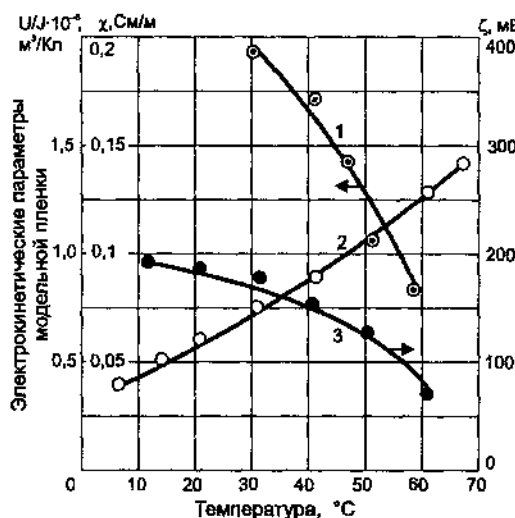


Рис. 7.9. Температурная зависимость электроосмотического переноса жидкости (1), электрокинетического потенциала (3) и удельной электропроводности (2) для модельной пенной пленки, полученной из растворов ЛСН (0,25 %)

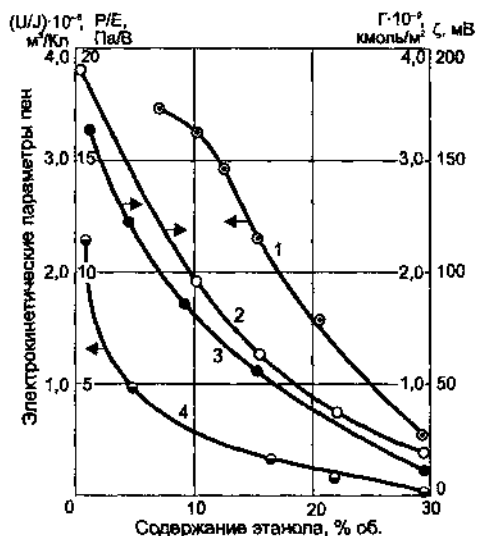


Рис. 7.10. Электроосмотический перенос (1), адсорбция (2), электрокинетический потенциал (3) и относительное электроосмотическое давление (4) в пене, полученной из водно-спиртовых растворов ЛСН

а для композиции ПО-3А 0,25 % об. и ВЖС 0,05 % об. — соответственно $(1,8 \pm 0,5)$ кПа. Качественно отмечено, что увеличение в этих композициях доли жирного спирта ведет к возрастанию МЭД в модельных пленках, несмотря на то что толщина пленок, оцененная по их электросопротивлению, оставалась практически неизменной. Описанные композиции удобны для демонстрационных опытов по электроосмосу в жидких пленках.

Толщину модельных пленок рассчитывали по формуле, предложенной Шелудко [26]. На примере растворов лаурилсульфата натрия при концентрации, равной ККМ, изучено влияние толщины пленки на величину ζ -потенциала, рассчитанную по данным электроосмотического переноса жидкости. Результаты измерений показали, что при утончении пленок менее чем до 1 мкм наблюдается снижение величины ζ -потенциала. Такой эффект обычно связывают с влиянием поверхностной проводимости, роль которой возрастает по мере утончения пленок [14, 17, 32, 33].

На примере растворов ЛСН изучено влияние состава водно-органической смеси на электрокинетический потенциал границы «раствор — воздух» (см. рис. 7.8). Концентрация ЛСН поддерживалась одинаковой во всех смесях воды со спиртом и составляла 0,2 % масс. По мере увеличения объемной доли этанола в смеси электроосмотический потенциал непрерывно снижается. При концентрации спирта более 30 % об. величина ζ -потенциала становится менее 20 мВ, при этом резко ухудшалась пенообразующая способность смешанного растворителя.

Изучение адсорбции ЛСН в этих же смесях показало, что количество адсорбированных молекул ПАВ Γ_m также снижается по мере возрастания в смеси доли этилового спирта.

Снижение величины Γ_m происходит синхронно с ζ -потенциалом, причем отношение ζ/Γ_m оказывается практически постоянной величиной. Аналогичный результат был получен при изучении электроосмотической активности пены, образованной из водно-ацетоновых и водно-изопропаноловых смесей.

7.3. Электрокинетический фактор стабилизации пены

Сопоставление величин максимального электроосмотического давления и собственного капиллярного давления в пене показывает, что с помощью электроосмотического воздействия можно замедлить или ускорить процесс обезвоживания пены [3, 39]. В связи с этим представляется реальным предположение, что в обеспечении устойчивости пены к синерезису определенную роль играет электрокинетический фактор, который обусловлен возникновением электроосмотического противотока при наведении разности потенциалов жидкостью, перетекающей, например, из пленок пены в каналы.

Сопоставление величин P_{EM} и времени обезвоживания пены (при естественном синерезисе в гравитационном поле на 50 % от исходной массы) выявило тесную корреляцию между ними. Пены из неионных ПАВ менее устойчивы к обезвоживанию, и величина P_{EM} в них намного меньше, чем в пенах, стабилизированных анионными пенообразователями, отличающихся повышенной устойчивостью к синерезису.

Возможность возникновения электроосмотического противотока в твердых капиллярных системах (при изучении потенциала протекания) неоднократно отмечалось в литературе и подробно анализируется в работах [14, 34], где отмечается, что величина электроосмотического противодействия должна быть тем больше, чем выше относительное значение двойного электрического слоя в капиллярной системе.

Электроосмотический противоток становится существенным в капиллярах размером менее 0,5 мкм. Даже в пене кратностью 15...20 при высокой дисперсности пузырьков толщина пленок составляет около 0,5 мкм. В пене высокой кратности пленки могут быть еще тоньше.

Следовательно, электрокинетический фактор может влиять на устойчивость как высокочрезмерных, так и низкочрезмерных, но высокодисперсных пен.

На рис. 7.11 представлены фрагменты пены и пленок, демонстрирующие возникновение электроосмотического противотока. Фрагмент «а» показывает направление движения жидкости из пленки к каналам Плато-Гиббса под действием давления P_c . Фрагмент «б» иллюстрирует возникновение направленного потока жидкости в пленке при наложении внешней разности потенциалов.

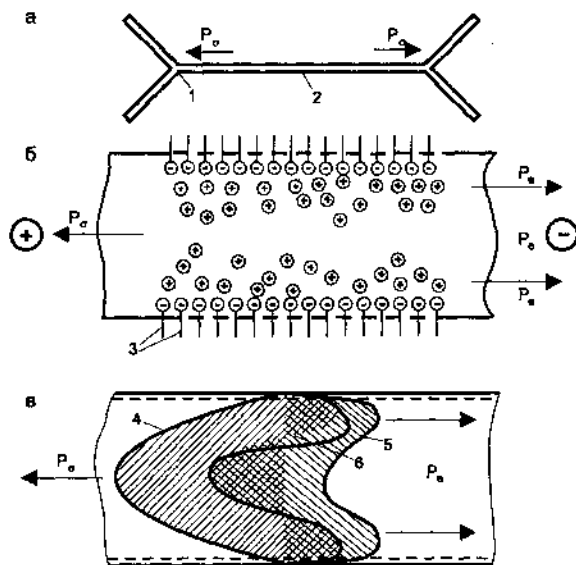


Рис. 7.11. Фрагменты пленок и каналов пены, иллюстрирующие возникновение и воздействие электроосмотического противотока: а — отток жидкости к каналам; б — детализация движения жидкости в растворах анионных ПАВ; в — детализация движения жидкости в пленке; 1 — пенный канал; 2 — пленка; 3 — молекулы анионного ПАВ; 4, 5, 6 — профили движения жидкости в пленке под действием капиллярного давления каналов P_c и электроосмотического давления P_e .

Пленка стабилизирована анионами ПАВ, поэтому поверхность заряжена отрицательно, а противоионы формируют диффузную обкладку двойного электрического слоя. На фрагменте «в» показано наложение электроосмотического (P_e) и капиллярного (P_c) давления потоков жидкости. Результирующий поток имеет профиль, заштрихованный сеткой, и его направленность и интенсивность определяются соотношением параметров P_{em} и P_c .

Естественно, что электрокинетический фактор является только дополнительным фактором стабилизации пены, а величина ζ -потенциала не может быть мерой устойчивости пены.

В зависимости от pH раствора амфолитные ПАВ меняют характер диссоциации: в щелочной области они проявляют свойства анионных, а в кислой — катионных ПАВ. При использовании карбокси- и дикарбоксибетаина наблюдается отчетливое изменение знака поверхности, причем в диапазоне pH от 7 до 4 величина ζ -потенциала близка к нулю, а пены теряют устойчивость. Изменение pH ведет к резкому нарастанию электрокинетического потенциала и устойчивости пены. В растворах циклоамида и додециламинобиспропионата переполюсовки поверхности снижением pH добиться не удалось, поскольку сильное подкисление раствора привело к резкому повышению электропроводности, что сделало невозможным проведение электроосмотических измерений из-за газовыделения на электродах (рис. 7.12 и 7.13).

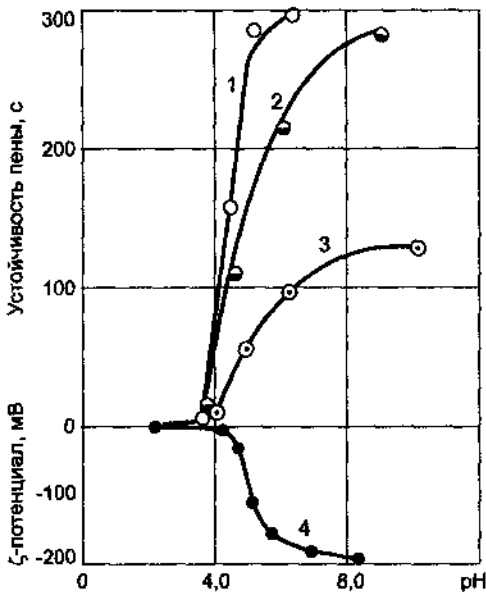


Рис. 7.12. Устойчивость пены (1, 2, 3) и электрокинетический потенциал (4) при различном pH растворов додециламинобиспропионата при концентрации (% масс.): 1 — 0,5; 2 — 0,25; 3 — 0,12; 4 — 0,06

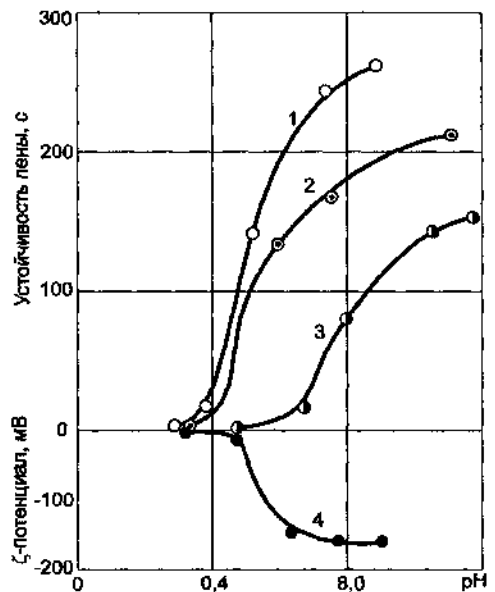


Рис. 7.13. Устойчивость пены (1, 2, 3) и электрокинетический потенциал (4) при различном pH растворов циклоамида при концентрации (% масс.): 1 — 1,0; 2 — 0,5; 3 — 0,25; 4 — 0,12

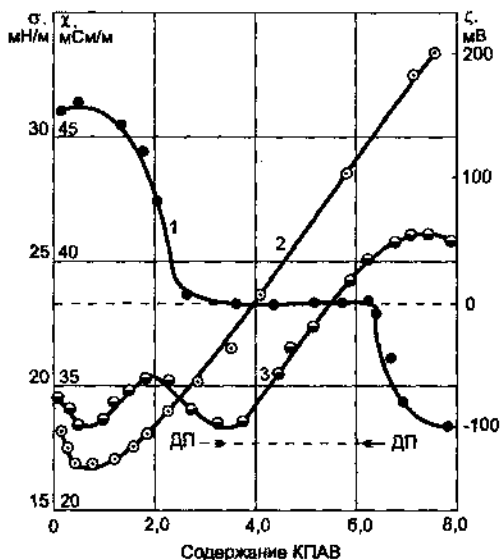


Рис. 7.14. Электрокинетический потенциал границы «раствор — воздух» (1), удельная электропроводность (2), поверхностное натяжение (3) в смесях ЛСН и ЧАС при постоянном содержании катионного ПАВ 8 ммоль/дм³; ДП — депрессия; ЧАС — четвертичная аммонийная соль с перфторпеларгоновым радикалом

Изучены пенообразующие композиции, составленные из лаурилсульфата натрия и катионного фторсодержащего ПАВ. Поскольку углеводородное ПАВ является анионным, а фторсодержащее — катионным, изменение их содержания в растворе ведет к изменению знака поверхности пленки.

Однако снижение pH до 6...5 единиц уменьшило величину ζ-потенциалов и устойчивость пены. Причем увеличение концентрации ПАВ повлияло только на темпы снижения устойчивости пены с изменением pH, а потеря устойчивости пены происходит именно в той области, где значение ζ-потенциала становится близким к нулю.

Изменение устойчивости пены из этих же композиций показало, что в диапазоне концентраций ПАВ, где ζ-потенциал оказался близким к нулю, растворы теряют пенообразующие свойства и пены быстро разрушаются.

Область депрессии образования пены отмечена на рис. 7.14–7.15 стрелкой и буквами ДП. На рис. 7.14 приведены данные по поверхностному натяжению растворов и их удельной электропроводности. Очевидно, что потеря

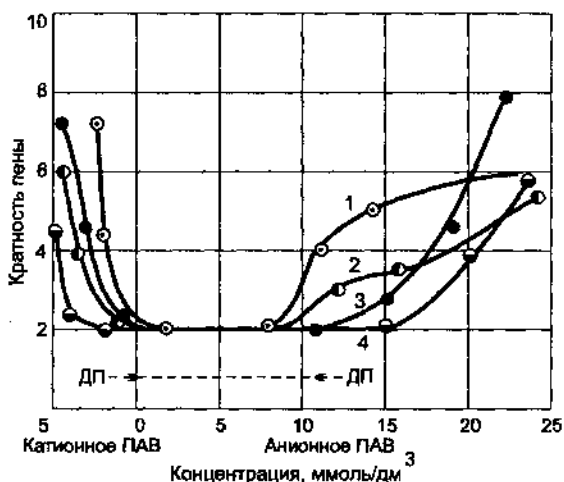


Рис. 7.15. Пенообразование из растворов бинарных смесей ПАВ: катионного — четвертичной соли аммония с перфтороктановым радикалом и анионного — лаурилсульфата натрия при поддержании постоянного фона, соответствующего изомольным соотношениям компонентов (ммоль/дм³): 1 — 2,2; 2 — 4,2; 3 — 6,2; 4 — 12. ДП — депрессия образования пены

пенообразующих свойств растворов связана с потерей поверхностного заряда границы «раствор — воздух».

7.4. Анализ поверхностной проводимости в пене

Наличие электрокинетической активности пены однозначно указывает на существование поверхностной проводимости в пенных пленках [14, 34]. Экспериментальное изучение поверхностной проводимости в пене проведено в работах [21–23].

Для твердых капиллярных систем поверхностную проводимость рассчитывают по формуле

$$\chi_s = \chi^\sigma \frac{S}{Q}, \quad (7.6)$$

где χ^σ — удельная поверхностная электропроводимость;
 S — поверхность дисперсной системы (суммарная);
 Q — объем жидкости.

Используя модельные представления о структуре пены, получили соотношение для расчета χ_s в пене:

$$\chi_s = K \frac{\chi^\sigma}{2,7a}, \quad (7.7)$$

где K — кратность пены;
 a — длина ребра пенной ячейки.

При анализе экспериментальных данных по электропроводности пены необходимо учитывать, по крайней мере, три фактора:

а) снижение электропроводности с ростом доли непроводящих включений;

б) изменение удельной электропроводности жидкости в пленках за счет адсорбции части молекул ПАВ на вновь сформированной поверхности пены;

в) вклад поверхностной проводимости ионов двойного электрического слоя.

Количественно изменение удельной электропроводности раствора $\Delta\chi$ можно определить, используя формулу (7.4):

$$\Delta\chi = \frac{2,7 \cdot 10^3 C_0 K}{C} \left(\frac{d\chi}{dC} \right), \quad (7.8)$$

где $(d\chi/dC)$ — концентрационный коэффициент электропроводности раствора.

На практике часто реализуется ситуация, когда электросопротивление пены линейно возрастает с кратностью пены [17, 18, 34]. Результаты изме-

рений приведены на рис. 7.16. Можно в этом случае предположить, что снижение удельной электропроводности раствора компенсируется вкладом поверхностной проводимости ионов двойного электрического слоя. При этом удастся оценить величину удельной электропроводности пенных пленок, решая совместно формулы (7.7) и (7.8):

$$\chi^{\sigma} = 7,3 \cdot 10^3 C_0 \left(\frac{d\chi}{dC} \right). \quad (7.9)$$

При расчете χ^{σ} для пен, стабилизированных ЛСН, ЦПХ и ДДБСА, получено значение $(2,0...3,5) \cdot 10^{-10}$ См, а для неионных ПАВ — $0,08 \cdot 10^{-10}$ См. При поддержании дисперсности пены неизменной зависимость R от K отклоняется от линейной.

На рис. 7.17 представлены результаты измерений, проведенных с пенами из растворов ВАН. Расшифровка этих результатов затруднена тем, что одновременно с вкладом поверхностной проводимостью изменяется структурный коэффициент электропроводности, величина которого зависит от доли жидкости в пленках и каналах пены (рис. 7.17, 7.18) [16, 17, 35, 36].

Экспериментально величину χ^{σ} определяли из анализа частотной зависимости емкости двойного электрического слоя C_0 (рис. 7.19), измеренной для платиновой пластинки на границе с пеной. Между величиной C_0 и обратным квадратом частоты ω^{-2} обнаружена линейная зависимость, на базе которой предложен электрический эквивалент ячейки с пеной.

На рис. 7.20 представлен фрагмент граничного слоя пузырьков, смачивающих металлическую поверхность, и электрический эквивалент пенной системы. В соответствии с этой схемой емкость пенной ячейки обусловлена наличием двойного электрического слоя (ДЭС) на границе пленки с металлом [37], а шунтирующее ее, параллельное сопротивление реализуется за счет проводимости ионов межфазной границы «пленка — воздух», вплотную контактирующих с металлической пластинкой.

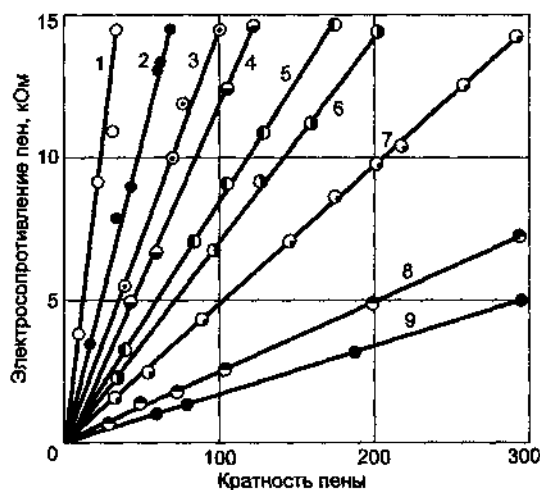


Рис. 7.16. Электросопротивление пены различной кратности, полученной из растворов: 1 — ОП-7; 2 — ЛСН; 3 — ЦПХ; 4 — ПО-ЗА; 5 — ПО-1; 6 — ДДБСА; 7 — ЛСН с добавкой хлорида лития; 8 — ЦПХ с добавкой хлорида калия; 9 — ПО-ЗА с добавкой хлорида натрия

$$C_{\text{ж}} = \frac{1}{\omega^2 R_s^2 C_0} + C; \quad (7.10)$$

$$R_m = \frac{R_s}{1 + (\omega R_s C_o)^2} R_f, \quad (7.11)$$

где C_m , R_m — емкость и сопротивление измерительного моста;

ω — циклическая частота тока;

R_s , R_f — электросопротивление соответственно поверхностного слоя и пены;

C_o — емкость ДЭС.

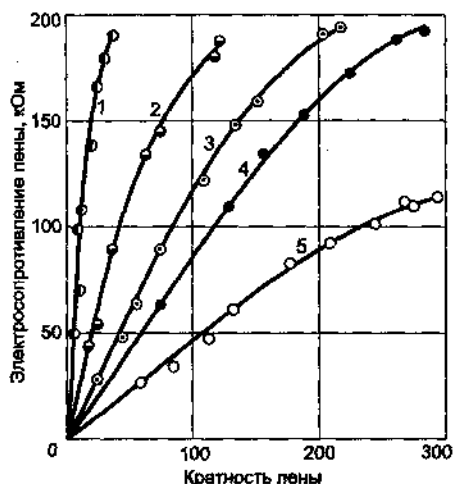


Рис. 7.17. Зависимость электросопротивления пен от кратности при постоянной дисперсности пузырьков, полученных из растворов: 1 — оксипропилированного бутилфенола, $\eta = 13$; 2, 3, 5 — лаурилсульфата натрия с концентрацией соответственно 0,3; 0,6; 1,5 % масс.; 4 — цетилпиридинийхлорида 1,0 % масс.

Из формулы (7.10) можно определить величину электросопротивления поверхностного слоя R_s :

$$R_s = \sqrt{\frac{1}{\omega^2 C_o (C_m - C_o)}}. \quad (7.12)$$

Величину C_o определяли экстраполяцией частотной зависимости C_m к ординате (см. рис. 7.19).

Электросопротивление поверхностного слоя пленки в области ДЭС можно выразить через геометрические характеристики границы раздела «пленка — металл» и «пленка — воздух». По закону Ома

$$R_s = \rho_s \frac{\delta_m}{S_d},$$

где ρ_s — поверхностное сопротивление;

δ_m — толщина ДЭС границы «раствор — металл»;

S_d — площадь сечения ДЭС в поверхностном слое пленки;

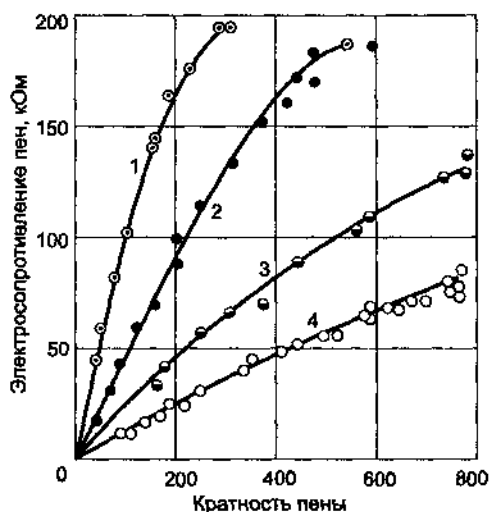


Рис. 7.18. Зависимость электросопротивления пены от кратности для пены с постоянной дисперсностью пузырьков из растворов ПО-3А с концентрацией (% масс.): 1 — 0,36; 2 — 0,75; 3 — 1,25; 4 — 1,75

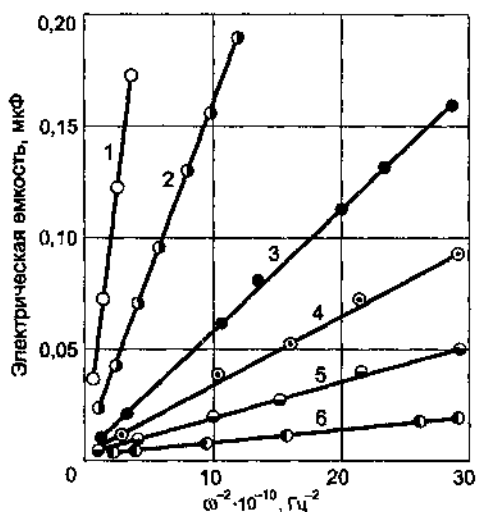


Рис. 7.19. Зависимость емкости ячейки с пеной кратностью 100 от ω^{-2} для пенообразователя ПО-3А (0,75 % масс.) с добавками хлорида лития при удельном электросопротивлении раствора (Ом·м): 1 — 1,2; 2 — 1,9; 3 — 2,6; 4 — 3,1; 5 — 4,8; 6 — 7,8

$$S_d = \delta_s L = \frac{\delta_s \cdot 2S}{r}, \quad (7.13)$$

где δ_s — толщина ДЭС границы «пленка — воздух»;
 L — периметр пленки в плоскости сечения электрода;
 S — геометрическая площадь поверхности электрода;
 r — средний радиус пузырьков пены.

$$R_s = \rho_s \frac{\delta_m r}{\delta_s \cdot 2S} = \rho_s \frac{r}{2S}. \quad (7.14)$$

Отношение δ_m / δ_s должно быть близким к единице в концентрированных растворах ПАВ, где диффузная часть ДЭС отсутствует, а плотная часть определяется толщиной слоя адсорбированных молекул.

В соответствии с формулой (7.7)

$$\frac{l}{\rho_s} = \chi_s = \chi^\sigma \frac{K}{2,7a}. \quad (7.15)$$

Учитывая соотношение (7.14), получим выражение для χ^σ :

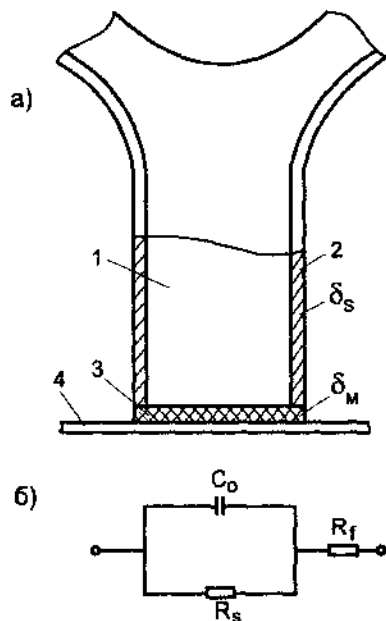


Рис. 7.20. Модель граничного слоя (а) и электрический эквивалент ячейки с пеной (б): 1 — фрагмент пенной пленки; двойной электрический слой границы «пленка — воздух» (2) и «пленка — металл» (3); 4 — металлическая пластинка; C_0 и R_s — емкость и сопротивление поверхности двойного электрического слоя границы «раствор-металл»; R_f — электросопротивление пены; δ_s и δ_m — толщина двойного электрического слоя

$$\chi^{\sigma} = \frac{1,9r^2}{KSR_s}. \quad (7.16)$$

Для конкретных условий измерений в пене из растворов ПО-3А (0,75 %) при $K = 500$, $C_0 = 0,003$ мкФ, $C_m = 0,08$ мкФ получим $R_s = 2 \cdot 10^4$ Ом. Площадь электрода $S = 2$ см², $r = 0,5 \cdot 10^{-3}$ м.

$$\chi^{\sigma} = \frac{1,9 \cdot (0,5 \cdot 10^{-3})^2}{500 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 10^4} = 2,3 \cdot 10^{-10} \text{ См.}$$

Величина χ^{σ} удовлетворительно согласуется с ранее рассчитанными значениями, равными $(2 \dots 3,5) \cdot 10^{-10}$ См.

7.5. Влияние поверхностной проводимости на диэлектрическую проницаемость пены

Пена представляет собой предельный случай высококонцентрированных дисперсных систем, где доля дисперсной фазы составляет более 99 %, а непрерывная фаза — раствор пенообразователя существует в виде тончайших пленок с толщиной в доли микрона.

В переменном электрическом поле происходит перемещение ионов к противоположным сторонам пленок, что может вызвать дисперсию диэлектрической постоянной (ДП) пены как вследствие миграционной поля-

ризации, так и за счет поляризации двойного электрического слоя (ДЭС) пленок на границе с воздухом [33, 38].

Наличие проводящей матрицы и экранированной ионами ДЭС дисперсной фазы может вызвать заметный сдвиг критической частоты дисперсии [33], поэтому была поставлена задача экспериментально измерить величину ДП пен различной кратности в широком диапазоне частот.

Работу проводили путем измерения межэлектродной емкости неконтактной ячейки, через которую непрерывно пропускали пену с заданными свойствами.

Применение неконтактной ячейки связано с высокой электропроводностью раствора. Время с момента образования пены до измерения не превышало 8 с.

По мере увеличения кратности диэлектрическая проницаемость пены, измеренная на частотах 0,7 и 2,0 МГц, проходит через явно выраженный максимум, а при измерении на частоте 5,0 МГц ДП пены монотонно снижается (рис. 7.21).

Максимум величины ДП приходится на область низкократных пен при $K = 5 \dots 7$. Увеличение частоты переменного тока ведет к значительному снижению величины ДП пены (рис. 7.22–7.24).

Критическую частоту дисперсии и комплексную часть ДП определяли графически по формулам Дебая:

$$(\omega t)^2 = (\epsilon_s - \epsilon) / (\epsilon - \epsilon_\infty); \quad (7.17)$$

$$\epsilon'' = \sqrt{(\epsilon_s - \epsilon)(\epsilon - \epsilon_\infty)}, \quad (7.18)$$

где ω — круговая частота тока;

t — время релаксации;

$\epsilon_s, \epsilon_\infty$ — диэлектрические константы системы соответственно на низких и высоких частотах.

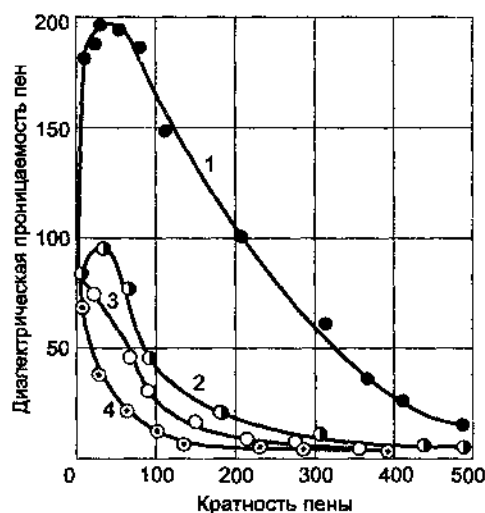


Рис. 7.21. Зависимость диэлектрической проницаемости от кратности пены, полученной из растворов алкиларилсульфонатов натрия (1,5 % масс.), при разной частоте (МГц): 1 — 0,7; 2 — 2,0; 3 — 5,0; 4 — расчет по формуле Бруггемана [38]

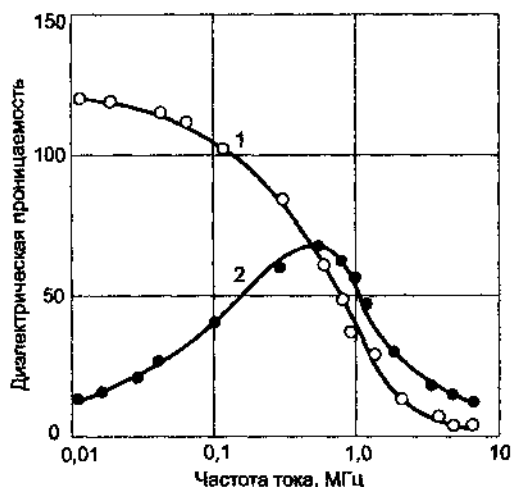


Рис. 7.22. Зависимость действительной (1) и комплексной (2) диэлектрической постоянной от частоты переменного тока для 100-кратных пен из растворов вторичных алкилсульфатов натрия

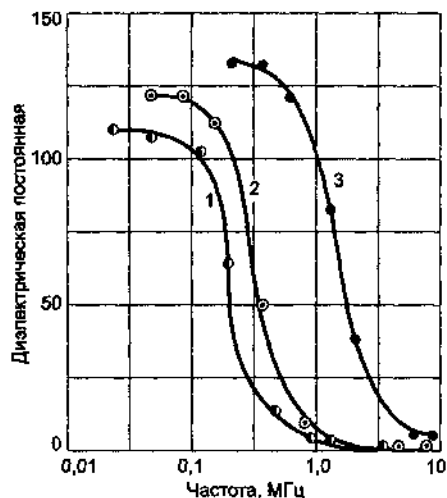


Рис. 7.23. Влияние частоты электрического поля на диэлектрическую проницаемость 100-кратных пен, полученных из растворов: 1 — ЛСН; 2 — цетилпиридинхлорида; 3 — ВАН

Результаты расчета ϵ'' для пены из растворов ВАН представлены на рис. 7.22. Для пены из растворов ЛСН критическая частота дисперсии и период релаксации составили 1,25 МГц и 0,8 мкс; для ЦПХ — 3,7 МГц и 0,45 мкс; для ПО-3А — 2 МГц и 0,5 мкс.

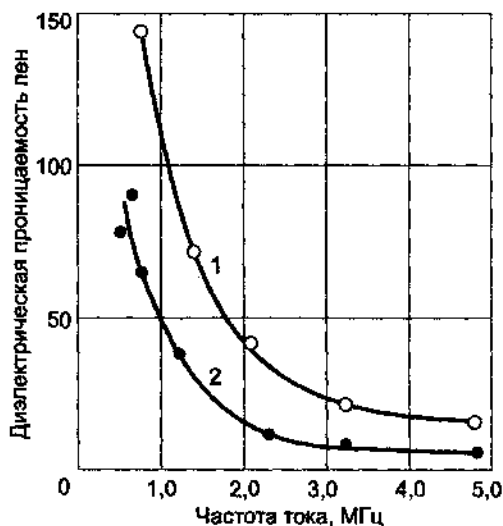
Расчет периода релаксации в предположении о миграционной поляризации дал величину порядка 3 мс, т. е. на три порядка выше действительных значений.

Следовательно, дисперсия ДП обусловлена релаксационными процессами, протекающими несравненно быстрее, чем при миграционной поляризации. Малый период релаксации системы может быть обусловлен поверхностной проводимостью ионов ДЭС, которые формируют проводящие оболочки вокруг пузырьков воздуха, а также связан с наличием собственной электропроводности у матрицы — пенных пленок. В этом случае время релаксации системы может быть рассчитано по формуле, предложенной С.С. Духиным:

$$t = \left[\frac{2D}{\delta^2} + 4\pi \frac{\chi_s + 2\chi_f}{\epsilon_i + \epsilon_0} \right], \quad (7.19)$$

где χ_s , χ_f — поверхностная и объемная удельные электропроводности дисперсной системы, причем χ_f учитывает обмен ионами между растворителем и поверхностным слоем.

Рис. 7.24. Зависимость диэлектрической постоянной от частоты переменного тока для пены кратностью 100 из растворов: 1 — алкиларилсульфонатов натрия; 2 — вторичных алкилсульфатов натрия



Расчет по формуле (7.19) проводили с учетом ранее определенного значения χ_s для пены на основе ПО-3А, равного 30 мкСм/м, а величину χ_f принимали равной удельной электропроводности пены, измеренной на частоте 1 кГц: $\chi_f = 110$ мкСм/м. Время релаксации, рассчитанное по формуле (7.19), равно 0,4 мкс, что удовлетворительно согласуется с экспериментально найденным значением 0,5 мкс.

Следовательно, дисперсия диэлектрической постоянной в пене связана с наличием поверхностной проводимости избыточных ионов двойного электрического слоя на границе пенных пленок с воздухом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). — М.: Химия, 1982. — 400 с.
2. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. — М.: Изд-во МГУ, 1982. — 348 с.
3. Шароварников А.Ф., Цап В.Н. Электроосмотический перенос жидкости в пене. // Коллоидн. журн. — 1982.— Т. 44.— № 4. — С. 754.
4. Шароварников А.Ф. Электрокинетические свойства пены // Коллоидн. журн. — 1982.— Т. 45. — № 1. — С. 97–102.
5. Шароварников А.Ф. Электроосмос в модельных пенных пленках // Коллоидн. журн. — 1982.— Т. 45.— № 1. — С. 191–195.
6. Дерягин Б.В., Шукакидзе Н.Д. Зависимость флотуемости антимонита от величины зета-потенциала // Докл. АН СССР. — 1960. — Т. 134. — С. 376–379.

7. Духин С.С. Электроповерхностные явления и граничный слой // Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. — М.: Наука, 1974. — С. 14–24.

8. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. — М.: Химия, 1983. — 264 с.

9. Сотскова Т.З., Гутовская В.В., Кульский Л.А. Роль электростатического взаимодействия в процессе флотационной очистки воды от высокодисперсных примесей // Коллоидн. журн. — 1981.— Т. 43. — № 4. — С. 797.

10. Usul S., Sasaki H. Zeta potential measurements of bubbles in aqueous surfactants solutions // J. Colloid Interf. Sci., 1978, 65. № 1, p. 36–45.

11. Тураева М.С., Пасечный А.П., Лялин О.О. Скачок электрического потенциала на границе раствор — воздух и методы его измерения // Труды по агрономической физике. — М., 1969.— Вып. 24. — С. 84.

12. Huddleston R.W. Electric charge at the air-solution interface. — Foams. Ed. Akors R. I / 1976, London, p. 163.

13. Huddleston R.W., Smith A.L. Electric charge at the air-solution interface. — Intern. Confer. Soc. of Chemical Industry, 8-10 Brunel University, 1975, Preprint, p. 147.

14. Григоров О.И., Козьмина З.И., Маркович А.В., Фридрихсберг Д.А. // Электрокинетические свойства капиллярных систем. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1956. — С. 86.

15. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. — Л.: Химия, 1974. — С. 352.

16. Шароварников А.Ф. Электрокинетические свойства пены и модельных пенных пленок // Тез. 8-й Всесоюз. конф. по коллоидной химии и физ.-хим. механике. — Ташкент, 1983. — С. 18.

17. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. — М.: Наука, 1975. — 332 с.

18. Кузнецова Л.Л., Круглякова П.М. Исследование закономерности течения растворов ПАВ по каналам Плато-Гиббса пены // Докл. АН СССР.— 1981. — Т. 260. — № 4. — С. 928.

19. Сотскова Т.З., Гутовская В.В. Роль электростатического взаимодействия в процессе флотационной очистки воды // Коллоидн. журн. — 1981. — Т. 43. — № 4. — С. 797.

20. Сотскова Т.З. Исследование потенциалов границы раздела воздух — раствор ионогенного ПАВ // Коллоидн. журн. — 1982. — Т. 44.— № 5. — С. 989.

21. Randles J.E.B. Electrical double layers at the air-water interface. — Disc. Farad. Soc., 1975, V. 24, p. 194.

22. Randles J.E.B. Structure at the free surface of water and aqueous electrolyte solutions // Phys. Chem. Lig., 1977, V. 7, p. 107.

23. Cichos C. Messung elektrokinetischer Potentiale an Luftblasen // Neue Bergbautechnik, 1971, V. 12, p. 941.

24. *Haydon D.A.* Electrical double layers at the air/and hydrocarbon/water interfaces. — In: *Recent Progress in Surface Science / Ed. By Danielli J.F., Pankhurst K.G.A., Riddiford A.C.* New York-London, Acad. Press, 1964, V. 1, p. 111.

25. *Сотскова Т.З., Гуповская В.В., Кульский Л.А.* Электрокинетические потенциалы межфазной поверхности раздела жидкость — газ // *Химия и технология воды.* — 1980. — Т. 2, № 1. — С. 3.

26. *Scheludko V.* Über das Ausfließen der Losungaus Schaum — filmen // *Kolloid Zeitschrift.* 1975, V, 155, № 15, p. 39.

27. *Трапезников А.А.* Некоторые свойства пленок и пены и вопросы их устойчивости // *Пены. Получение и применение: Матер. Всесоюз. науч.-техн. конф. / ВНИИПО.* — М., 1974. — С. 6.

28. *Докукина Е.С., Трапезников А.А.* Вязкость двусторонних пленок и поверхностных слоев в растворах натрийлаурилсульфата с добавками лаурилового спирта // *Коллоидн. журн.* — Т. 33. — № 5. — С. 674.

29. *Докукина Е.С., Трапезников А.А.* Влияние добавок лаурилового спирта на электросопротивление двусторонних пленок // *Коллоидн. журн.* — Т. 40. — № 1. — С. 92.

30. *Трапезников А.А.* Влияние природы и концентрации пенообразователя и стабилизатора на свойства пены // *Коллоидн. журн.* — Т. 45. — № 3. — С. 486.

31. *Gupta L., Wasan D.* Surface shear viscosity and related properties of absorbed surfactant films // *Ing. Chem., Fundam.* 1974, V. 13, № 1, p. 26.

32. *J. Bikerman.* Foams. Springer — Verlag, 1973, 228 p.

33. *Духин С.С., Шилов В.Н.* Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах. — Киев: Наукова думка, 1972. — 207 с.

34. *Кройт Г.Р.* Наука о коллоидах. — М.: Иностран. лит-ра, 1955. — Т. 1. — 538 с.

35. *Кротов В.В.* Теория синергизиса пены и концентрированных эмульсий. // *Коллоидн. журн.* — 1980. — Т. 42. — № 6. — С. 1092.

36. *Феклистов В.И., Канин К.Б.* Кондуктометрическое измерение локальных кратностей пены // *Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. техн. наук.* — 1975. — № 3. — Вып. 1. — С. 89.

37. *Делахей П.* Двойной слой и кинетика электродных процессов. — М.: Мир, 1967. — 260 с.

38. *Челидзе Т.Л., Деревянко А.И., Куриленко О.Д.* Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. — Киев: Наукова думка, 1977. — 231 с.

39. *Углов А.В., Шароварников А.Ф.* Электрокинетический механизм стабилизации пены // *Матер. 7-й Всесоюз. науч.-практ. конф.: Горение и проблемы тушения пожаров / ВНИИПО.* — М., 1981. — С. 36.

8. РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЕНЫ ПРИ ФЛЕГМАТИЗАЦИИ ГОРЮЧИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Введение в газовые смеси водных дисперсий, например пара или распыленной воды, позволяет заметно снизить горючесть системы [1–3]. Эффективность действия водных дисперсий определяется временем контакта с газами.

Одно из решений проблемы снижения пожарной опасности горючих газовых смесей при их аварийном сбросе или утилизации, например в факеле пламени, предусматривает флегматизацию газов водной пеной, в результате чего исключается «обратная отдача» пламени от факела к источнику газовой смеси. Благодаря высокой устойчивости пены удается в течение длительного периода времени предотвращать загорание газозвушной смеси.

Это направление впервые систематически рассмотрено в работах, проведенных под руководством автора [4–6]. Благодаря высокой устойчивости пены удается в течение длительного периода времени обеспечивать пожаровзрывобезопасность газозвушной смеси.

Создание пенообразователей для целей флегматизации горючих газовых смесей предусматривает обеспечение комплекса физико-химических свойств, в том числе:

- возможность образования пены на сетках с использованием сухих газовых смесей;
- обеспечение устойчивой пенной структуры во времени и свойства течь без разрушения;
- обеспечение эффекта флегматизации горючего газа или газовой смеси.

Для реализации этой проблемы необходимо рассмотреть научные принципы регулирования пены с горючими газовыми смесями и механизм флегматизации пеной.

Вопросы устойчивости пены, особенно в плане их обезвоживания, систематически рассматриваются в работах российских исследователей: П.М. Круглякова [7–13], В.В. Кротова [8, 9], К.Б. Канна [14–16], А.В. Перцова, Е.Д. Шукина, Б.В. Чистякова [17], В.Н. Чернина [17, 18] А.А. Абрамзон [19].

Реальность использования способа флегматизации горючих газовых смесей пеной зависит, в первую очередь, от разработки оптимального пенообразующего состава целевого назначения.

В опытах с образованием пены на сетках на основе изучения контактных явлений в модельных пленках (см. разд. 2.6) было показано, что в меньшей степени образование пены зависит от влажности воздуха, если в состав пенообразователя наряду с алкилсульфатами входят жирные спирты, которые обеспечивают мгновенное влияние пленок при их контакте в процессе пенообразования на сетках.

Естественно, что ориентация на индивидуальные ПАВ в качестве пенообразователя нереальна для практических целей, поэтому отработку процесса флегматизации и последующие исследования проводили на композиции, содержащей вторичные алкилсульфаты натрия и высшие жирные спирты.

В работах А.А. Трапезникова с соавторами [20–23] было показано, что эта композиция обладает рядом особых свойств, в том числе повышенной поверхностной вязкостью модельных пенных пленок.

Составы с добавками ВЖС позволяют получать особенно устойчивые пены, способные выдержать повышенный перепад давления и обладающие высокой устойчивостью к синерезису [24, 25].

8.1. Научные принципы флегматизации горючих газовых смесей пеной

Флегматизацию горючих газов проводили с помощью пеногенератора с сетками либо методом диспергирования газа через пористую перегородку, в качестве которой применяли тканую металлическую сетку.

Результаты испытаний горючести смесей воздуха с пропаном, изобутаном, этиленом и оксидом этилена представлены на рис. 8.1–8.4.

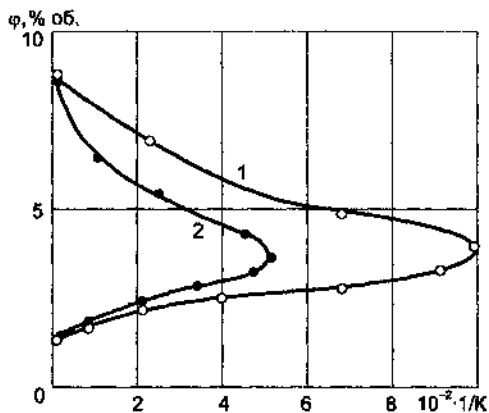


Рис. 8.1. Изменение области воспламенения изобутановоздушной смеси в зависимости от величины, обратной кратности: 1 — ПО-ЗА (1,5 % масс.); 2 — ПО-ЗА (1,5 % масс.) + ВЖС (0,8 % масс.)

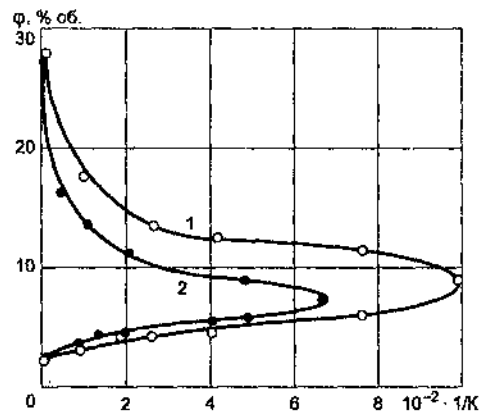
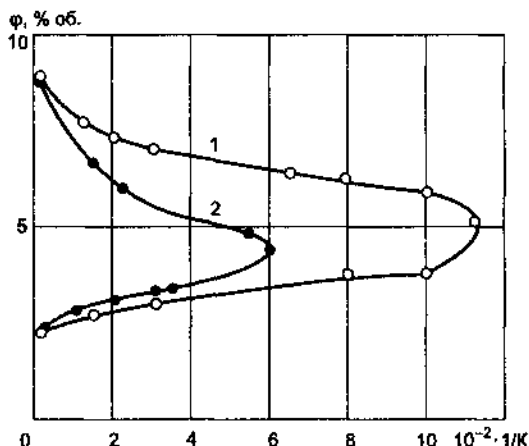


Рис. 8.2. Изменение области воспламенения этиленовоздушной смеси в зависимости от величины, обратной кратности пены: 1 — ПО-ЗА (1,5 % масс.); 2 — ПО-ЗА (1,5 % масс.) + ВЖС (0,08 % масс.)

Рис. 8.3. Изменение области воспламенения пропановоздушной смеси в зависимости от величины, обратной кратности пены: 1 — ПО-ЗА (1,5 % масс.); 2 — ПО-ЗА (1,5 % масс.) + ВЖС (0,08 % масс.)



По оси абсцисс отложена величина, обратная кратности пены, которая численно равна объемной доле воды, равномерно распределенной по всему объему газовой смеси в виде тончайших пенных пленок. По мере увеличения объемной доли флегматизатора — воды область воспламенения сужается. Обе ветви кривой флегматизации смыкаются в точке флегматизации. Наиболее эффективным оказалось действие пены с добавками стабилизатора — ВЖС. Концентрация воды, соответствующая полной флегматизации, при использовании пены со стабилизатором почти в 2 раза меньше, чем для пен только из ПО-ЗА. Для этиленовоздушной смеси отмечено резкое воздействие пены на верхний концентрационный предел воспламенения (ВКПВ). Так, при содержании пены 0,01 % (по воде) ВКПВ снизился с 28 до 18 %, а нижний (НКПВ) поднялся с 3,2 до 4,0 % об.

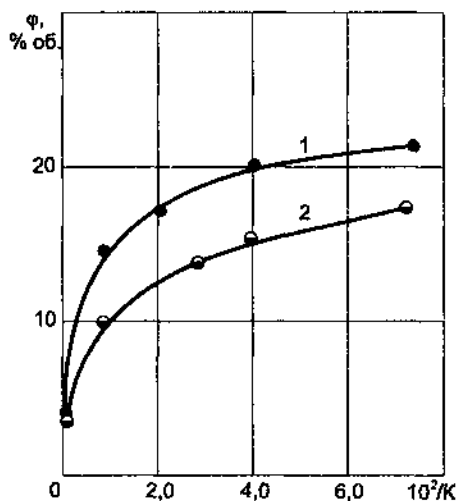


Рис. 8.4. Изменение НКПВ смеси оксида этилена с воздухом в зависимости от величины, обратной кратности пены из пенообразующего состава: 1 — ПО-ЗА (1,5 % масс.); 2 — ПО-ЗА (1,5 %) и ВЖС (0,1 % масс.)

Прекращение движения фронта пламени в пене можно представить следующим механизмом. За счет теплового воздействия факела пламени молекулы пенообразователя, стабилизирующие пленки пены, потеряют поверхностную активность в нагретой воде, в результате чего наружный слой пузырьков разрушится, а освободившаяся жидкость втянется в смежный слой пены за счет действия капиллярного давления пенных каналов.

Постепенно кратность пены по ее наружной кромке снизится до величины, при которой достигается полная флегматизация горючей смеси, как это следует из экспериментальных измерений, представленных на рис. 8.1–8.3. С этого момента продвижение фронта пламени должно прекратиться.

Если величину кратности пены, при которой наступает полная флегматизация, обозначить K_f , то на основе рассмотрения материального баланса жидкости в соответствии с предлагаемым механизмом можно оценить толщину слоя пены, на которую продвинется фронт пламени, имитируя явление обратной отдачи пламени от факела к источнику газовой смеси.

Жидкость от разрушенного факелом слоя пенных пузырьков концентрируется в слое пены толщиной λ . На основе материального баланса жидкости в пене можно записать соотношение

$$\frac{S\lambda\rho}{K_f} = \frac{S\lambda\rho}{K_n} + \frac{Sl\rho}{K_n}, \quad (8.1)$$

где S — площадь поверхности сечения;

K_n , K_f — начальная и флегматизирующая кратность пены в слое λ ;

l — толщина разрушенного слоя пены;

ρ — плотность раствора пенообразователя.

Из формулы (8.1) получим выражение для l :

$$l = \lambda \left(1 - \frac{K_f}{K_n} \right). \quad (8.2)$$

Протяженность участка «обратной подачи» пламени определяется соотношением начальной и «флегматизирующей» кратности пены. Величина параметра λ зависит от капиллярного давления и размера пенных каналов, соотношения жидкости в каналах и пленках пены.

Для обеспечения минимального значения λ состав пенообразователя должен быть подобран так, чтобы пенные каналы с замедлением реагировали на перепад давления, который возникает при разрушении пенных пузырьков. В работах [24, 25] было показано, что к таким композициям относятся составы с добавками жирных спиртов. Этот аспект будет рассмотрен ниже, на примере пены с различными газами-наполнителями.

Равномерное распределение в горючей газовой смеси водного раствора в виде тончайших пленок может иметь, по меньшей мере, три типа воздействия на горючесть смеси. Во-первых, за счет испарения воды из пленок в смеси создается определенная концентрация водяных паров; во-вторых, длительный контакт газов с водными пленками ведет к избирательной адсорбции горючих компонентов, к изменению исходного соотношения и абсолютного содержания газов; в-третьих, наличие замкнутых ячеек пре-

пятствует либо затрудняет диффузионный перенос тепла и лучистой энергии при зажигании и горении смеси.

Перечисленные факторы в равной мере относятся к пенам, полученным из растворов ПО-3А и ПО-3А с добавками ВЖС, тем не менее эффективность пены из композиции с ВЖС вдвое превышает действие пены из ПО-3А. Более того, предварительное рассмотрение флегматизации пены с вышеперечисленных позиций предсказывает большую эффективность пены без добавок, так как введение ВЖС в раствор в 2–3 раза замедляет скорость испарения воды с поверхности пленок пены [26–28]. Поэтому ожидалось, что в пене с добавками ВЖС горючая смесь менее разбавлена парами воды, а поэтому должна обладать большей горючестью.

Введение в пенообразующий раствор небольших количеств ВЖС ведет к резкому возрастанию поверхностной вязкости и прочности пенных пленок [20–23], поэтому было сделано предположение, что повышенная флегматизирующая способность этой пены связана с пониженной диффузионной проницаемостью пленок и устойчивостью к воздействию тепла.

8.2. Влияние природы газа-наполнителя на структурную устойчивость пены

В научной литературе 70-х годов особое внимание уделено исследованию процесса обезвоживания — синерезиса пены [7–16]. Разработана методология изучения пен и получены общие соотношения синерезиса пены и частные случаи решения этих уравнений [9, 11, 14]. Изучение закономерности изменения структуры пен приобрело актуальность в связи с использованием в качестве наполнителя пен газов различной природы [29–31].

Экспериментальные исследования структурной устойчивости пены с различными газами-наполнителями, которую характеризовали параметром $(dr/dt)_{t \rightarrow 0}$, позволили выявить избирательное воздействие добавок ВЖС на проницаемость различных газов, при этом начальный участок зависимости среднего размера пенных пузырьков от времени хорошо аппроксимировался прямой линией (рис. 8.5 и 8.6):

$$r = r_0 + \frac{dr}{dt} \cdot t. \quad (8.3)$$

Соотношение типа (8.3) может быть получено преобразованием формулы, предложенной Кругляковым и Таубе [7] для изменения суммарной площади поверхности пены во времени:

$$\frac{S_0 - S_t}{S_t} = Rt, \quad (8.4)$$

где S_0, S_t — удельная площадь поверхности единичного объема пены соответственно в начале опыта и к моменту времени t ;

R — константа.

Поскольку удельная площадь поверхности пены равна $\approx r^{-1}$, формула (8.3) может быть преобразована к виду

$$r = r_0 + \alpha_d t, \quad (8.5)$$

где $\alpha_d = R r_0$.

Известно, что константа диффузионного уравнения типа (8.5) определяется величиной коэффициента диффузии D и растворимостью молекул газа в жидкости L_o , а также поверхностным натяжением σ [18]:

$$\alpha_d \cong \frac{L_o D \sigma}{\delta}, \quad (8.6)$$

где δ — толщина пленки жидкости.

В табл. 8.1 приведены данные по растворимости и коэффициенты диффузии газов [32, 33], а также параметр α_d . Качественно результаты измерений согласуются с формулой (8.6), но при введении в композицию добавок ВЖС происходит избирательное снижение диффузионной константы для пены с водородом, пропаном и изобутаном более чем в 4 раза.

На примере водородной пены изучено влияние концентрации ВЖС на ее структурную и объемную устойчивость (рис. 8.6 и 8.7).

Скорость распада пены γ_h характеризовали изменением высоты пенного столба h , т. е.

$$\gamma_h = (dh/dt)_{t \rightarrow \infty}.$$

Повышение структурной устойчивости $\Delta\gamma_r$, вызванное введением в раствор ВЖС, определяли по разнице величин γ_r для растворов ПО-ЗА без добавки и с добавкой.

Рассчитаны также величины, иллюстрирующие эффективность влияния ВЖС в отношении стабилизации столба пены $\beta_h = \Delta\gamma_h/m$ и по влиянию на структурную устойчивость $\beta_r = \Delta\alpha_r/m$ (табл. 8.2).

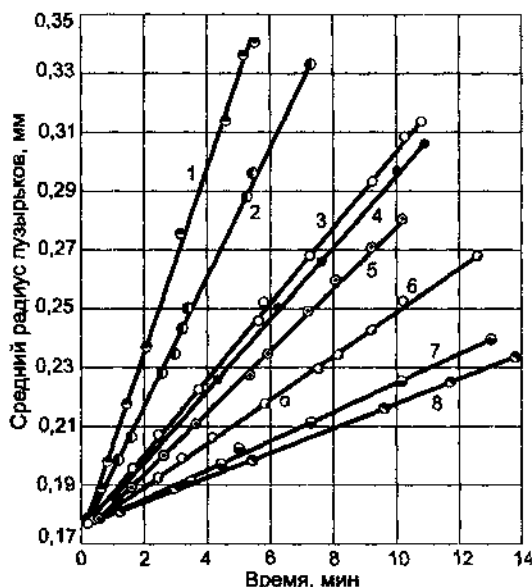


Рис. 8.5. Зависимость среднего радиуса пузырьков пен от времени из растворов ПО-ЗА (1, 2, 4, 5) и ПО-ЗА с добавкой ВЖС (3, 6, 7, 8), наполненных газами: 1, 6 — водородом; 2, 3 — кислородом; 4, 7 — воздухом; 5, 8 — азотом

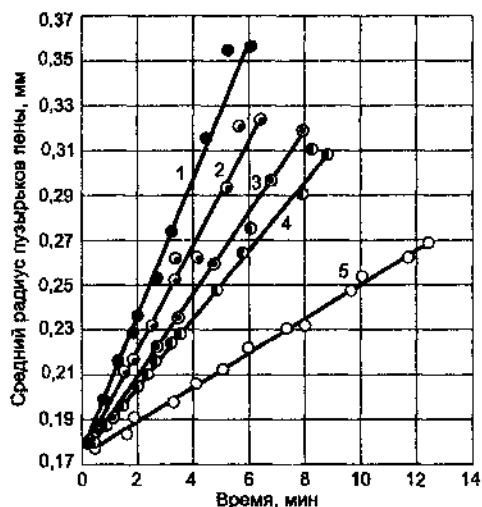


Рис. 8.6. Зависимость среднего радиуса пузырьков пены от времени для водородной пены, полученной из растворов ПО-3А с добавками ВЖС (ммоль/дм³): 1 — 0,0; 2 — 1,4; 3 — 2,1; 4 — 2,8; 5 — 4,2

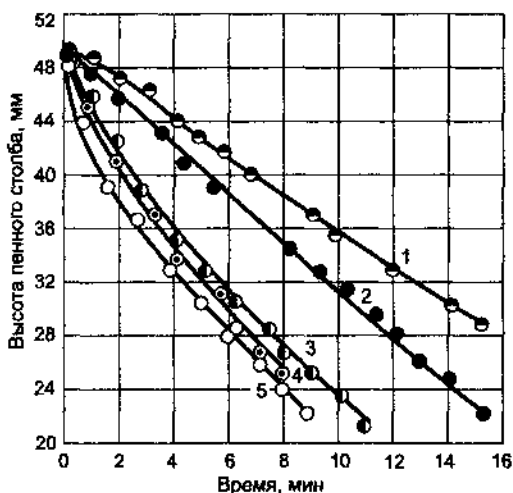


Рис. 8.7. Зависимость столба водородной пены от времени из растворов ПО-3А без добавок (1) и с добавками ВЖС (ммоль/дм³): 2 — 1,4; 3 — 2,1; 4 — 2,8; 5 — 4,2

Таблица 8.1

Параметры структурной устойчивости пены и свойства газов

Название газа	Растворимость L_g , мл/л	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^5$, см²/с	Скорость структурных изменений пены, мм/мин	
			без добавок	с добавками
Водород	18,3	5,13	3,14	0,77
Кислород	31,0	2,41	2,37	1,18
Азот	11,0	1,64	1,09	0,47
Воздух	19,0	1,89	1,21	0,51
Метан	33,1	2,15	1,15	0,85
Пропан	65,0	1,10	0,73	0,15
Изобутан	131,0	0,96	0,67	0,14
Этилен	122,0	1,35	6,22	1,67
Пропилен	466,0	1,15	7,88	4,14

Оказалось, что абсолютные значения β_d и β_r практически одинаковы, т. е. механизм, приводящий к повышению структурной и объемной устойчивости, одинаков — диффузионный.

Добавление к ПО-3А ВЖС в количестве 4,2 ммоль/л повышает структурную устойчивость пены с водородом в 4 раза. На основе исследования

влияния температуры на структурную устойчивость пены рассчитали эффективное значение энергии активации процесса [27], которое оказалось равным для пены с водородом 5,5 кДж/моль, с кислородом и азотом — около 11 кДж/моль. Низкие значения энергии активации указывают на диффузионный контроль процесса деструкции этой пены.

Таблица 8.2

Влияние добавок ВЖС на структурную устойчивость водородной пены

Концентрация			Скорость структурных изменений пены, мин		Структурирующее действие добавки ВЖС, мм/(мин · моль)	
ПО-ЗА, % об.	ВЖС*		α_d	γ	β_r	β_h
	% масс.	ммоль/л				
1,5	0	0	3,10	3,00	—	—
1,5	0,030	1,4	2,50	2,30	0,43	0,50
1,5	0,045	2,1	2,00	2,00	0,52	0,48
1,5	0,060	2,8	1,50	1,30	0,57	0,60
1,5	0,090	4,2	0,77	0,54	0,55	0,58

* Молекулярная масса принята равной 214.

Движение пены в вертикальном трубопроводе приводит к постепенному нарастанию капиллярного давления в пенных каналах и к ускорению процесса обезвоживания пены. Распределение кратности по высоте столба пены неоднократно обсуждалось в литературе [17, 34, 35]. С этим вопросом тесно связано изменение величины капиллярного давления P_c пенных каналов по мере подъема пены.

Экспериментальное изучение зависимости $P_c - t$ проведено в совместных работах болгарских и российских исследователей [10, 11, 36, 37]. В работе [11] было показано, что нарастание P_c во времени может быть описано аналитически, но количественного совпадения теории с экспериментом добиться не удалось, что связано, по мнению исследователей [8, 38], с наличием неконтролируемого течения поверхности.

Особую сложность в объяснении вызывает экспериментальный факт, заключающийся в том, что пены близкой структуры, но полученные на базе растворов ионных и неионных ПАВ, сильно различаются по кинетике нарастания капиллярного давления в пенных каналах. На наш взгляд, влияние природы ПАВ на кинетику изменения P_c можно выявить через величину электрокинетического потенциала границы «раствор — воздух». Неионные ПАВ, обладающие небольшим ζ -потенциалом, не способны вызывать электроосмотический противоток в утончающихся каналах и пенных пленках, поэтому нарастание P_c при использовании неионных ПАВ происходит более высоким темпом, чем в пене ионогенных стабилизаторов.

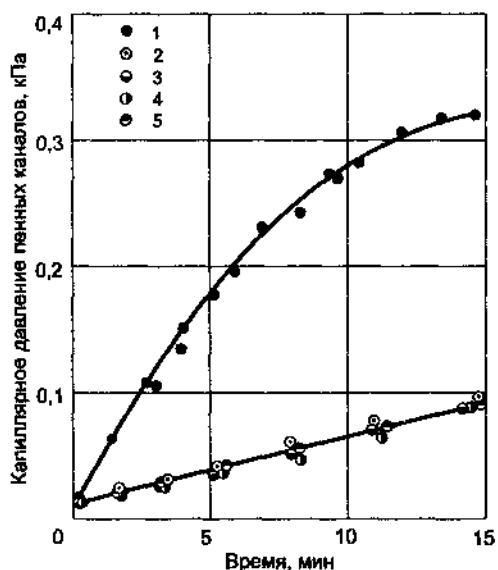


Рис. 8.8. Зависимость капиллярного давления в каналах Плато-Гиббса от времени в пене из ПО-ЗА (1) и ПО-ЗА с добавками ВЖС в количестве (% масс.): 2 — 0,01; 3 — 0,02; 4 — 0,04; 5 — 0,06

Электрокинетические измерения показали, что в системе ПО-ЗА и ВЖС ζ -потенциал составляет порядка 200 мВ, а увеличение доли ВЖС ведет к существенному повышению максимального электроосмотического давления. Это создает дополнительную уверенность в том, что пены на основе композиции с ВЖС будут менее чувствительными к внешнему давлению.

Результаты экспериментальных измерений величины P_0 на верхнем срезе столба пены с воздухом высотой 150 мм представлены на рис. 8.8. Уже небольшое количество добавки ВЖС (0,01 % масс.) привело к резкому снижению темпа роста в пенных каналах. Величина

$$(dP_0/dt)_{t \rightarrow 0}$$

снизилась с 0,68 до 0,1 Па/с, т. е. почти в 7 раз.

8.3. Динамическая компонента капиллярного давления в каналах движущейся пены

В процессе измерений капиллярного давления в пенных каналах при движении пены по фильтру измерительного капилляра было отмечено, что результаты, полученные при контакте с покоящейся и движущейся пеной, заметно различаются между собой. Для иллюстрации на рис. 8.9 показана зависимость экспериментально измеренного значения P_0 от скорости движения пены относительно датчика.

При движении пены в ее каналах развиваются более высокие значения капиллярного давления, чем в состоянии покоя. «Динамическая» компонента капиллярного давления исчезает при остановке пенного потока. Поскольку измерительный датчик был вынесен из пенопровода (рис. 8.10), наблюдаемый эффект не связан с трением пены о стенки; здесь пена свободно свисает из желоба.

Динамический эффект, возможно, связан с деформацией пенных пленок и каналов в граничном с фильтром слое пузырьков. Растяжение кана-

лов должно увеличить их кривизну, а следовательно, повысится измеряемое капиллярное давление.

В связи с отмеченным выше для расчетов структурных параметров пены использовали значения P_{σ} , измеренные при кратковременных остановках пены. Для этого шибером перекрывали русло пенопровода, а потом пену, чтобы не нарушать процесс пеногенерации, направляли в утилизатор с агрессивной жидкостью (обычно с раствором этанола).

Капиллярное давление в каналах покоящейся пены практически не изменялось во времени, если высота слоя пены под фильтром не превышала 20 мм. При большей толщине слоя пены наблюдалось постепенное увеличение капиллярного давления со временем.

Эти измерения показывают, что наблюдаемый «динамический эффект» не связан с изменениями в пене, а обусловлен деформацией пограничного

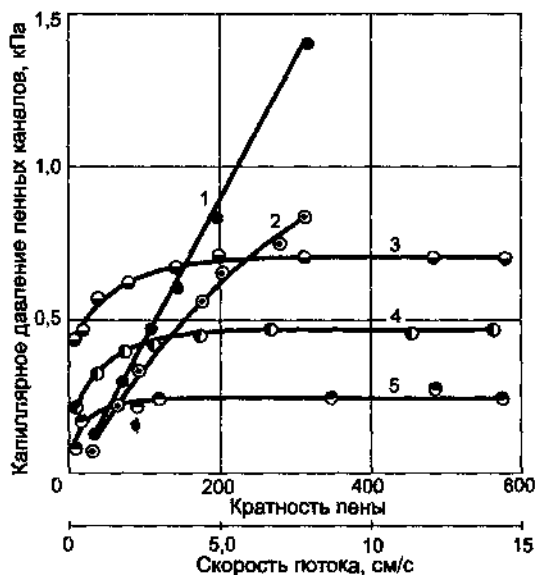


Рис. 8.9. Зависимость эффективного значения капиллярного давления в пенных каналах от скорости движения пены (1, 2) и ее кратности (3 - 5): 1 — 0; 2 — 8,5 см/с; 3 — $K = 150$; 4 — $K = 100$; 5 — $K = 50$

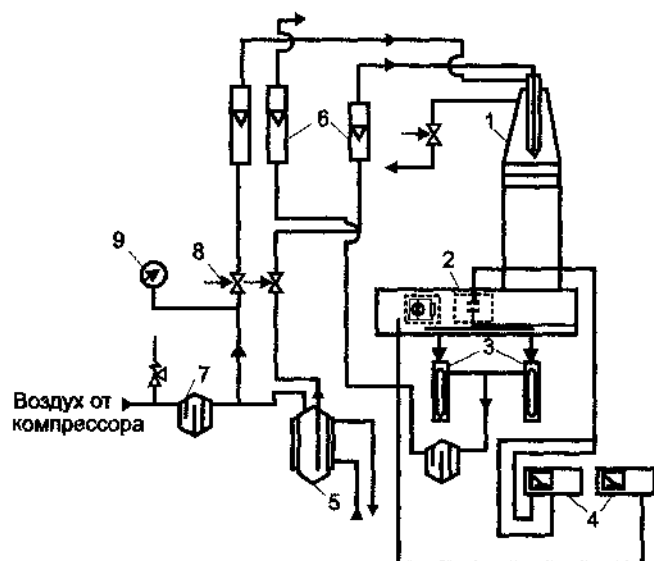


Рис. 8.10. Установка для количественного изучения процесса пенообразования на сетках: 1 — пеногенератор; 2 — пенопровод с измерительными датчиками; 3 — утилизаторы пены; 4 — измерители кратности и оптической плотности пены; 5 — термостатируемая емкость с раствором; 6 — расходомеры; 7 — воздухоочистители; 8 — вентили-регуляторы; 9 — манометр

слоя пузырьков, контактирующих с пористым фильтром. Взаимосвязь капиллярного давления в пенном канале с равновесным можно выявить следующим образом.

Если растяжение пленок происходит за счет жидкости, сосредоточенной в каналах, то толщина пленок может оставаться неизменной. Периметр пенного канала $l = 2\pi r$, где r — радиус пенного пузырька. Удлинение пленки связано с уменьшением объема канала на величину dV с деформацией пленки $\Delta\varepsilon = \Delta r/r$, и, соответственно, радиус канала R уменьшится на dR :

$$dV = 2\pi r \cdot r d\varepsilon \delta = 2\pi r R d. \quad (8.7)$$

Интегрируя уравнение (8.7), получим выражение для деформации

$$\varepsilon = \left[\frac{1}{r\delta} \right] (R_1^2 - R_2^2). \quad (8.8)$$

Заменив радиус кривизны через соответствующие значения P_σ и P_{od} , получим формулу для оценки динамической компоненты капиллярного давления в пене:

$$P_{od} = P_\sigma \left(\frac{\sigma^2}{\sigma^2 - \varepsilon r \delta P_\sigma^2} \right). \quad (8.9)$$

В соответствии с формулой (8.8) динамическая компонента капиллярного давления должна быть выше в пене с тонкими пленками и большими размерами пузырьков. Для пены с параметрами $r = 1 \cdot 10^{-3}$ м, $\delta = 2 \cdot 10^{-6}$ м, $P_\sigma = 1$ кПа и $\varepsilon = 0,2$ величина $P_{od} = 1,3$ кПа, т. е. динамическое капиллярное давление превысило равновесное на 30 %.

Заметное возрастание эффективного значения P_σ при движении пены может существенно повысить кратность пены в пограничном слое. В частном случае кратность пропорциональна квадрату P_σ :

$$K = 4,8 \frac{a^2}{\sigma} P_\sigma^2, \quad (8.10)$$

т. е. даже небольшие изменения капиллярного давления в пенных каналах могут заметно повлиять на кратность пены.

В свою очередь, кратность пены определяет ее электропроводность, и если электросопротивление пены измеряется с помощью электродов, имеющих шероховатую поверхность, а тем более с помощью платиновых электродов, покрытых пористой платиновой губкой, то в этих случаях измеренное значение электросопротивления пены в потоке будет завышено из-за поверхностных динамических эффектов.

8.4. Комплексный анализ структурных элементов, капиллярного давления и электропроводности пены

Расшифровка структуры покоящейся пены (или полученной методом диспергирования газа через пористый фильтр) осложнена тем, что провести прямые измерения кратности пены весовым методом здесь невозможно. В этом случае обычно используют метод измерения электропроводности, по которому рассчитывают величину кратности. Но, поскольку электропроводность пены зависит и от структуры ее элементов, принять произвольно числовое значение коэффициента для пересчета электропроводности в кратность представляется неоправданным. Как будет показано ниже, при комплексном измерении физических параметров пены: электропроводности, капиллярного давления в каналах Плато-Гиббса, дисперсности и поверхностного натяжения раствора — можно определить кратность и соотношение объемов жидкости в пленках и каналах пены, не вводя дополнительных предположений о величине этого параметра. В соответствии с выводами работ [39—41] электропроводность пены можно выразить через вклад, который вносят объемы пленок V_p и каналов V_k пены в общую электропроводность системы:

$$\chi_f = \frac{\chi_v}{K} \frac{2\gamma_f + 1}{3(\gamma_f + 1)} = \frac{\chi_v}{KB_f}, \quad (8.11)$$

где χ_f, χ_v — удельные электропроводности соответственно пены и раствора; γ_f — показатель «пленочности» пены; $\gamma_f = V_p/V_k$.

$$B = \frac{3(\gamma_f + 1)}{2\gamma_f + 1} = \frac{\chi_v}{\chi_f K} = \frac{\varphi}{K}, \quad (8.12)$$

где $\varphi = \chi_v/\chi_f$.

Решая (8.12) относительно $\gamma_f + 1$, получим

$$\gamma_f + 1 = \frac{B_f}{2B_f - 3}. \quad (8.13)$$

Величину $\gamma_f + 1$ можно выразить через структурные параметры пены. Для этого воспользуемся формулой, предложенной П.М. Кругляковым [42]:

$$K - 1 = \frac{7,66a^2}{10,5a\delta + 1,6R^2}, \quad (8.14)$$

где K — кратность пены;

a — длина ребра пентагонального додекаэдра, которым моделируется геометрия пузырька внутри пены; $a = \sqrt[3]{2} \cdot r$;

r — средний радиус пенных пузырьков;

δ — толщина пенных пленок;

R — радиус кривизны каналов Плато-Гиббса.

При $K > 1$

$$K = \frac{4,8a^2}{R^2(\gamma_f + 1)} \quad (8.15)$$

или

$$\gamma_f + 1 = \frac{4,8a^2}{KR^2}. \quad (8.16)$$

Приравняв правые части формул (8.13) и (8.16), после преобразования получим:

$$K = \frac{2 \cdot 4,8a^2\varphi}{\varphi R^2 + 3 \cdot 4,8a^2} = \frac{2}{3 + (\varphi R^2/4,8a^2)} = \frac{\varphi}{Y}, \quad (8.17)$$

где

$$Y = \frac{3}{2} + \varphi \frac{R^2}{2 \cdot 4,8a^2}.$$

Минимальное значение Y равно 1,5, а максимальное реализуется в пене, основная часть жидкости которой сосредоточена в каналах. В этом случае

$$\frac{R^2}{4,8a^2} = \frac{1}{K} = \frac{3}{\varphi}. \quad (8.18)$$

Следовательно, $1,5 \leq Y \leq 3,0$.

Формула (8.12) может быть преобразована к виду

$$K = \varphi \frac{2\varphi_f + 1}{3(\gamma_f + 1)}. \quad (8.19)$$

Приравняв правые части формул (8.15) и (8.19), в которых кратность пены выражена через структурные элементы пены и электропроводность, получим расчетную формулу для определения показателя γ_f :

$$\gamma_f = 7,2 \frac{a^2 \chi_f}{R^2 \chi_v} - 0,5. \quad (8.20)$$

Радиус каналов Плато-Гиббса рассчитывали на основе измерений капиллярного давления по соотношению

$$R = \frac{a\sigma}{P_0 a + 1,8\sigma} \quad (8.21)$$

Далее по формуле (8.20) находим γ_f , а затем δ по соотношению

$$\delta = 0,21R^2\gamma_f/r. \quad (8.22)$$

Результаты экспериментальных измерений, а также структурные параметры пены, образованной с помощью микропеногенератора, показаны на рис. 8.11 и 8.12. По мере увеличения кратности пены возрастает капиллярное давление в пенных каналах, толщина пенных пленок уменьшается с 2,8 мкм при $K = 40$ до 0,8 мкм при $K = 300$. Уменьшается также радиус кривизны каналов Плато-Гиббса. Вопреки ожиданию «пленочность» пены заметно выше в пене с высокой кратностью.

Только в пене кратностью ниже 40 величина $\gamma_f \sim 1$, но увеличение кратности пены до 250 привело к возрастанию в пене доли жидкости, содержащейся в пленках. Так, при $K = 250$ $\gamma_f = 7$, т. е. в пленках пены, стабилизированной ЛСН, содержится жидкой фазы больше, чем в каналах. В процессе обезвоживания величина γ_f постепенно снижается из-за перераспределения жидкости между пленками и каналами. Так, после 60 с синерезиса в пене с начальной кратностью 100 и $\gamma_f = 2,1$ происходит снижение величины параметра γ_f до 0,3...0,5.

Следовательно, в процессе обезвоживания покоящейся пены жидкость преимущественно концентрируется в каналах Плато-Гиббса, но в момент получения пены на сетках жидкость в основном сосредоточена в пленках. Такая структура пены может характеризоваться как «пленочная», и в этом

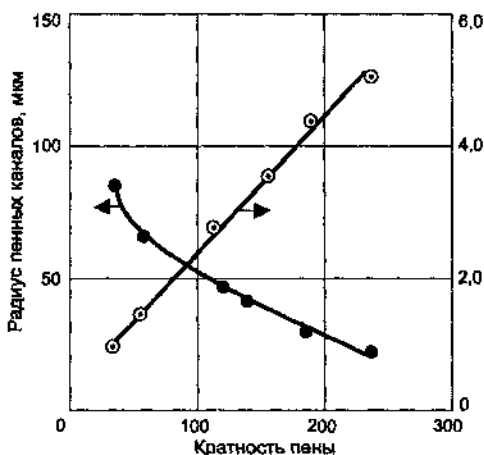


Рис. 8.11. Зависимость радиуса кривизны каналов Плато-Гиббса и показателя «пленочности» пены от ее кратности

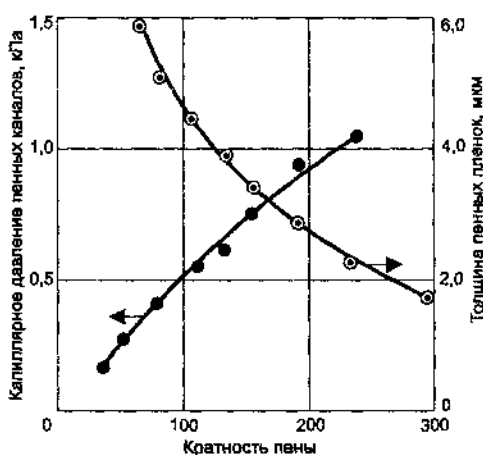


Рис. 8.12. Зависимость капиллярного давления и толщины пенных пленок от кратности пены

случае не следует ожидать заметного различия между размерами пленок и каналов.

Исследование синерезиса пены в тонком слое высотой 20 мм проведено при контролируемом внешнем перепаде давления, который создавали под лористым фильтром. Одновременно измеряли величину P_{σ} и объем жидкости, выделившейся из пены. Скорость синерезиса оказалась постоянной почти до полного осушения пены.

Разработанный метод расчета структурных параметров пены на базе комплексных измерений позволил определиться с объектом исследования, который характеризовали набором четырех параметров, три из которых независимые переменные.

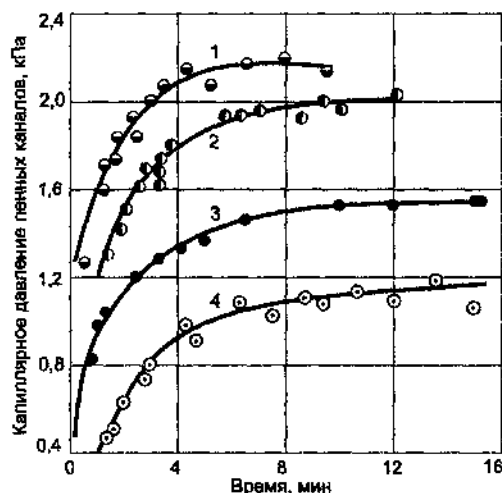
Результаты измерений синерезиса пены с воздухом представлены в табл. 8.3.

Таблица 8.3

Параметры синерезиса пены с исходной краткостью $K = 15$

Состав пенообразователя	Скорость синерезиса пены $V_s \cdot 10^3$, кг/(м ² · с), при перепаде давления, МПа			
	0,005	0,0075	0,01	0,015
ПО-3А (0,75 % масс.)	9,5	12	15	18
ПО-3А (0,75 % масс.) + ВЖС ₁₂₋₁₈ (0,06 % масс.)	—	1,1	2,0	2,6

В пене с водородом и пропаном (рис. 8.13) характер изменения несколько отличается от воздушной пены быстрым возрастанием P_{σ} в начальный период времени. Одновременно с синерезисом происходит укрупнение пузырьков пены. Спустя 2 ...3 мин процесс стабилизируется, и дальнейший рост P_{σ}



происходит невысоким темпом. На втором участке скорость измерения снижается почти на порядок.

Результаты эксперимента с воздушной пеной удовлетворительно описываются соотношением

$$t = \frac{C}{2\sigma} \left[P_{\sigma}^2 - P_{\sigma}^{(0)2} \right]. \quad (8.23)$$

Рис. 8.13. Зависимость капиллярного давления каналов Плато-Гиббса пены с водородом (2, 4) и пропаном (1, 3) из растворов ПО-3А (1, 2) и ПО-3А с жирным спиртом (3, 4)

В координатах $t - \left[P_{\sigma}^2 - P_{\sigma}^{(0)^2} \right]$ получается прямая для времен, начиная с 5 минут наблюдения. Пены с водородом и пропаном в эту зависимость не укладываются.

8.5. Прочность, вязкость и модуль упругости пены при одноосной деформации

Величина капиллярного давления пенных каналов определяет силу сцепления между отдельными пузырьками. Если пену нанести тонким слоем на поверхность водного раствора, то капиллярное давление в каналах пены резко снизится и пузырьки быстро отделятся друг от друга, меняя поллиэдрическую форму на сферическую.

Сталкивание пузырьков в пене происходит под действием избыточного давления газа в пузырьках, а их сжатие друг к другу обусловлено капиллярным давлением пенных каналов. Для толстых пенных пленок можно не учитывать действие сил молекулярного притяжения адсорбционных слоев и расклинивающего давления пленок. В связи с этим можно ожидать, что прочность пены при одноосном растяжении и сдвиге должна определяться величиной капиллярного давления каналов Плато-Гиббса.

Пена является упругопластическим телом, поэтому для ее описания можно использовать закон сдвиговой прочности [36, 37]:

$$\tau = \mu (P_N + P_M), \quad (8.24)$$

где τ — напряжение сдвига в пене;

μ — коэффициент внутреннего трения;

P_N — сила нормального давления;

P_M — равнодействующая сил молекулярного притяжения.

Величину P_M при рассмотрении пены с пленками толщиной более 1 мкм можно не учитывать.

Сила нормального давления на пузырьки пены в отсутствие внешнего перепада давления определяется разностью капиллярного давления воздуха в пузырьках P_K и жидкости в каналах Плато-Гиббса P_{σ} . Величина P_K рассчитана Б.В. Дерягиным [43]: $P_K = 2/3 (S_0 \sigma)$, где $S_0 = 1,8/a$, а $P_{\sigma} = \sigma/R$, получим

$$P_N = \sigma (1/R - 1,8).$$

Величина коэффициента трения колеблется от 0,01 до 0,03 [39]. Для анализа результатов измерений в данной работе принято $\mu = 0,02$. Сопоставление эксперимента с расчетом проводили для условий деформации пены в равновесных условиях.

Увеличение кратности и дисперсности ведет к однозначному росту прочности пены. При одноосном растяжении цилиндрического образца в нем возникают касательные напряжения, причем максимальное значение касательного напряжения, которое соответствует предельному напряжению сдвига напряжений, реализуется в плоскости, находящейся под углом 45° к направлению растяжения.

Величина сдвигового напряжения составляет половину числового значения напряжения в осевом направлении, а предельное напряжение сдвига равно половине прочности пены при одноосном растяжении [44], поэтому результаты измерений, представленные на рис. 8.14, в равной мере относятся и к предельному напряжению сдвига с учетом соотношения между обеими величинами, т. е.

$$\tau = P_c / 2,$$

где P_c — прочность пены при одноосной деформации.

В условиях деформаций, близких к равновесным, величину предельного напряжения сдвига рассчитывали по формулам:

$$\tau_f = \mu \left(P_\sigma - \frac{1,8\sigma}{r} \right); \quad (8.25)$$

$$\tau_f = \frac{\mu\sigma}{a} (0,46K^{1/2} - 1,8), \quad (8.26)$$

где P_σ измеряли в пене.

Формула (8.25) получена для «каналовых» пен в предположении, что основная масса жидкости заключена в каналах Плато-Гиббса.

Результаты экспериментальных измерений зависимости веса оторванной части пенного столба от его площади сечения показали наличие линейного соотношения между этими параметрами, что позволило определить прочность пены при одноосном растяжении. Методика экспериментирования позволяла произвольно менять темп нарастания нагрузки за счет изменения скорости движения пенного столба.

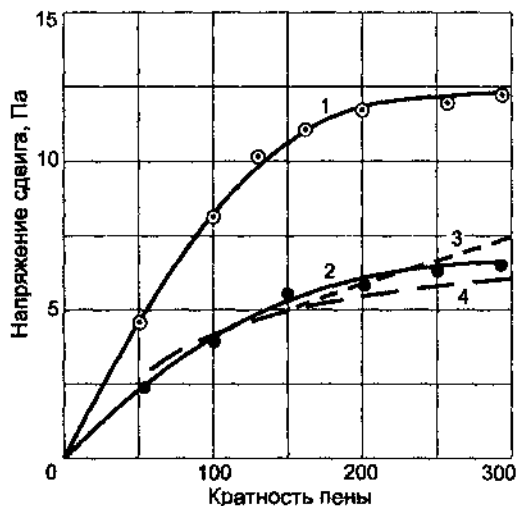


Рис. 8.14. Зависимость прочности (1, 3) и предельного напряжения сдвига (2, 4) от кратности пены; пунктир — расчет

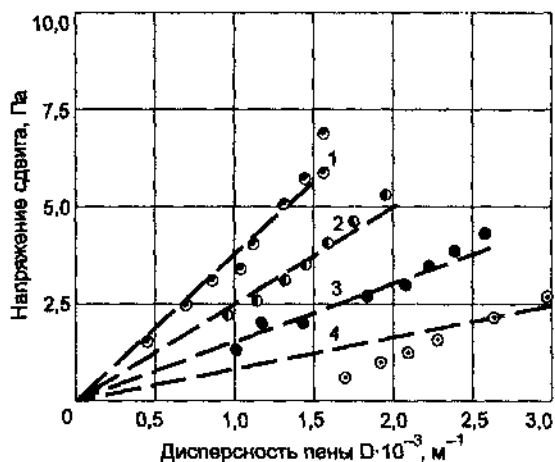


Рис. 8.15. Зависимость предельного напряжения сдвига от дисперсности пены кратностью: 1 — 400; 2 — 200; 3 — 100; 4 — 50; пунктир — расчет по формуле (8.26)

Величина прочности пены, измеренная в диапазоне нагрузок до $0,2 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, оставалась постоянной. В диапазоне скоростей от $0,2$ до $0,6 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ наблюдается увеличение прочности на $20 \dots 35 \%$. Дальнейшее увеличение U на P_c не влияет. Причины зависимости P_c от U связаны с возникновением динамической компоненты капиллярного давления в пенных каналах, а максимальное значение можно определить по формуле (8.9).

Результаты расчета величин P_c и τ_f находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом (рис. 8.15). Величина предельного напряжения сдвига растет с увеличением дисперсности пены, что следует из формулы (8.25).

Следовательно, прочность пены при одноосном растяжении и величина предельного напряжения сдвига во многом определяются капиллярным давлением каналов Плато-Гиббса. Характер развития деформации в пене определяется вязкоупругими свойствами системы.

8.6. Вязкоупругие свойства высокократной пены

Вязкость пены обычно изучают методом течения в трубе или с помощью ротационного вискозиметра [42–45]. В этом случае определение упругости пены затруднено из-за наличия эффекта пристенного скольжения [46]. Методика, использованная нами, базировалась на изучении процесса затухания собственных колебаний, возбуждаемых в пенном столбе; при этом исключался контакт пены с твердой поверхностью пенопровода.

В зависимости от кратности и дисперсности пены процесс колебания основания столбика пены характеризовался различным периодом, амплитудой и логарифмическим декрементом колебаний.

Результаты измерения вязкости и модуля упругости пены при одноосной деформации (модуля Юнга) представлены на рис. 8.16–8.17. Увеличение кратности и дисперсности пенных пузырьков приводит к возраста-

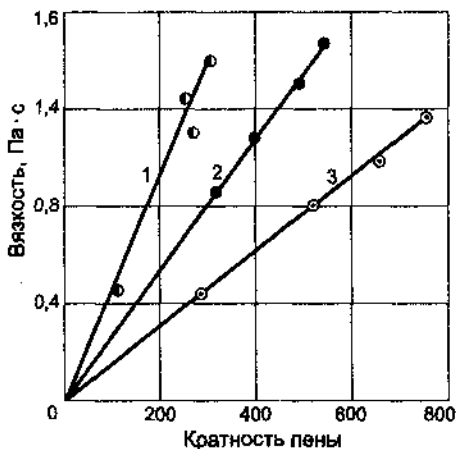


Рис. 8.16. Вязкость высокократной пены с радиусом пенных пузырьков (мм):
1 — 0,5; 2 — 0,65; 3 — 1,5

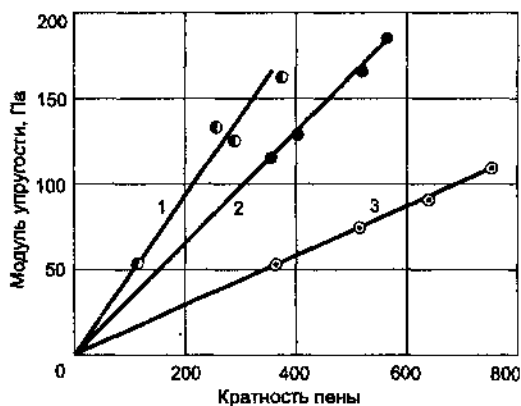


Рис. 8.17. Модуль продольной упругости высокократной пены с радиусом пузырьков (мм):
1 — 0,5; 2 — 0,65; 3 — 1,5

нию вязкоупругих показателей пены. Значения модуля упругости достигают 200 Па, а вязкости — до 1,5 Па·с.

Высокая упругость и вязкость пены позволяют использовать их для поглощения ударных и звуковых колебаний, например при проведении взрывных работ, связанных со сваркой или резкой металлических конструкций. Величины модуля упругости и вязкости пены относятся к области обратимой деформации системы.

Результаты измерений оказались заметно выше, чем величины E и η , определенные на ротационном вискозиметре. Это различие закономерно и связано с тем, что с помощью ротационного прибора определяют модуль упругости и вязкость при сдвиге.

В этом случае параметры E_0 и η_0 , определенные при одноосной деформации, должны втрое превышать E при сдвиге η [44]. Эти положения качественно подтвердились и в случае деформации пены. Так, величина вязкости при течении пены кратностью 250 в трубе при малых скоростях, что отвечает диапазону существования неразрушенной структуры системы, оказалась равной 0,4 Па·с, а вязкость этой же пены при одноосном растяжении составила около 1,2 Па·с.

Вопрос о величине вязкости пены является практически важным, поскольку он определяет величину давления, необходимого для обеспечения предельной скорости подачи пены к факелу пламени.

Пена является типично неньютоновским объектом. Величина ее вязкости снижается с увеличением скорости сдвига U , или сдвигового усилия P_S . В зависимости от структуры пены и ее кратности форма кривых $\eta - U$, или $\eta - \lg U$, меняется, причем низкократная пена характеризуется реологиче-

скими кривыми (рис. 8.18) с начальным участком высокой вязкости и завершается диапазоном скоростей с низкой, но постоянной вязкостью.

Первый участок соответствует течению в зоне обратимых деформаций в пене, а заключительный — вязкости разрушенной структуры.

Кривые течения пены, полученные на реотесте, близки к измерениям, проведенным путем изучения движения пены в трубе.

Для обоих методов важным является строение пограничного слоя пенных пузырьков; при этом возникает вопрос, каким образом пузырьки контактируют с поверхностью и существует ли заметный пристенный слой жидкости, по которому скользит пена.

Изучение макроструктуры проведено двумя методами. Первый основан на измерении емкости двойного электрического слоя, который образуется на платиновой пластинке, погруженной в пену, а второй — использует микроэлектрод, встроенный в поверхность пенопровода. Схема устройства с микроэлектродом описана в [45].

Результаты измерений емкости электрода, выполненных в широком диапазоне кратности пены, представлены на рис. 8.19. Увеличение кратности ведет к снижению величины емкости металлической пластины.

Емкость двойного электрического слоя определяется природой металлического электрода и молекулярными параметрами раствора [47]; ее величина прямо пропорциональна площади контакта пластинки с жидкостью:

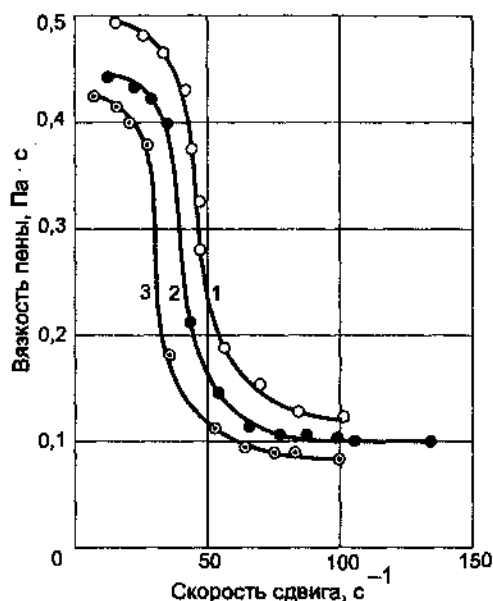


Рис. 8.18. Влияние скорости сдвига на вязкость пены различной кратности: 1 — 150; 2 — 100; 3 — 50

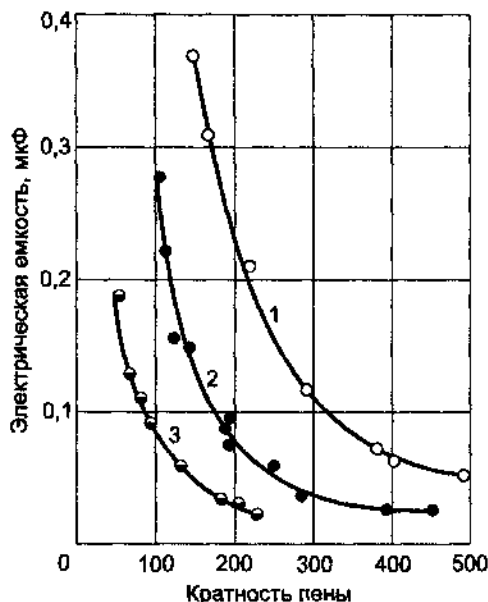


Рис. 8.19. Зависимость емкости электрода в пене различной кратности от концентрации раствора ПО-3А (% масс.): 1 — 1,2; 2 — 0,75; 3 — 0,4

$$C = AS, \quad (8.27)$$

где C — емкость ДЭС пластины;

A — константа, зависящая от соотношения диэлектрической постоянной и толщины двойного электрического слоя [46];

S — площадь контакта с раствором.

Величина константы остается неизменной при вспенивании раствора, поэтому изменение емкости определяется площадью соприкосновения электрода и жидкости, которая может быть выражена через кратность пены из структурных соображений:

$$S = 2/3K.$$

Следовательно,

$$C = 2A/3K. \quad (8.28)$$

Формула (8.27) отображает модельные представления, согласно которым пузырьки пены в пристенном слое движутся в виде полушарий, скользящих экваториальным сечением по плоскости электрода. Чем выше кратность пены, тем тоньше пенные пленки и тем меньше суммарная площадь контакта электрода с раствором, поэтому и емкость электрода должна уменьшаться с ростом кратности пены. Емкостные измерения, проведенные с пеной на основе растворов ЛСН, ДДБСА и пенообразователя ПО-3А, подтвердили наличие обратной зависимости емкости электрода от кратности пены.

Результаты измерений, проведенных методом точечного электрода, показали, что величина тока в цепи «микроэлектрод — пена» носит пульсирующий характер. Это соответствует модели пограничного слоя, в котором пузырьки непосредственно смачивают поверхность. Всплеск тока на осциллограмме соответствует моменту касания пенной пленки капиллярного канала с микроэлектродом, а минимум на кривой фиксируется при разрыве электрической цепи, когда над капилляром находится воздушный купол пенного пузырька. Так как пена непрерывно движется, моменты замыкания и разрыва цепи периодически чередуются.

Осциллограмма и емкостные измерения позволяют сделать заключение в пользу модели, представленной в виде граничного слоя полушарий, без заметной прослойки раствора.

В соответствии с этой моделью был проведен расчет величины критической силы линии смачивания [47], которая связана с эффектом пристенного скольжения пены в трубопроводах. Для этого методом течения в трубе было определено минимальное давление, необходимое для сдвига пены в трубопроводе. Обработку экспериментальных данных проводили в соответствии с рекомендацией работы [47]:

$$\psi = \frac{\pi r D \Delta P}{16l}, \quad (8.29)$$

где ψ — критическая сила линии смачивания;
 r — усредненный радиус пенных пузырьков;
 D — диаметр пенопровода;
 ΔP — минимальный перепад давления, вызывающий течение пены;
 l — длина пенопровода.

Для пены кратностью 150 с усредненным радиусом пенных пузырьков $0,5 \cdot 10^{-3}$ м величина критической силы линии смачивания (материал пенопровода — оргстекло) оказалась равной $1,03 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Если принять, что величина ψ определяется природой жидкости и пенопровода, то эффект пристенного скольжения будет менее заметен при течении низкократной пены с низким предельным напряжением сдвига, а также в трубах с большим диаметром. Высокократная пена может двигаться в виде пробки без характерного для жидкостей параболического профиля распределения скорости по диаметру трубы.

Пена с кратностью выше 300 при течении в трубах отслаивается от поверхности пенопровода, к которой неподвижно закреплены 2–3 слоя пенных пузырьков. Такое поведение пенного потока связано с низкой эластичностью высокократных пен, которые не выдерживают высоких сдвиговых напряжений в пристенном слое и разрушаются. Аналогичную картину можно наблюдать при деформировании пены между коаксиальными цилиндрами, если неподвижный наружный цилиндр изготовить из прозрачного материала. Пристенное скольжение пены можно наблюдать и в низкократной пене при $K \cong 10$, если скорость деформации сдвига превышала величину $U_r = 100 \text{ с}^{-1}$. Скорость сдвига рассчитывали по формулам [48]:

$$U_{rK} = \frac{2\omega(R_2^2 - R_1^2)}{R_2^2}, \quad (8.30)$$

$$U_{rT} = 4U_K / (\pi R_K^3), \quad (8.31)$$

где U_{rK} , U_{rT} — скорость сдвига соответственно в коаксиальных цилиндрах и в трубе;

ω — частота вращения цилиндра;

R_1 , R_2 — радиусы цилиндров;

U_K — скорость движения;

R_K — радиус трубы.

Пены, используемые для флегматизации горючих газовых смесей, должны сохранять структуру в процессе движения; в противном случае ее разрушение приведет к скоплению на отдельных участках трубы нефлегматизированной газовой смеси.

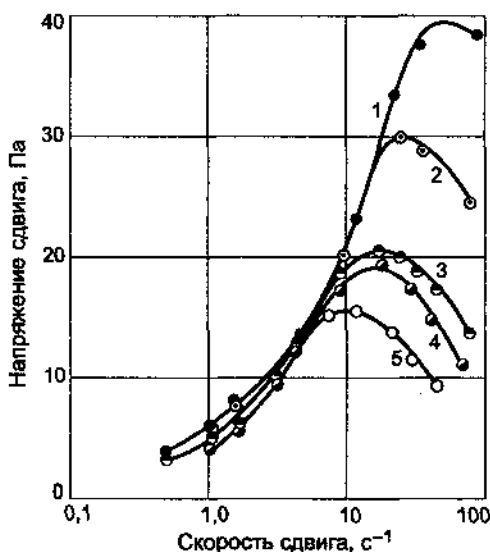


Рис. 8.20. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвиговой деформации в коаксиальных цилиндрах для пены из раствора ПО-3А (1, 3, 4, 5) и из композиции ПО-3А + ВЖС (2) кратностью: 1 — 30; 2, 3 — 100; 4 — 200; 5 — 400

На рис. 8.20 представлена зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в пенах различной кратности, которые получены из пенообразователя ПО-3А и композиции ПО-3А (0,75 % масс.) с ВЖС (0,05 % масс.). Низкократные пены, вплоть до кратности 50, способны течь без деструкции в изученном диапазоне скоростей сдвига до 150 с^{-1} . Для пены кратностью $K = 100$ наблюдается разрушение пенной структуры при достижении скорости сдвига 20 с^{-1} . Использование композиции ПО-3А и ВЖС позволяет транспортировать пену с $K = 100$ без разрушения при скорости сдвига вплоть до 60 с^{-1} .

При диаметре трубопровода 0,2 м такую пену кратностью 100 можно без разрушения подавать к факелу пламени со скоростью 0,5 м/с. Разрушение пены при высокой скорости сдвига связано с возрастанием внутренних напряжений в пене и, в первую очередь, с увеличением капиллярного давления пенных каналов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Coward H.F., Jones G.W. Limits of Flammability of Gases and Vapors. Bulletin 503. Bureau of Mines, Washington, 1952.
2. Zabetakis M.G. Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors. Bulletin 627. Bureau of Mines, Washington, 1965.
3. Монахов В.Т., Ермаков Б.С. // В кн.: Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. — Вып. 2. — М., 1979. — С. 144.
4. А. с. 793583 (СССР). Способ сброса газовой смеси, содержащей горючие вещества, в атмосферу / Корольченко А.Я., Шароварников А.Ф., Правдин В.Г. и др. — Оpubл. в Б.И. — 1981. — № 1.

5. *Цап В.Н., Корольченко А.Я., Шароварников А.Ф. и др.* Исследование флегматизации горючих смесей пенами различной структуры // Ж.Ф.Х.— Т. 40. — № 11.— С. 2979.

6. *Корольченко А.Я., Шароварников А.Ф., Цап В.Н.* Флегматизация горючих газовых смесей водными пенами // Пожарная опасность веществ и материалов: Экспресс-информация. Сер. 1 / ВНИИПО. — М., 1981. — Вып. 1.— 12 с.

7. *Кругляков П.М., Таубе П.Р.* Некоторые вопросы кинетики разрушения пены // ЖПХ. — 1965. — Т. 38. — № 7.— 1514.

8. *Кротов В.В.* Обобщенное уравнение синерезиса // Коллоидн. журн. — 1984. — Т. 46. — № 1. — С. 15.

9. *Кротов В.В.* Теория синерезиса пены и концентрированных жидкостей. 4. Некоторые аналитические решения одномерного уравнения синерезиса // Коллоидн. журн. — 1981.— Т. 43. — № 2.— С. 231.

10. *Кругляков П.М., Кочубей Н.В., Кузнецова Л.П.* О взаимосвязи внутреннего разрушения пены с уменьшением ее объема // Коллоидн. журн.— 1983. — Т. 45. — № 5.— С. 823.

11. *Кузнецова Л.Л., Кругляков П.М.* Синерезис пен при больших перепадах давления в каналах Плато-Гиббса. 3: Экспериментальная проверка моделей // Коллоидн. журн. — 1983. — Т. 45. — № 6. — С. 1076.

12. *Кругляков П.М., Сафонов В.Ф., Левинский Б.В.* Определение устойчивости пены по увеличению концентрации раствора ПАВ, вытекшего из него // Коллоидн. журн. — 1982. — Т. 44. — № 2. — С. 348.

13. *Левинский Б.В., Кругляков П.М., Сафонов В.Ф.* Исследование начальной стадии синерезиса низкократных пен // Коллоидн. журн. — 1982. — № 4. — С. 696.

14. *Кани К.Б.* Некоторые закономерности синерезиса пен. Вытекание // Коллоидн. журн. — 1978. — Т. 40. — № 5.— С. 858.

15. *Кани К.Б., Дружинин С.А.* Об устойчивости пен и ее критериях. 3: Состав пены. Гидродинамическая устойчивость // Коллоидн. журн. — 1979. — Т. 41. — № 4.— С. 667.

16. *Кани К.Б.* К определению расхода жидкости, протекающей через пену // Коллоидн. журн. — 1984. — № 3.— С. 570.

17. *Перцов А.В., Щукин Е.Д.* Некоторые вопросы теории и методики исследования устойчивости пен // Пены, их получение и применение: Тез. докл. II Всесоюз. конф. — Шебекино, 1979. — С. 16.

18. *Чернин В.Н.* Влияние капиллярных эффектов и контакта с углеводородами на устойчивость пен // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М.: Изд-во МГУ, 1979. — 17 с.

19. *Абрамзон А.А.* Макрокинетические аспекты теории устойчивости пен // Пены, их получение и применение: Тез. докл. II Всесоюз. конф. — Шебекино, 1979. — С. 8.

20. Трапезников А.А. Некоторые свойства пленок и пен и вопросы их устойчивости // Пены. Получение и применение: Матер. Всесоюз. науч.-техн. конф. / ВНИИПО. — М., 1974. — С. 6.

21. Докукина Е.С., Трапезников А.А. Вязкость двусторонних пленок и поверхностных слоев в растворах натрийлаурилсульфата с добавками лаурилового спирта // Коллоидн. журн. — 1971. — Т. 33. — № 5. — С. 674.

22. Докукина Е.С., Трапезников А.А. Влияние добавок лаурилового спирта на электросопротивление и вязкость двусторонних пленок натрийлаурилсульфата при больших концентрациях электролитов // Коллоидн. журн. — 1978. — Т. 40. — № 1. — С. 92.

23. Трапезников А.А., Лозенцова Н.Н., Докукина Е.С. Влияние природы и концентрации пенообразователя и стабилизатора на свойства пен // Коллоидн. журн. — 1983. — Т. 45. — № 3. — С. 486.

24. Шароварников А.Ф., Корольченко А.Я. Механизм флегматизации горючих газовых смесей водными пенами // Пожарная профилактика / ВНИИПО. — М., 1981. — С. 151.

25. Казаков М.В., Шароварников А.Ф., Горкуненко В.И., Карпов В.И. Поверхностно-активные вещества — пенообразователи для тушения пожаров: Тез. 7-го Международ. конгр. по поверхностно-активным веществам. — М., 1976. — С. 101.

26. Прохоров П.С., Леонов Л.Ф. Влияние влажного дефицита на процессы соударения и слияния водяных капель // Коллоидн. журн. — 1952. — Т. 14. — № 1. — С. 66.

27. Леонов Л.Ф., Прохоров П.С., Воропаев Т.Н., Борисова В.М. Рост и испарение капель раствора хлористого натрия в условиях переменной влажности при наличии монослоев цетилового спирта // Физика аэродисперсных систем. — М., 1978. — № 17. — С. 3.

28. Панин Е.Н., Петров И.И. Влияние поверхностно-активных веществ на скорость испарения воды // Средства и способы пожаротушения. / ВНИИПО. — М., 1980. — С. 68.

29. Шароварников А.Ф., Казаков М.В., Горкуненко В.М. Пенообразующая способность альфаолефинов // Пожарная защита объектов газоперерабатывающих и нефтехимических производств / ВНИИПО. — М., 1977. — С. 91.

30. Горкуненко В.М., Шароварников А.Ф. Пенообразующая способность алкилсульфатов // Пожарная защита объектов газоперерабатывающих и нефтехимических производств / ВНИИПО. — М., 1977. — С. 100.

31. Дяглева Л.К., Казаков М.В., Шароварников А.Ф. Влияние алифатических спиртов на пенообразующую способность поверхностно-активных веществ // Пожарная техника и тушение пожаров / ВНИИПО. — М., 1976. — С. 46.

32. Нери Дж. Справочник инженера-химика / Под ред. Н.М. Жаворонкова, П.Г. Романкова. — М., 1968. — Т. 1.

33. Викторов М.М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. — Л.: Химия, 1977. — С. 276.

34. *Канин К.Б., Дружинин С.А., Феклистов В.Н., Хлыстунова Э.В.* Кондуктометрическое измерение распределения жидкости в пене. // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук. — 1977.— № 13.— Вып. 3.

35. *Перцов А.В., Чернин В.Н., Чистяков Б.Е., Шукин Е.Д.* Капиллярные эффекты и гидростатическая устойчивость пен // Докл. АН СССР.— Т. 238. — № 6. — С. 1396.

36. *Ekerova D., Khristov Khr., Penev J.* Some techniques for the investigation of foam stability. Foams. (Proc. Symp. on foams) Ed. R. J. Ekers. N-Y. — London: Acad. Press, 1976, p. 109.

37. *Христов Х.И., Ексерова Д.Р., Кругляков П.М.* Влияние типа пенных пленок на устойчивость пены // Коллоидн. журн. — 1981. — Т. 43. — № 1. — С. 101.

38. *Кузнецова Л.Л., Кругляков П.М.* Исследование закономерности течения растворов ПАВ по каналам Плато-Гиббса пены // Докл. АН СССР.— 1981. — Т. 260. — № 4. — С. 928.

39. *Канин К.Б., Феклистов В.Н.* Об электропроводности газожидкостных эмульсий и пен // Изв. СО АН СССР. — 1977. — № 8. — Сер. техн. наук. — Вып. 2. — С. 116.

40. *Кротов В.В.* Теория синерезиса пен и концентрированных эмульсий. 2: Локальная гидропроводность полиэдрических дисперсных систем // Коллоидн. журн. — 1980. — Т. 42. — № 6.— С. 1092.

41. *Феклистов В.Н., Канин К.Б.* Кондуктометрическое измерение локальных кратностей пен // Изв. Сиб. Отд. АН СССР. Сер. техн. наук. — 1975.— № 3. — Вып. 1. — С. 89.

42. *Кузнецова Л.Л., Кругляков П.М.* Определение дисперсности пен на основе измерения давления в каналах Плато-Гиббса // Коллоидн. журн.— 1979. — Т. 41. — № 4.— С. 673.

43. *Дерягин Б.В., Обухов Е.В.* Упругие свойства пен и тонких пленок. II. Экспериментальная проверка теории // Журн. физ. хим. — 1936. — Т. 7.— № 3.— С. 1.

44. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* Реология полимеров. — М.: Химия, 1977. — С. 22.

45. *Шароварников А.Ф., Кокорев Е.В.* Исследование вязко-упругих свойств высокократных пен // Коллоидн. журн. — 1981. — Т. 43. — № 2. — С. 389.

46. *Делахей П.* Двойной слой и кинетика электродных процессов. — М.: Мир, 1967. — 260 с.

47. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. — М.: Химия, 1976.— 231 с.

48. Эмульсии / Ред. *Ф. Шерман*. — Л.: Химия, 1972. — 162 с.

9. МЕХАНИЗМ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕНЫ С ПОЛЯРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

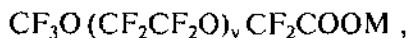
Способность ряда органических веществ, в частности низкомолекулярных спиртов и эфиров, активно разрушать пены, стабилизированные углеводородными пенообразователями, неоднократно обсуждалась в литературе [1—16]. Высокую «агрессивность» этих соединений в ряде работ [2—6] связывают с их полярностью. Если за меру полярности взять диэлектрическую постоянную или величину дипольного момента молекул, то окажется, что такие соединения, как формамид, диметилсульфоксид и этиленгликоль, имеющие диэлектрические константы соответственно 109; 45 и 38, а дипольные моменты — 3,7Д; 3,96Д и 2,2Д, должны более энергично разрушать водные пены, чем низкомолекулярные спирты, диэлектрическая постоянная которых не выше 25, а величина дипольного момента около 1,7Д. На самом деле этого не происходит, и, несмотря на высокую полярность перечисленных выше соединений, они во много раз слабее разрушают пены в сравнении со спиртами. Поэтому термином «полярные растворители» при обсуждении взаимодействия пены с органическими жидкостями выделяется обширная группа жидкостей, не относящихся к углеводородам и обладающих особой «агрессивностью» к пене.

Интенсивность взаимодействия пены с органическими полярными растворителями зависит от скорости протекания промежуточных актов, из которых предстоит выбрать лимитирующую скорость контактного разрушения пены (СКР). Для представления модели процесса необходимо определиться с причиной, вызывающей распад пены при контакте с органической жидкостью, и выяснить природу движущей силы этого процесса.

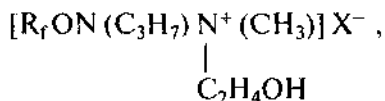
Рассмотрены три направления, отражающие наиболее характерные стороны взаимодействия пены с полярными растворителями:

- разрушение пен, стабилизированных углеводородными ПАВ;
- разрушение пен, содержащих ПАВ с высокой поверхностной активностью в неводных средах;
- разрушение пен, образующих разделительную полимерную пленку на границе раздела «пена — растворитель».

Наряду с углеводородными ПАВ, использовали фторсодержащие соединения, в том числе перфторэнантовую и перфторпеларгоновую кислоты и их соли; перфтороксаалкилмонокарбоновые кислоты и соединения на их основе:



где x — от 2 до 30 (узкие фракции гомологов); y — 2; 3; 4; 5; M — катионы щелочных металлов, аммоний, моно-, ди- и триэаноламины.



где X — хлорид ион; R_f — перфторированный радикал, синтезированный на основе оксида гексафторпропилена (ОГФП) или на основе оксида тетрафторэтилена (ОТФЭ), либо перфторуглеродная цепочка с 7 и 9 атомами углерода.

9.1. Закономерности контактного разрушения пены из растворов углеводородных ПАВ

В зависимости от природы пенообразователя и степени гидрофобности растворителя их взаимодействие может сопровождаться тепловым эффектом; взаимным растворением или расслоением органической жидкости; разбавлением поверхностного слоя продуктами распада пены; изменением физико-химических свойств растворителя.

Если при контакте пены с органической жидкостью между ними разделительная пленка, например, полимерного вещества, выделившегося из пенообразователя, то интенсивность дальнейшего взаимодействия будет определяться проницаемостью и прочностью пленки. Рассмотрена ситуация, когда взаимодействие растворителя с пеной происходит при их непосредственном контакте и через разделительную полимерную пленку.

В общем случае интенсивность взаимодействия пены с растворителем зависит от наличия и скорости протекания промежуточных актов, из которых предстоит выбрать процессы, протекающие наиболее медленно, лимитирующие процесс КРП в целом. Для составления картины разрушения пены необходимо определиться с причиной, вызывающей распад пены при взаимодействии с органическим веществом, и выяснить природу и величину движущей силы этого процесса.

Изучение контактного взаимодействия растворителей с пеной проводили с различных позиций, включая взаимное смачивание и контактное втягивание пены растворителями [17, 18], сопоставлением величин энергий активации и удельной скорости разрушения пены как индивидуальных, так и смешанными растворами [19, 20] с привлечением модели осмотического оттока жидкости из пленок [21].

Начиная с работ Росса [15], разрушение пены органическими жидкостями многие исследователи связывают с наличием растекания в системе

«пена — растворитель» [10, 11]. Мерой этого процесса является коэффициент растекания f_{σ} . Исследования, проведенные в 70-е годы П.М. Круляковым, показали, что величина f_{σ} не определяет возможность протекания процесса контактного разрушения пены (КРП). На примере различных растворителей и пены было показано, что растекание не является обязательным условием контактного разрушения пены, а отсутствие условий для растекания в системе «пена — растворитель» не исключает возможности ионогашения. При анализе механизма процесса КРП органическими водорастворимыми жидкостями, наряду с фактом растекания, в наших работах [18, 22, 23] сделана попытка проанализировать механизм процесса КРП с позиций химической динамики для выяснения лимитирующей стадии и движущих сил, обуславливающих факт контактного разрушения пены органическими растворителями и препятствующих ему.

В связи с тем что вопрос о причине контактного разрушения пены растворителями является определяющим моментом при изучении механизма взаимодействия пены и жидкости, необходимо подробно рассмотреть роль коэффициента растекания в обеспечении скорости протекания этого процесса.

Экспериментальные измерения процесса КРП проводили с использованием как индивидуальных, так и смешанных растворителей. Использование бинарных смесей различного состава позволило задавать величину коэффициента растекания и его знак. Измерение скорости КРП проводили импульсным методом, который, в отличие от традиционных методов (см., например, [22]), позволяет получать данные по скорости разрушения пены практически неразбавленными растворителями.

Для получения пены использовали натриевые соли вторичных алкилсульфатов (пенообразователь ПО-3А) при концентрации 5 % об. и водные растворы лаурилсульфата натрия (ЛСН) — 1 % масс. с небольшим содержанием этилового спирта (5 % об.), который вводили для повышения растворимости ЛСН. В качестве растворителей и компонентов бинарных смесей использовали диметилсульфоксид (ДМСО), ацетонитрил, ацетон, этиловый и бутиловый спирты. Результаты измерений представлены на рис. 9.1.

По мере изменения соотношения компонентов в бинарных смесях величина скорости КРП снижалась либо возрастала, а для растворов ацетонитрил — этанол обнаружен минимум на кривой, характеризующий скорость контактного разрушения пены этими смесями.

На рис. 9.2 эти же результаты по КРП представлены в зависимости от величины коэффициента растекания: $f_{\sigma} = \sigma_1 - \sigma_0$, где σ_1 и σ_0 — поверхностные натяжения соответственно пенообразующего раствора и смешанного органического растворителя. Здесь принимали, что величиной межфазного натяжения границы «пленка — растворитель» можно пренебречь, хотя это положение не является однозначным для систем с высокой вязкостью, где межфазная граница контакта пены с жидкостью исчезает

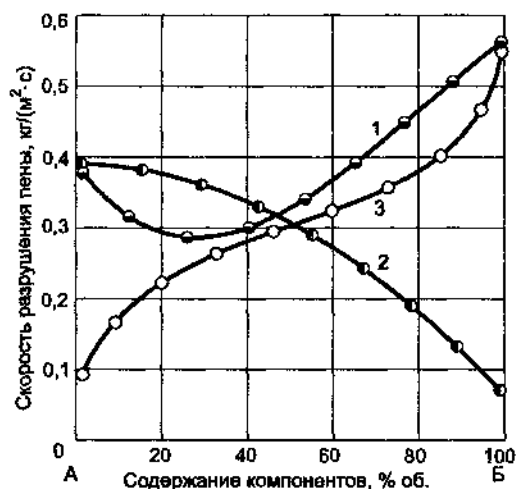


Рис. 9.1. Влияние состава бинарных неводных смесей на скорость разрушения пены кратностью 200 из растворов вторичных алкилсульфатов и лаурилсульфата натрия. Компоненты смесей: 1 — ацетонитрил — этанол; 2 — ацетонитрил — диметилсульфоксид; 3 — диметилсульфоксид — этанол; А — первый компонент смеси, Б — второй

не мгновенно, а следовательно, и межфазное натяжение существует определенный период времени с момента соприкосновения фаз. Результаты этих измерений показывают, что знак и величина коэффициента растекания не определяют величину скорости процесса контактного разрушения пены, которое происходит и при $f_{\sigma} \leq 0$.

Показательным в связи этим является взаимодействие пены, полученной из растворов перфторпеларгоновой кислоты или ее натриевой соли, с низшими спиртами и ацетоном.

Коэффициент растекания растворителя по пленкам этой пены отрицателен, поскольку поверхностное натяжение этанола и ацетона соответственно 23 и 24 мН/м, а у исходного пенообразователя 17 мН/м. Однако СКР этой

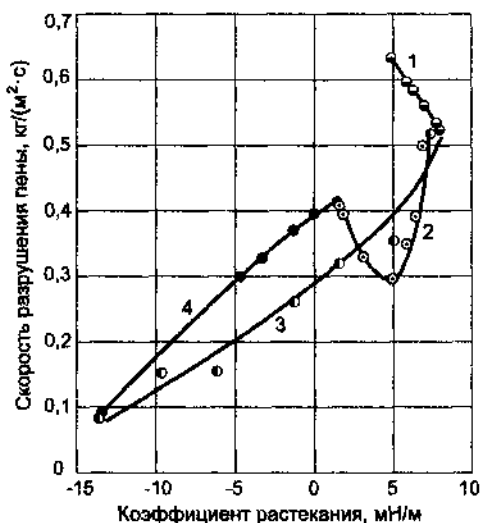


Рис. 9.2. Зависимость скорости контактного разрушения пены кратностью 250 от коэффициента растекания при разном соотношении компонентов в смеси: 1 — этанол — бутанол; 2 — ацетонитрил — этанол; 3 — ДМСО — этанол; 4 — ацетонитрил — ДМСО

пены оказалась такой же, как и пены, стабилизированной лаурилсульфатом натрия; поверхностное натяжение этих растворов 35 мН/м. Следовательно, СКР пены в этих системах определяется иными причинами, не связанными с разницей в поверхностных натяжениях растворителя и пенообразователя. Смачивание и взаимное растекание растворителя и жидкости из пены играют определенную роль в процессе взаимодействия пены с органическими растворителями, но эта роль не является определяющей.

9.2. Экспериментальное обоснование критерия контактного разрушения пены органическими растворителями

При изучении процесса разрушения пены водно-спиртовыми смесями было обнаружено, что растворы становятся агрессивными к пенам, если содержание в них спирта превысит некоторую предельную концентрацию. Поэтому в качестве рабочей гипотезы было принято, что пена разрушается из-за потери молекулами пенообразователя собственной поверхностной активности в смеси, которая образуется в пенных каналах при контакте пены с неводным растворителем. Для проверки этого положения в данной работе поставлена задача исследовать пенообразование из водно-органических смесей. Для каждой бинарной системы изучали зависимость поверхностного натяжения от концентрации пенообразователя. Измеряли также скорость контактного разрушения пены при взаимодействии с органическими растворителями. Поверхностное натяжение измеряли методом отрыва платинового кольца, а величину СКР определяли импульсным методом.

Для исследований использовали низшие спирты, ацетон, ацетонитрил, диметилсульфоксид (ДМСО) и диоксан, все квалификации «хч». В качестве пенообразователей использовали растворы лаурилсульфата натрия и вторичных алкилсульфатов натрия (ВАН). Использование технического продукта ВАН — пенообразователя ПО-3А обусловлено его хорошей растворимостью в водно-органических смесях с высоким содержанием неводного компонента. Количественным показателем устойчивости пены служил период времени, в течение которого содержание жидкости в пене снижалось наполовину. Для испытаний готовили водно-органические растворы с содержанием пенообразователя ВАН (3,0±0,1) % об. и ЛСН — 1,25 % масс.

Результаты измерений, приведенные на рис. 9.3 и 9.4, показывают, что кратность и устойчивость пены при введении неводного компонента непрерывно снижаются. Устойчивость пены из смесей с ДМСО и диоксаном проходит через максимум. Наиболее эффективно снижает пенообразование водных растворов ПО-3А добавление бутилового спирта, и менее всего отражаются на пенообразовании добавки ДМСО. Поверхностную активность пенообразователей изучали в смесях с различным соотношением воды и органического растворителя.

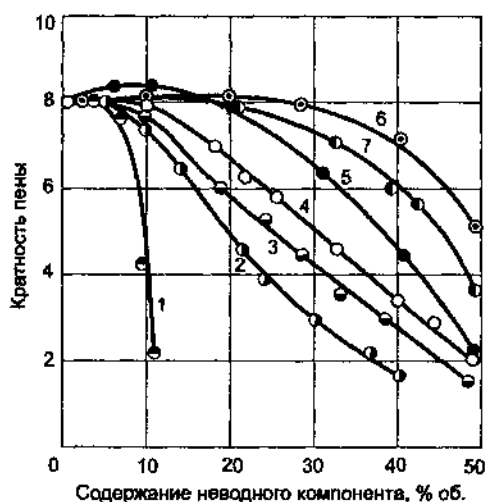


Рис. 9.3. Зависимость кратности пены от объемной доли неводного компонента: 1 — бутанол; 2 — изопропанол; 3 — этанол; 4 — диоксан; 5 — ацетонитрил; 6 — ацетон; 7 — диметилсульфоксид

Увеличение доли органического компонента в смеси снижает поверхностную активность ВАН в композиции с бутанолом. При концентрации буганола 5 % об. пенообразователь перестает быть поверхностно-активным веществом в смеси.

Для иллюстрации на рис. 9.5 показаны изотермы поверхностного натяжения ПО-3А в смесях воды с бутанолом. Изотермы представлены в полулוגарифмических координатах и позволяют дифференцированием кривых $\sigma - \lg C$ с использованием адсорбционной формулы Гиббса рассчитывать величину предельной адсорбции молекул пенообразователей в каждой из водно-органических смесей.

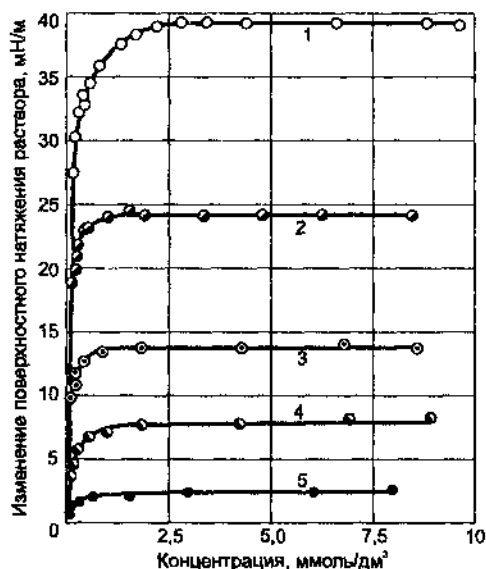
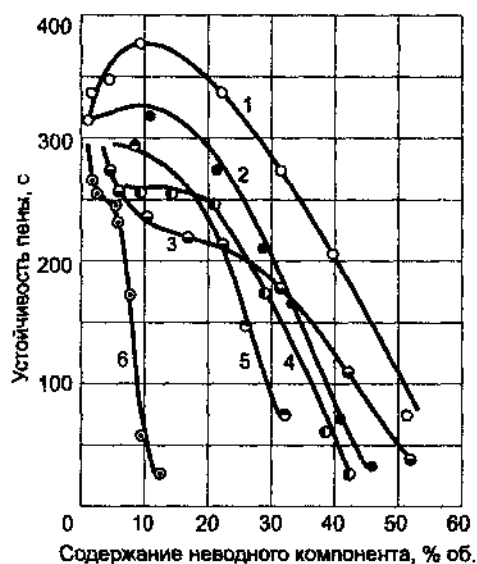


Рис. 9.4. Пенообразование из водно-органических смесей растворов вторичных алкилсульфатов натрия 0,25 % масс. с неводным компонентом: 1 — диметилсульфоксид; 2 — диоксан; 3 — этанол; 5 — изопропанол; 6 — бутанол

Рис. 9.5. Снижение поверхностного натяжения с ростом концентрации вторичных алкилсульфатов натрия ПО-3А в смесях воды с бутанолом при его содержании (% об.): 1 — 0; 2 — 1,0; 3 — 2,0; 4 — 5,0; 5 — 7,0

Сопоставление этих результатов с данными опытов по пенообразованию показывает, что при этих же концентрациях неводных компонентов (5 % об.) устойчивость пены резко снижается. Для большинства изученных систем наблюдается аналогичная картина: пены быстро разрушаются либо не образуются вовсе, если пенообразователь не обладает поверхностной активностью в смеси данного состава.

Для анализа результатов измерений в табл. 9.1 приведены величины, характеризующие предельное содержание органического растворителя, при котором пенообразователь теряет поверхностно-активные свойства и способность стабилизировать пену, а также значение скорости контактного разрушения пены при взаимодействии с конкретным растворителем.

Растворители представлены в порядке снижения агрессивности к водной пене.

Таблица 9.1

Некоторые параметры бинарных смесей и пены на их основе

Растворитель	Предельное содержание неводного компонента, об. доля		Скорость контактного разрушения пены, кг/(м ² · с)
	по пенообразованию	по поверхностной активности	
Бутанол	0,10	0,05	0,70
Изопропанол	0,30	0,35	0,63
Ацетонитрил	0,38	–	0,60
Этанол	0,38	0,45	0,58
Ацетон	0,40	0,55	0,40
Диоксан	0,45	–	0,16
Диметилсульфоксид	0,71	0,64	0,08

Оказалось, что чем ниже предельное содержание неводного компонента, тем выше СКР пены.

Для водно-бутаноловых смесей изучена температурная зависимость устойчивости пены, на основе которой были рассчитаны величины эффективной энергии активации процесса обезвоживания пены. Расчет проводили по формуле Аррениуса [24]. В этих опытах меняли только температуру раствора. По мере увеличения доли бутанола в растворе возрастает эффективная энергия активации процесса E , абсолютное значение которой составило 13,2; 14,6; 18,9 и 26,2 кДж/моль для смесей, содержащих бутанол в количестве соответственно 0; 5,0; 7,0 и 9,0 % об. Увеличение эффективной энергии активации от 13,2 до 26,2 кДж/моль указывает на изменение характера лимитирующей стадии процесса обезвоживания пены, который, судя по абсолютной величине E_a , в пенах без бутанола определяется вязким течением воды, а разрушение водно-бутаноловых пен лимитируется кинети-

ческим механизмом взаимодействия молекул ПАВ и бутанола в поверхностном слое.

Следовательно, разрушение пены обусловлено потерей поверхностной активности молекулами пенообразователя в водно-спиртовых смесях, образующихся при контакте пены с органическим растворителем, а величина предельного содержания неводного компонента в смеси может служить показателем агрессивности органических соединений к пене.

При обосновании критерия контактного разрушения пен использованы результаты экспериментальных исследований механизма гетерогенного пеногашения, развитого в работах П.М. Круглякова, Т.А. Корецкой, Т.Т. Котовой [12–16], закономерности взаимодействия пены с органическими растворителями в работах В.М. Кучера, В.А. Меркулова [1–6], В.К. Тихомирова, А.А. Балакирева [9, 25], М.Ю. Плетнёва, И.Г. Власенко [10, 11].

Выражение для величины поверхностной активности имеет вид: $G = (d\sigma/dC)_{C \rightarrow 0}$ [25–27]. Если φ — объемная доля неводного компонента в смеси, то условием, отвечающем критерию контактного разрушения пены, будет:

$$G_{\varphi=C_0} = 0. \quad (9.1)$$

Величина, обратная C_0 , является мерой агрессивности растворителя к пене A :

$$A = k/C_0, \quad (9.2)$$

где k — коэффициент пропорциональности.

9.3. Роль контактного стягивания в ускорении процесса разрушения пены

Существование эффекта контактного стягивания пены растворителями обусловлено особой структурой пены, которая обладает вязкоупругими свойствами и способностью быстро выделять воздух при разрушении граничного слоя пузырьков. Контактное стягивание пены особенно проявляется в системах с высокой скоростью контактного разрушения (СКР) пены.

Интерес к этому явлению связан с тем, что контактное стягивание не только сопровождает процесс разрушения пены, но и способствует его ускорению. При подслоном разрушении пенных пузырьков периодически возникает ситуация, когда выделяющийся воздух образует прослойку между жидкостью и пеной. И в этот момент эффект контактного стягивания создает избыточное давление в слое воздуха, поэтому воздух быстро вытесняется из зоны контакта пены с растворителем, не препятствуя дальнейшему разрушению пены. Эффект контактного стягивания пены может

проявляться и при равных поверхностных натяжениях растворителя и пенообразователя, поэтому его существование не может быть полностью объяснено наличием растекания в системе. Величина и знак коэффициента растекания могут изменить внешний вид этого эффекта, но главное его проявление заключается в вытеснении воздуха при контактном разрушении пены.

В отдельных системах энергия когезионного взаимодействия молекул органического растворителя оказывается ниже, чем адгезия к пене, поэтому можно наблюдать резкий подъем капелек жидкости по пене. Этот эффект описан в литературе [9, 28].

При контакте пластинки с жидкостью ее вес возрастает на величину $F = L\sigma_0 \cos \theta_0$, где L — периметр смачивания; σ — поверхностное натяжение жидкости; θ — равновесный угол смачивания.

Если пластинка подвешена на пружине, то дополнительное усилие приведет к ее растяжению, величина которого будет пропорциональна упругости пружины. Скорость деформации пружины определяется временем установления равновесного угла смачивания жидкостью твердой поверхности.

При контакте пенного столбика с поверхностью растворителя, так же как и в случае с пластинкой, возникает дополнительное усилие, которое приведет к растяжению пены. Деформация пенного столба ведет к возникновению в нем упругой силы F_f : $F_f = \varepsilon E$, где ε — относительная деформация, E — модуль упругости пены (модуль Юнга). Если натяжение втягивания F_k меньше прочности пены, то с увеличением деформации величина F_f окажется равной F_k . Дальнейшее растяжение пенного столба прекратится, а при $F_f > F_k$ произойдет разрыв контакта пены с растворителем. В результате основание пенного столба резко поднимется на определенное расстояние от поверхности растворителя, которое равно абсолютной деформации пенного столба и величине его разрушенной части. Если известно время контакта пены с жидкостью, то можно рассчитать скорость разрушения пены. Скорость деформации пенного столбика определяется скоростью контактного разрушения пены. Величина контактного напряжения, обусловленного смачиванием пенных пленок, может быть рассчитана по аналогии с пластинкой:

$$F_f = \sigma_0 L \cos \theta. \quad (9.3)$$

Периметр L формируется периодически в результате разрушения нижнего слоя пузырьков; при этом воздух, выделившийся из пены, практически не препятствует процессу деформации пенного столба. Если агрессивность растворителя к пене невелика, то воздух остается в пузырьках пены и препятствует ее растяжению внутрь растворителя. Величина архимедовой силы, рассчитанной на погружение одного слоя пузырьков, на порядок превысит контактное напряжение смачивания наружного периметра пен-

ного столба и на порядок ниже контактного напряжения, возникающего при смачивании разветвленного периметра пузырьков в сечении пенного столба. Поэтому эффект контактного втягивания пены растворителем возможен только при наличии контактного разрушения пены.

Если фиксировать общее время подачи пены в течение известного количества касаний, то, сопоставив его с отрезком времени, приходящимся на контактное взаимодействие, можно вычислить период между отрывом основания пенного столба от растворителя и новым касанием. Последний будет тем больше, чем выше поднимается основание столбика после втягивания и разрушения растворителем, т. е. при постоянной скорости подачи пены этот период времени является мерой втягивающего усилия, а соотношение количества уничтоженной пены и времени взаимодействия дает скорость ее разрушения.

Чем энергичнее втягивается пена в растворитель, тем больше величина деформации пенного столба, которая опять-таки прямо связана с периодом между отрывом и новым контактом. Кроме непосредственного измерения втягивающего усилия с помощью электронно-механических весов, его также рассчитывали по деформации (растяжению) пенного столба.

Поскольку пена непрерывно подавалась к жидкости, их контактное взаимодействие периодически повторялось.

Так как период контактного взаимодействия пены с раствором обычно не превышал 1 с, изменение веса фиксировали на экране запоминающего осциллографа, на который подавался электрический сигнал от механотрона, на базе которого были смонтированы электронно-механические весы. Из-за высокой инерционности традиционных чашечных весов их использование оказалось невозможным.

Результаты одновременного измерения скорости контактного разрушения и втягивающего напряжения получены для индивидуальных жидкостей (табл. 9.2) и бинарных смесей этанола и пропанола с водой (рис. 9.6). Для обеих систем наблюдается синхронное снижение СКР и втягивающего напряжения с разбавлением спиртовых растворов. При концентрации этанола 35 % об., а пропанола 28 % об. эффект контактного втя-

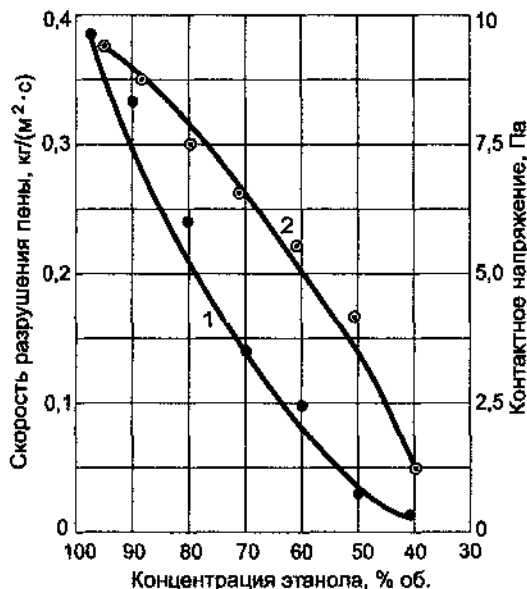


Рис. 9.6. Скорость разрушения (1) и контактное напряжение втягивания (2) пены водно-этанольными растворами

гивания исчезает. При этом СКР также становится незначительной, т. е. эти растворы потеряли агрессивность к пене.

Для анализа взаимосвязи вытягивающего эффекта и агрессивности водно-спиртовых растворов построен график зависимости СКР пены от величины напряжения вытягивания пены. Обнаружена тесная корреляция между этими параметрами. Практически во всех случаях возрастание вытягивающего напряжения на границе «пена — раствор» сопровождается ускоренным разрушением пены.

Таблица 9.2

Параметры контактного взаимодействия растворителей с пеной кратностью 200 из растворов лаурилсульфата натрия (1,25 % масс.)

Название	Относительная деформация пенного столба	Скорость разрушения пены, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	Контактное напряжение, $\text{Н}/\text{м}^2$
Этиловый	0,105	0,590	7,30
Пропиловый	0,115	0,615	8,00
Бутиловый	0,128	0,670	9,00
Амиловый	0,136	0,750	9,50
Гексиловый	0,100	0,460	7,00
Гептиловый	0,050	0,350	3,50
Октиловый	0,040	0,150	2,80
Дециловый	—	0,050	—
Диэтиловый	0,128	0,580	9,00
Уксуснобутиловый	0,080	0,530	5,60
Ацетон	0,115	0,550	8,03
Уксусная кислота	0,200	0,350	10,0

Таким образом, эффект контактного вытягивания пены является следствием агрессивной природы растворителя и, в свою очередь, обеспечивает энергичное протекание процесса контактного разрушения пены.

9.4. Анализ процесса разрушения пены, полученной из растворов углеводородных ПАВ

Поскольку потеря поверхностной активности молекул пенообразователя наступает при определенной для данной системы концентрации неводного компонента, его предельное содержание, например, выраженное в объемной доле, может служить в качестве критерия при выборе ПАВ для получения пены, устойчивой к данному растворителю.

Обозначим предельную объемную долю органического компонента в смеси C_o . Причем

$$C_o = \frac{V_S}{V_K + V_S}, \quad (9.4)$$

где V_K , V_S — объемы соответственно пенного канала и органического компонента.

Объем неводного компонента, необходимый для разрушения пены, может быть рассчитан из формулы (9.4):

$$V_S = \frac{C_o V_K}{1 - C_o}. \quad (9.5)$$

Время разрушения слоя пузырьков t_i будет определяться скоростью разбавления раствора пенообразователя, заключенного в пенных каналах:

$$t_i = \frac{V_S}{U_S} = \frac{V_K C_o}{U_S (1 - C_o)}, \quad (9.6)$$

где U_S — скорость разбавления жидкости;

V_K — объем жидкости в канале.

При подслоном механизме разрушения пены, принимая, что скорость поступления органического вещества остается неизменной, получим выражение для средней объемной скорости разрушения пены. Для пены с известной структурой: с кратностью K , соотношением объемов жидкости в каналах и в пене в целом γ_K , средним радиусом пенных пузырьков r и капиллярным давлением пенных каналов P_σ — время разрушения объема пены t_f составит:

$$t_f = V_f \frac{C_o \gamma_K}{U_S K (1 - C_o)}, \quad (9.7)$$

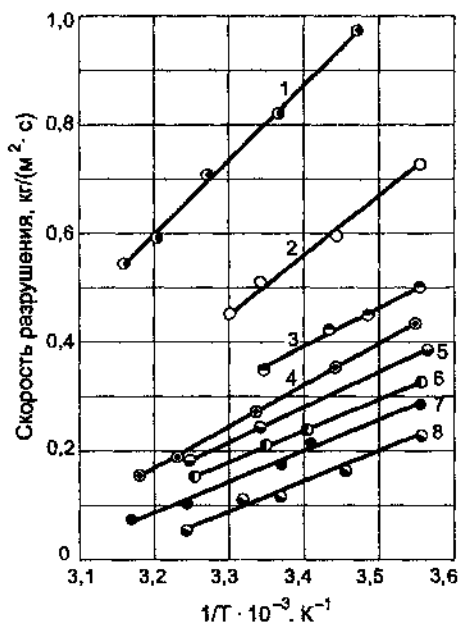
где t_f — время разрушения пены.

Средняя объемная скорость разрушения пены растворителем U_V найдена преобразованием формулы (9.7):

$$U_V = \frac{U_S K (1 - C_o)}{C_o \gamma_K}. \quad (9.8)$$

Следовательно, при прочих равных условиях скорость разрушения будет выше для высокократной пены, а увеличение доли жидкости в пенных каналах будет способствовать повышению устойчивости пены к действию растворителя.

Рис. 9.7. Температурная зависимость скорости контактного разрушения пены, полученной из растворов вторичных алкилсульфатов натрия растворителями: 1 — октанол; 2 — гептанол; 3 — гексанол; 4 — ацетон; 5 — диэтиловый эфир; 6 — пропанол; 7 — бутанол; 8 — пентанол



В соответствии с приемами химической динамики исследовали температурную зависимость СКР при взаимодействии пены с некоторыми полярными жидкостями. Для полярных растворителей величина эффективной энергии активации процесса оказалась близкой к эффективной энергии активации вязкого течения этих же растворителей. Результаты измерений влияния температуры жидкости на величину СКР представлены в полулогарифмических координатах на рис. 9.7, а величины эффективных энергий активации процесса — в табл. 9.3.

Энергия активации разрушения пены углеводородами заметно превышает величину энергии активации вязкого течения, что указывает на кинетический характер процесса, когда СКР пены определяется не диффузией, а молекулярным взаимодействием компонентов.

Прямым подтверждением наличия диффузионных ограничений при контактном разрушении пены является обнаруженная зависимость СКР пены от интенсивности перемешивания растворителя.

Перемешивание снимает диффузионные ограничения из-за принудительного обновления пограничного с пеной слоя раствора. По-видимому, продукты распада пены частично задерживаются в поверхностном слое, за счет чего снижается эффективная концентрация молекул агрессивного растворителя в зоне его соприкосновения с пеной. В случае процессов, ограниченных диффузионным переносом реагентов, энергетическое состояние поверхности контакта не должно существенно отразиться на скорости гетерогенного процесса.

Наиболее реальной причиной, способной вызвать внедрение агрессивного растворителя в пенные каналы, является наличие в них капиллярного давления, пониженного по отношению к атмосферному [28, 29]. Непосредственное наблюдение всасывания пеной растворителя-подложки описано в работах [9, 28]. При одинаковом воздействии растворителей на поверхностную активность ПАВ большей агрессивностью должен обладать растворитель с меньшей вязкостью и плотностью.

Энергия активации процесса контактного разрушения пены, полученной из растворов вторичных алкилсульфатов натрия

Растворители	Энергия активации, кДж/моль		Растворители	Энергия активации, кДж/моль	
	разрушения пены	вязкого течения		разрушения пены	вязкого течения
Спирты			Кетоны		
Амиловый	9,6	10,3	Ацетон	14,5	12,2
Бутиловый	11,0	18,7	Метилэтиловый	15,5	15,3
Гексиловый	15,5	18,1	Метилбутиловый	16,8	19,4
Гептиловый	20,0	22,3	Прочие		
Октиловый	28,0	31,0	Диметилсульфоксид	29,0	23,3
Пропиловый	15,5	18,1	Ацетонитрил	16,0	13,4
Этиловый	13,0	14,1	Бензол	27,0	32,0
Эфиры			Толуол	31,5	34,3
Бутилацетат	15,0	17,3	Гептан	46,0	7,8
Диэтиловый	13,5	15,6	Гексан	41,0	7,1
Этилацетат	14,3	16,3	Октан	53,0	10,0

Степень реализации движущей силы всасывания — капиллярного давления зависит от физических свойств растворителя: вязкости, плотности и теплового эффекта смешения компонентов.

В случае взаимодействия пены с нерастворимыми в воде жидкостями разрушение пены может определяться скоростью перераспределения молекул ПАВ между контактирующими фазами в соответствии с растворимостью и скоростью диффузии.

На рис. 9.8 представлена схема процесса контактного разрушения пены органическими растворителями. Контактное взаимодействие сопровождается смачиванием и капиллярным всасыванием растворителя, потерей поверхностной активности молекулами ПАВ и диффузионными ограничениями, которые могут заметно снизить величину СКР.

Если анализировать только те факты, которые связаны с лимитирующей стадией процесса контактного разрушения пены водорастворимыми жидкостями — диффузионным, конвективным и молекулярным переносом, то процесс можно пространственно разделить на три зоны, в которых сосредоточено ограничение:

- *внешнюю*, расположенную над поверхностью контакта, связанную с подачей пены к растворителю и органической жидкости в пенные каналы;
- *промежуточную*, в которой происходит размывание неравновесных межфазных границ пленки с растворителем, выделение теплоты смешения

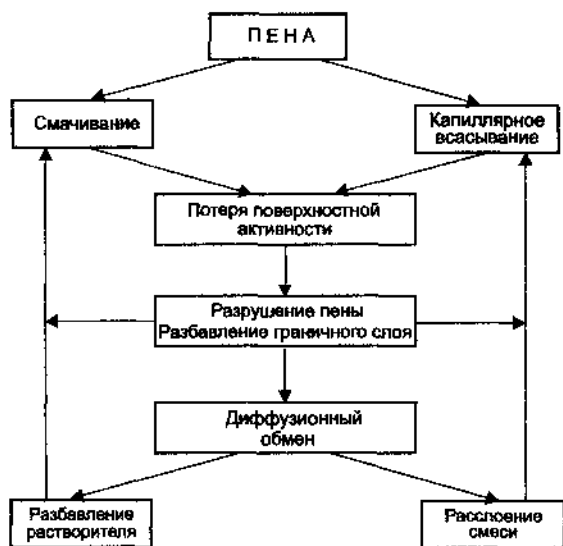


Рис. 9.8. Схема процесса контактного разрушения пены органическими растворителями

и химических реакций, концентрирование продуктов взаимодействия пены с органическим соединением;

- *внутреннюю*, расположенную ниже реакционной зоны, определяющую скорость обновления поверхностного слоя.

Предполагая, что в модельном опыте можно снять ограничения, налагаемые в двух последних зонах, за счет интенсивного механического перемешивания растворителя либо путем возбуждения проточного течения жидкости, можно попытаться оценить значение диффузионной кинетики для процесса контактного разрушения пены в целом.

Если растворитель подается в пену под действием капиллярного давления P_0 и течение жидкости подчиняется закону Пуазейля, то можно получить аналитическое выражение для количественной оценки СКР пены.

Из общих соображений по течению жидкости под действием перепада давления (здесь капиллярного давления в пенных каналах), учитывая количество каналов, размер пузырьков и вязкость жидкости, получим формулу для удельного расхода растворителя в пену:

$$q = \frac{\alpha_0 P_0 d \sigma^2 n}{8 \eta K^2}, \quad (9.9)$$

где α_0 — коэффициент структуры пены;

d — диаметр пузырьков пены;

n — число пузырьков на единичной площади;

η — вязкость неводного растворителя.

Для иллюстрации влияния температуры растворителя на СКР пены заменим параметр η соотношением [30, 31]:

$$\eta = \sigma_0 \cdot \exp(B/RT), \quad (9.10)$$

где σ_0 — предэкспоненциальный множитель;

B — энергия активации вязкого течения растворителя.

Учитывая, что разрушение пены происходит при достижении определенной концентрации органического компонента в пенных каналах C_0 , получим выражение для оценки скорости контактного разрушения пены водорастворимыми и ограниченно смешивающимися с водой полярными органическими жидкостями:

$$U = \frac{\alpha_0 P_0 d \sigma^2}{\theta_0 K^2} \frac{1 - C_0}{C_0} \exp\left(\frac{B}{RT}\right). \quad (9.11)$$

Сопоставление расчетной величины СКР, полученной по формуле (9.11), с результатами эксперимента на примере пены из пенообразователя ПО-3А кратностью 250 при взаимодействии с этиловым спиртом показало, что расчет дает завышенное значение СКР пены.

В опыте величина СКР составила $0,5 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Энергия активации процесса, найденная в эксперименте, составила $13 \text{ кДж}/\text{моль}$, что близко к справочному значению энергии активации вязкого течения этилового спирта, равному $14 \text{ кДж}/\text{моль}$.

На рис. 9.9 представлены результаты экспериментальных измерений величины СКР пены, полученной из растворов различных ПАВ, а также пены, образованной из растворов фторсодержащих ПАВ — натриевой соли перфторпеларгоновой кислоты и катионного ПАВ с перфторированным радикалом.

Поверхностное натяжение этих растворов около $18 \text{ мН}/\text{м}$. Природа ПАВ оказывает влияние на величину СКР пены. Качественно можно отметить, что во всех случаях величина СКР была ниже для пены, которая образована из растворов ПАВ, обладающих поверхностной активностью

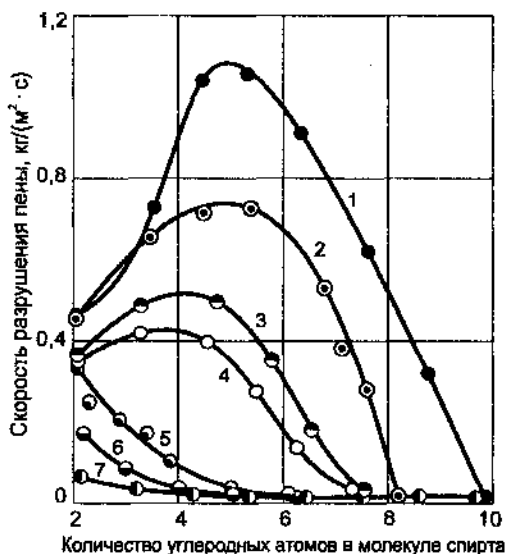


Рис. 9.9. Контактное разрушение низкомолекулярными спиртами пены, полученной из растворов: 1 — ПО-1Д (1,5 % масс.); 2 — ДДБСА (1,5 % масс.); 3 — ПО-3А (0,75 % масс.); 4 — ЛСН (0,75 % масс.); 5 — натриевая соль перфторпеларгоновой кислоты (0,75 % масс.); 6 — ЛСН (0,75 % масс.) + ЛСл (0,05 % масс.); 7 — катионное ПАВ с перфторированным радикалом (0,35 % масс.)

в концентрированных водно-органических растворах и, соответственно, меньшим значением параметра C_0^{-1} .

Сопоставление величин энергии активации и скорости контактного разрушения пены показало возможность классификации агрессивности органических жидкостей к пене по величинам эффективных энергий активации. Естественно, что эта классификация носит ограниченный характер и соответствует процессам, в которых лимитирующей стадией является диффузия.

Чем выше энергия активации вязкого потока жидкости, тем менее агрессивен растворитель к пене. Величины энергии активации вязкого потока для конкретной жидкости можно найти в справочной литературе [24, 30, 31].

Ниже дается один из возможных вариантов классификации, которая включает группы, различающиеся по величине энергии активации и предельной доле неводного компонента в водно-органической смеси:

Группа	Энергия активации E_3 , кДж/моль	Предельная концентрация, об. доля
I. Агрессивная	До 25	До 0,6
II. Умеренная	От 25 до 80	От 0,6 до 0,8
III. Пассивная	Свыше 80	От 0,8 до 1,0

Естественно, что границы, разделяющие группы, являются ориентировочными, а более точный прогноз «агрессивности» органического соединения к пене должен проводиться по формуле (9.11), в которой учтены оба показателя таблицы.

В качестве примера растворителей, относящихся к этим группам, в частности по взаимодействию с пенообразователем «Ива», к первой группе относятся низкомолекулярные спирты, эфиры; ко второй — диметилсульфоксид, этиленгликоль; к третьей — формамид, глицерин, углеводороды.

9.5. Контактная устойчивость пены, полученной из растворов перфторированных ПАВ

Исследование взаимодействия пены с полярными растворителями проведено в двух аспектах: рассмотрен процесс разрушения пены из растворов перфторированных ПАВ и разрушения пен, полученных из обычных углеводородных пенообразователей, но при контакте с растворителем, в который предварительно вводили малые количества перфторированных соединений. Систематические исследования поверхностной активности перфторированных ПАВ в водных растворах начаты в работах Л.А. Шица и сотрудников [32].

В проведенных нами исследованиях было найдено, что перфторированные кислоты, полученные на базе оксида тетрафторэтилена (ОТФЭ), обладают наибольшей поверхностной активностью из известных нам ПАВ в водном растворе.

Так, для пентамера $G = 6 \cdot 10^3 \text{ Н} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}$, но в этиловом спирте и ацетоне эта кислота практически поверхностно неактивна. Возможна обратная ситуация, когда перфторированная карбоновая кислота, полученная на базе оксида гексафторпропилена (ОГФП), например «декамера», обладает поверхностной активностью в этаноле ($G = 55 \text{ Н} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}$) и оказывается неактивной в воде.

Для иллюстрации этого эффекта на рис. 9.10 показаны изотермы поверхностного натяжения пентамерной кислоты на основе ОТФЭ. В водном растворе этого соединения поверхностное натяжение снижалось до 15...16 мН/м при концентрации 0,01 % масс., а в водной смеси с 70 % об. спирта это соединение теряет поверхностную активность в бутаноле и в более высокомолекулярных спиртах. Базируясь на критерии контактного разрушения, естественно ожидать, что пены, стабилизированные «пентамерной» кислотой ОТФЭ, разрушатся на этаноле и должны быть устойчивыми на бутаноле.

Испытания полностью подтвердили это, причем для придания пене

устойчивости к бутанолу оказалось достаточно ввести в водный раствор 0,006 % масс. кислоты. Столь малое количество перфторированного соединения добавляли к обычным углеводородным ПАВ. Аналогичный эффект достигнут при использовании композиций с катионным фторсодержащим ПАВ — ФОР-9 при испытании растворов и пены на их основе на поверхности водонерастворимых спиртов, ацетата и масляной кислоты [33].

В ряду кислот и солей на их основе, синтезированных на базе ОТФЭ, поверхностной активностью в спиртах обладают гомологи кислот, начиная с «тетрамера», поэтому и пены приобретают устойчивость к спирту при добавлении этих веществ в рецептуру пенообразователя [34, 35].

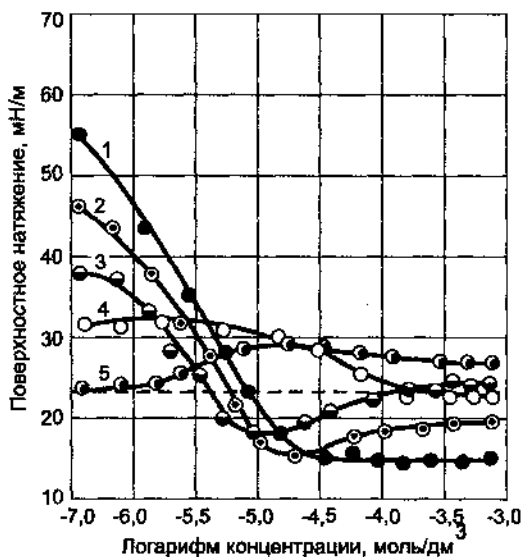


Рис. 9.10. Изотермы поверхностного натяжения растворов триэтаноламиновой соли перфторированной пентамерной кислоты ОТФЭ в бинарных водно-этанольных смесях при концентрации спирта (% об.): 1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 40; 5 — 60

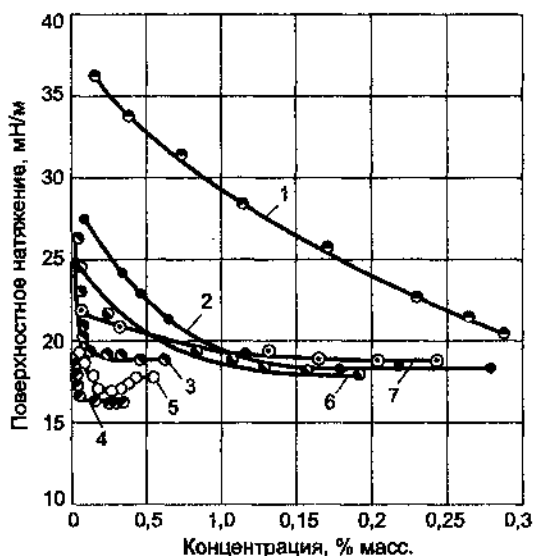


Рис. 9.11. Изотермы поверхностного натяжения растворов натриевой соли олигомермонокарбоновой кислоты — «октамера» ОГФП в водно-спиртовых смесях с концентрацией этанола (% об.): 1 — 20; 2 — 40; 3 — 50; 4 — 60; 5 — 70; 6 — 80; 7 — 100

Поверхностная активность соединений этого ряда иллюстрируется на рис. 9.11 на примере натриевой соли «октамера» ОГФП. Несмотря на заметное снижение G с ростом концентрации спирта, кислота сохраняет поверхностную активность и в этаноле.

В табл. 9.4 и 9.5 приведены данные по устойчивости пены на этиловом спирте. Корреляция между устойчивостью пены (временем ее разрушения) и величиной G наблюдается в интервале ниже $G = 100 \text{ Н} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}$.

Дальнейший рост поверхностной активности делает этот параметр не лимитирующим процесс контактного разрушения пены. В табл. 9.4 показано, что получение устойчивых пен можно проводить как из композиций с углеводородными ПАВ, так и в смеси с низкомолекулярными гомологами, например солями «октамера» и «димера» ОГФП.

Изменение природы катиона, например замена калия на натрий или аммоний, существенно не отражается на устойчивости пены. Обычно предварительно готовили концентрированные растворы ПАВ, из которых разбавлением водой получали рабочие растворы.

Зависимость скорости контактного разрушения пены, полученной из состава «октамерной» кислоты ОГФП и РАС, показана на рис. 9.12. Величина СКР пены снижается по мере разбавления этанола. Увеличение содержания перфторированной кислоты в пенообразователе способствует снижению скорости разрушения пены. Следовательно, наличие поверхностной активности ПАВ в спирте не исключает возможности контактного разрушения пены, но резко снижает скорость процесса взаимодействия пены с полярной жидкостью.

Таблица 9.4

Устойчивость пены, полученной из 10 % об. водных растворов смесей ПАВ, на поверхности этилового спирта

Состав «концентрата»			Устойчивость пены на этиловом спирте, с
РАС, % масс.	Наименование олигомера	С, % масс. олигомера	
15,0	-	-	Мгновенное разрушение
15,0	Натриевая соль «тетрамера»	2,0	80
40,0		8,0	300
15,0	Натриевая соль «гексамера»	1,5	105
30,0		6,0	460
15,0	Натриевая соль «октамера»	0,5	90
15,0		3,0	620
30,0	Аммонийная соль «тетрамера»	6,0	380
30,0	Калиевая соль «гексамера»	3,6	630
30,0	Аммонийная соль «гексамера»	3,6	680
15,0	Калиевая соль «октамера»	3,0	600
15,0	Аммонийная соль «октамера»	3,0	660

Таблица 9.5

Устойчивость пены, полученной из 10 % об. водных растворов смесей ПАВ, на поверхности этилового спирта

Состав «концентрата», % масс.		Устойчивость на этиловом спирте, с
Соль «тримера»	Соль «октамера»	
Натриевые соли		
3,3	2,0	600
4,5	2,0	780
Калиевая соль		
4,5	2,0	750
Аммонийная соль		
4,5	2,0	800
Натриевая соль	Калиевая соль	
4,5	2,0	760
Натриевая соль	Аммонийная соль	
4,5	2,0	800
Калиевая соль	Аммонийная соль	
4,5	2,0	790

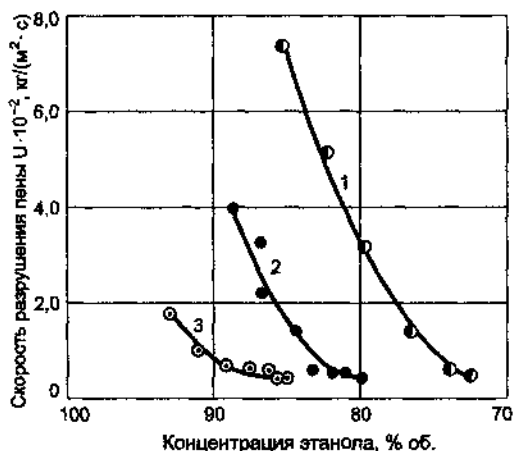


Рис. 9.12. Зависимость скорости разрушения пены, полученной из композиции РАС и «октамера» ОГФП, от содержания этанола при концентрации пенообразователя в растворе (% об.): 1 — 2,0; 2 — 4,0; 3 — 6,0

9.6. Флегматизация агрессивности полярных органических жидкостей к пене

Принятый в данной работе механизм контактного разрушения пены предсказывает возможность снижения агрессивности полярной жидкости к обычной пене, полученной из растворов углеводородных ПАВ. Для этого необходимо ввести в органическую жидкость соединение, которое обладает поверхностной активностью в неводном растворителе и в бинарных концентрированных смесях с водой.

К таким соединениям относятся кислоты, синтезированные на базе ОГФП. Соли кислот «гексамера» ОГФП и выше практически не растворяются ни в спирте, ни в его водных растворах, поэтому соли этих веществ применяются в композициях с низкомолекулярными гомологами, например с «тримером» ОГФП или с углеводородными ПАВ.

Экспериментальные измерения показали, что устойчивость пены из растворов углеводородных ПАВ возникает на поверхности полярных растворителей по мере снижения их поверхностного натяжения от добавок перфторированных ПАВ. Независимо от природы углеводородного ПАВ пены всегда оказывались устойчивыми на полярных растворителях с перфторированными соединениями, обладающими поверхностной активностью в неводных средах.

На рис. 9.13 приведена изотерма адсорбции «октамерной» кислоты ОГФП в этаноле и устойчивость пены из раствора углеводородного ПАВ — лаурилсульфата натрия. Для сравнимости устойчивости пены на поверхности флегматизированных полярных жидкостей использовали пены из пенообразователя ПО-3А (1 % об.) и лаурилсульфата натрия — 0,2 % масс. Резкое увеличение устойчивости пены наступает при достижении опреде-

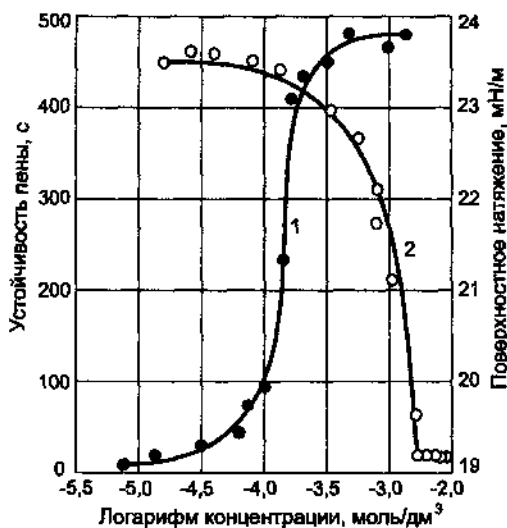


Рис. 9.13. Зависимость устойчивости пены из лаурилсульфата натрия (0,2 % масс.) в этаноле (1) и поверхностного натяжения спиртового раствора (2) от концентрации «октамерной» кислоты ОГФП

ПАВ ведет к возрастанию поверхностной активности молекул, но минимальное значение поверхностного натяжения спирта достигается в растворах композиции с «тридекамером». Для этой же композиции отмечена наибольшая устойчивость пены углеводородного пенообразователя ПО-3А (1 % об.).

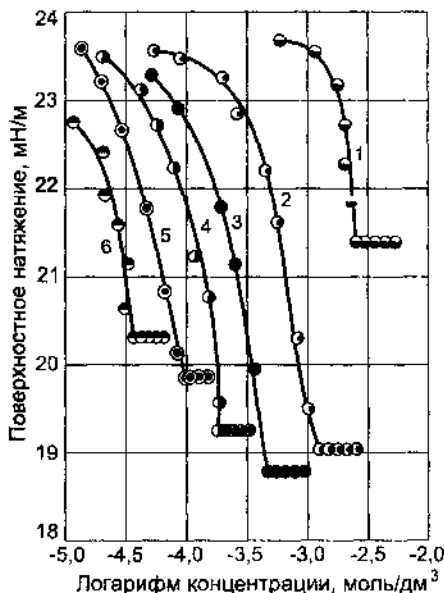
Механизм обеспечения устойчивости пены из углеводородных ПАВ на поверхности флегматизированных полярных жидкостей связан с высокой поверхностной активностью фторсодержащих соединений как в неводном растворителе, так и в концентрированных смесях с водой.

Рис. 9.14. Изотермы адсорбции композиций моноэтаноламинных солей перфторированных кислот ОГФП в этиловом спирте: 1 — Ф3-8; 2 — Ф3-10; 3 — Ф3-13; 4 — Ф3-18; 5 — Ф3-23; 6 — Ф3-28. Пример обозначения: «Ф3-8» — содержит эквимолярную смесь солей «тримерной» и «октамерной» кислот

ленной концентрации перфторированного соединения в спирте, которая на порядок ниже величины ККМ.

Несмотря на дальнейшее снижение поверхностного натяжения спиртового раствора, устойчивость остается постоянной, достигнув некоторого предела. Близкая картина получена для композиций, составленных из низкомолекулярного гомолога, моноэтаноламинной соли кислот «тримера» и «гексамера» Ф6-36, а также «тримера» и «декамера» Ф6-310. Композиции составлены из одинаковых массовых частей обеих перфторированных кислот.

На рис. 9.14–9.16 по оси абсцисс отложена молярная концентрация кислоты с большой молекулярной массой. Увеличение степени олигомеризации фторсодержащих



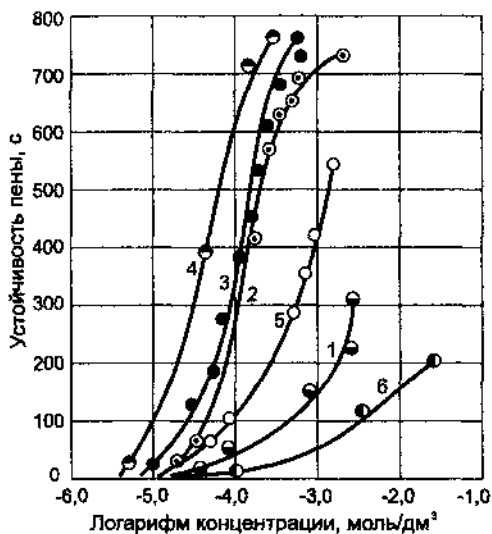


Рис. 9.15. Зависимость устойчивости пены из растворов лаурилсульфата натрия (0,25 % масс.) на этаноле с добавками солевой композиции, состоящей из «тримерной» и высокомолекулярной кислот ОГФП, от содержания добавки (в расчете на кислоту с большей степенью олигомеризации). Степень олигомеризации высшего гомолога ОГФП: 1 — 8; 2 — 10; 3 — 13; 4 — 18; 5 — 23; 6 — 28

При контакте водной пены с флегматизированным растворителем в пенных каналах образуется водно-спиртовой раствор, в котором углеводородный стабилизатор теряет поверхностную активность, но пена не разрушается, поскольку совместно со спиртом в пену поступает и фторсодержащее ПАВ, которое и стабилизирует пену, несмотря на большую концентрацию полярной жидкости в пенных каналах.

Температурные исследования эффекта флегматизации полярных растворителей перфторированными соединениями позволили рассчитать эффективную энергию активации процесса контактного разрушения пены. Данные эксперимента представлены в полулогарифмических координатах на рис. 9.17.

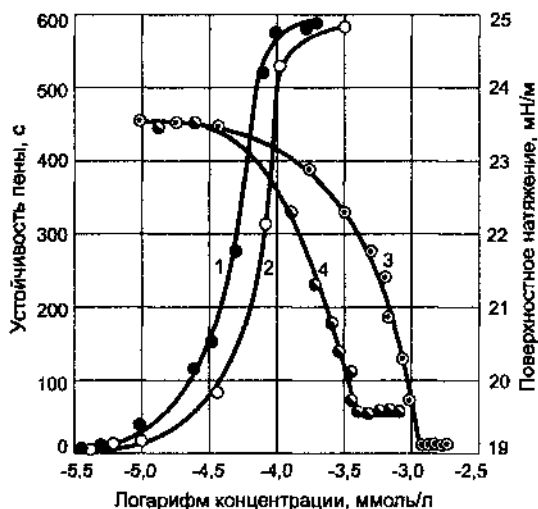


Рис. 9.16. Зависимость устойчивости пены из лаурилсульфата натрия (0,2 % масс.) на этаноле (1, 2) и поверхностного натяжения спиртового раствора (3, 4) от концентрации бинарных добавок — моноэтаноламиновых соединений кислот ФЗ-10 (2, 3) и ФЗ-12 (1, 4). Обозначения см. на рис. 9.14

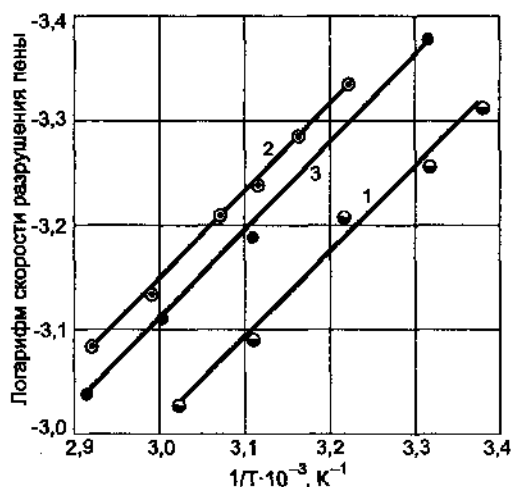


Рис. 9.17. Температурная зависимость скорости контактного разрушения пены из растворов лаурилсульфата натрия этанолом, содержащим добавки олигомерных монокарбоновых кислот ОГФП (0,02 % масс.): 1 — «октамерная» кислота; 2 — «декамерная» кислота; 3 — «тридекамерная» кислота

Величина E оказалась равной 15 кДж/моль, что незначительно превышает энергию активации вязкого течения спирта, равную 14,1 кДж/моль [31]. Следовательно, и в случае флегматизированных растворителей процесс контактного разрушения пены определяется диффузионными ограничениями.

Для обоснования адсорбционного механизма процесса флегматизации полярных растворителей проведены эксперименты с помощью устройств, приведенных на рис. 9.18. Спирт внутри стеклянного цилиндра сообщается с основной массой жидкости в стакане через заглубленное отверстие. Если действие флегматизатора проходит через стадию формирования пленки на поверхности, то спирт в цилиндре не потеряет агрессивности к пене, которая медленно подается к поверхности.

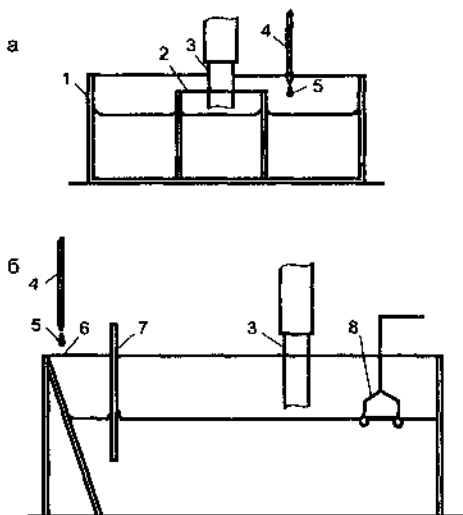
Практически сразу же после подачи флегматизатора в стакан спирт в цилиндре оказывается флегматизированным и пена, которая ранее разрушалась при контакте с этанолом, начинает теперь скапливаться на его поверхности.

Аналогичный опыт проведен в прямоугольной кювете. Основная масса спирта отделялась с помощью перегородки от поверхности этанола, на которую подается раствор флегматизатора.

В противоположном конце кюветы с поверхностью спирта соприкасается платиновое колечко, которое является датчиком устройства для определения поверхностного натяжения жидкости методом Де Нуи. По пенопроводу к спирту медленно подается пена, полученная из раствора лаурилсульфата натрия (0,2 % масс.).

К кольцу приложено усилие, соответствующее поверхностному натяжению 22 мН/м, поэтому оно не отрывается от спирта с поверхностным натяжением 23,4 мН/м. В момент подачи капли концентрированного рас-

Рис. 9.18. Схема устройств для изучения процесса снижения агрессивности полярных растворителей к пене: а — устройство с заглубленным отверстием; б — прямоугольная ювета; 1 — стакан с растворителем; 2 — цилиндр с отверстием; 3 — пена; 4 — пилетка; 5 — капля раствора; 6 — ювета с растворителем; 7 — перегородка; 8 — измерительное кольцо



творя флегматизатора включали секундомер и определяли время, за которое произойдет отрыв кольца от спиртового раствора. Как правило, моменту отрыва кольца соответствовала потеря агрессивности спирта к пене.

Скорость движения фронта флегматизации достигала 10^{15} см/с. Если открытую поверхность жидкости в ювете закрыть стеклом, то скорость движения флегматизатора уменьшится в 2—3 раза. По-видимому, высокая скорость движения фронта флегматизации связана с эффектом Гиббса, когда поверхность с низким натяжением быстро сдвигается в область более высоких натяжений. Поэтому замена открытой поверхности с воздухом на границу раздела со стеклом снизило скорость движения флегматизатора.

Таким образом, механизм флегматизации агрессивных жидкостей к пене является адсорбционным и не связан с формированием пленок раствора на поверхности органической жидкости.

Экспериментально показана возможность флегматизации полярных жидкостей за счет введения веществ, обладающих поверхностной активностью в неводных растворителях. Подтверждена справедливость принятого критерия контактного разрушения пены.

9.7. Механизм контактного разрушения пленкообразующей пены

Характер взаимодействия растворителей с пеной, содержащей полимерное пленкообразующее вещество, определяется физико-химическими свойствами разделительной пленки, которая образуется на межфазной границе при разрушении первых порций пены и в дальнейшем упрочняется за счет выпадения полимерного соединения, коагулирующего в водно-органических смесях.

Сложность процесса формирования разделительной пленки позволяет провести лишь приближенное модельное рассмотрение характера взаимодействия этой пены с органическими растворителями. Полагая, что СКР пены определяется интенсивностью проникновения пенообразователя через полимерную пленку, здесь особое внимание уделяли анализу наиболее вероятного механизма формирования пленки на межфазной границе.

Для обеспечения устойчивости пены на агрессивном растворителе разделительная пленка должна обладать малой проницаемостью молекул органического соединения. Кроме того, пленка должна быть достаточно эластичной и прочной, чтобы выдерживать местные напряжения, а также внешние возмущения и касательные напряжения, возникающие при движении жидкости-подложки. Пленка должна быть сплошной и однородной. Сплошность пленки предусматривает отсутствие в ней сквозных отверстий и трещин как при воздействии на пленку касательных и тангенциальных напряжений, так и в течение определенного периода времени. Поэтому пленка должна иметь:

- высокодисперсную структуру пор, непроницаемую для молекул растворителя;
- когезионную прочность;
- низкую растворимость в водно-органической смеси.

Естественно, что пенообразующий раствор, выделяющийся при разрушении пены, должен содержать ряд компонентов, обеспечивающих пленке перечисленные свойства.

Выделим основные стадии процесса контактного разрушения пены, содержащей полимерные соединения:

- смешение раствора пенных каналов с органическим веществом;
- дестабилизация пенных пленок и каналов за счет потери поверхностной активности ПАВ и их разрушение;
- выделение зародышей полимерного вещества из водно-органической смеси и растекание их совместно с раствором по поверхности органической жидкости;
- образование исходной сетчатой структуры пленки;
- непрерывное уменьшение проницаемости сквозных отверстий и увеличение толщины пленки в процессе синерезиса пены.

Наличие пониженного давления в каналах Плато-Гиббса является одной из причин, вызывающих смещение водного пенообразующего раствора в пенных каналах и органического растворителя при их непосредственном соприкосновении. Проникновение растворителя ведет к снижению поверхностной активности молекул пенообразователя. В результате пена дестабилизируется и разрушается, а пенообразующий раствор попадает на межфазную поверхность. По мере смешения пенообразующего раствора и органического растворителя происходит фазовое расслоение системы, так

как полимерное вещество, содержащееся в пенообразователе, оказывается в пересыщенном состоянии по отношению к образовавшейся водно-органической смеси. Чем большее число зародышей образуется в единице объема, тем меньше будут их размеры и тем уже должны быть капиллярные прослойки между коагулирующими полимерными частицами в формируемой полимерной пленке. Вероятность появления зародышей новой фазы пропорциональна пересыщению раствора [36], которое будет максимальным при смешении пенообразующего раствора в глубине растворителя. Однако в этом случае выделившиеся частицы полимера будут потеряны для формирования пленки и останутся в растворителе.

В связи с этим необходимо создать условия, при которых пересыщение достигается в пенных пленках до их окончательного смешения с растворителем, что может быть обеспечено за счет использования ПАВ, обладающих высокой поверхностной активностью в смешанном водно-органическом растворителе. В этом случае разрушение пены начнется при более высоком содержании органической жидкости в пенных каналах, что создаст дополнительное пересыщение и вызовет образование частиц полимера в пленке еще до разрушения пены. Поэтому существенное влияние на структуру формирующейся полимерной пленки должны оказывать собственная поверхностная активность пенообразователя и степень пересыщения полимерного вещества.

Работа по образованию новой фазы пропорциональна величине межфазного натяжения [36], поэтому важно, чтобы используемые ПАВ заметно снижали величину этого показателя.

До разрушения пены и смешения водного раствора с органическим растворителем в горизонтальной плоскости пены должна сформироваться полимерная сетка. После попадания ее на поверхность этанола происходит достройка сетки и образование на ее основе разделительной пленки. Условием плавучести сетки на поверхности органической жидкости является пониженное поверхностное натяжение у пенообразующего раствора по отношению к спирту. В этом случае выделяющийся раствор полимера приобретает способность к растеканию по подложке, что обеспечивает формирование однородной структуры пленки.

Определяющим моментом в создании прочной пленки является отсутствие заметных сил отталкивания между частицами полимера при их коагуляции.

Полимерное вещество несет определенные функциональные группы, например карбоксильную или аминогруппу, которые в водных растворах придают молекулам ВМС электрический заряд.

Чем больше одноименный заряд частиц, тем большее расстояние будет разделять их при образовании пленки, что способствует развитию в ней сквозных пор и трещин. Наиболее прочные и непроницаемые пленки образуются из полимерных соединений, находящихся в незаряженном, изо-

электрическом состоянии [37]. Это положение наиболее полно проверено на полимерных аминокислотах, которые заряжаются положительно или отрицательно в зависимости от кислотности среды рН.

В изоэлектрическом состоянии положительный заряд от аминогрупп компенсируется отрицательным от карбоксильных анионов, диссоциирующих по протону. При использовании однофункциональных полимерных соединений (например, полиакриловой кислоты) их молекулы в растворе имеют отрицательный заряд, и вывести частицы этих полимеров в изоэлектрическое состояние можно только путем внедрения в поверхность полимерных частиц катионной функциональной группы. Это достигается использованием катионоактивных ПАВ. В данном случае в качестве донора положительных зарядов могут служить молекулы четвертичной соли аммония с перфторированными радикалами, которые отличаются особенно высокой адсорбционной способностью и поэтому могут внедряться в поверхность полимерных частиц.

Взаимодействие полимерных соединений с низкомолекулярными ПАВ рассмотрено в ряде работ [38–44], в которых особенно отмечается энергичное взаимодействие анионных полимеров с катионными ПАВ [38]. В связи с этим в разработанных нами композициях для предотвращения образования таких соединений вводится избыток анионного ПАВ — алкиларилсульфонатов или алкилсульфатов натрия [45–47]. В результате действие катионного фторсодержащего компонента должно проявиться при адсорбции на поверхности новой фазы — на полимерных частицах.

Следовательно, использование однофункционального полимера требует введения в состав композиции ПАВ, обладающего высокой адсорбционной активностью и имеющего функциональную группу, заряжающую частицы полимера противоположным по знаку зарядом.

Фторированное катионное ПАВ в исследованных системах с полиакриловой кислотой выполняет ряд функций:

- снижает поверхностное натяжение раствора до величины, меньшей, чем у органического растворителя, обеспечивая условие растекания жидкости разрушенных пленок;
- адсорбируясь на частицах полимера, повышает вероятность их появления по сравнению с их ростом;
- обеспечивает высокую устойчивость пенных пленок к действию растворителя за счет повышенной поверхностной активности в водно-органической смеси;
- обеспечивает изоэлектрическое состояние для зародышей полимерного вещества, способствующее созданию полимерной сетки с минимальными размерами пор.

Чем выше концентрация полимерного продукта в пенообразователе, тем больше строительного материала и тем прочнее разделительные пленки, а пены, как правило, становятся устойчивыми практически на нераз-

бавленных органических жидкостях. Влияние кислотности среды пенообразователя на устойчивость пены к действию полярных растворителей — бутанола, изопропанола и этанола — показано на рис. 9.19.

При pH 4...7 пены становятся особенно устойчивыми. Именно этой области pH соответствует перезаряджение поверхности полимерных частиц, т. е. в этом интервале полимерная пленка формируется практически из незаряженных частиц полимера, поэтому размер ее пор минимален и низка интенсивность взаимодействия пены и растворителя.

Перезарядку полимерных частиц наблюдали с помощью ячейки для микроэлектрофореза [48], которая позволяла качественно фиксировать направление движения полимерных частиц в водно-спиртовых растворах, соответствующих условиям протекания контактного разрушения пены. Наличие минимума на кривой зависимости СКР пены от pH подтверждает предложенный механизм контактного разрушения пены, который определяется условиями формирования полимерных разделительных пленок.

Проведенный качественный анализ процесса показывает, что характер взаимодействия горючих гидрофильных жидкостей с пеной определяется составом пенообразующей композиции и свойствами органического соединения.

Количественный анализ механизма контактного разрушения пленкообразующей пены базируется на математической аналогии описания процесса фильтрации, сопровождающегося образованием нерастворимого осадка [49]. Рассмотрены две модели.

В соответствии с первой в процессе контактного разрушения на границе раздела происходит образование полимерной пленки, толщина которой увеличивается пропорционально прошедшему через нее объему пенообразующего раствора.

Формирование пленки происходит за счет полимерных частиц, которые выделяются из пересыщенного водно-органического раствора, образующегося в пенных каналах при контакте пены с органической жидкостью. По второй модели толщина пленки существенно не меняется, но в процессе распада пены постепенно уменьшается радиус пор — сквозных отверстий в полимерной пленке.

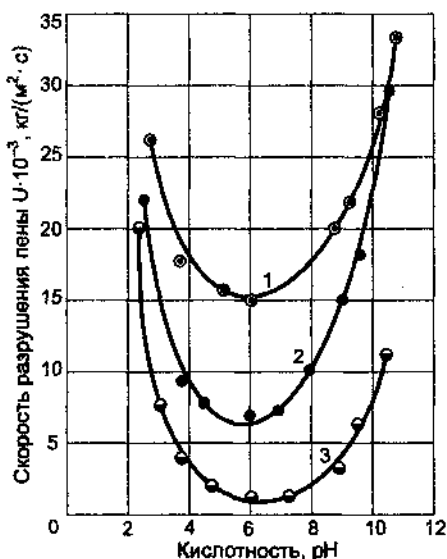


Рис. 9.19. Влияние кислотности пенообразующего раствора композиции «Форзтол» (6 % об.) на скорость разрушения пены низшими спиртами: 1 — бутанол; 2 — изопропанол; 3 — этанол

Полагая, что течение жидкости в тонких порах пленки описывается формулой Пуазейля, в соответствии с первой моделью, в которой изменение толщины пленки dh с площадью S пропорционально объему раствора dV и концентрации в нем полимера C , получаем выражение

$$h = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8q\eta} \equiv \frac{\beta}{q}, \quad (9.12)$$

где r — средний радиус пленки;

ΔP — перепад гидростатического давления;

q — расход жидкости;

η — вязкость пенообразующего раствора;

$$\beta = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8\eta}.$$

Дифференциальное уравнение для измерения толщины пленки в процессе распада пены имеет вид:

$$\gamma C dV = S dh, \quad (9.13)$$

где γC — эффективная концентрация полимерных частиц, пошедших на образование пленки.

Для граничных условий $V = 0$ при $h = 0$ и с учетом формулы (9.12) получим выражение для скорости движения жидкости через пленку:

$$q_f = \frac{\beta}{\gamma C} \frac{1}{V}, \quad (9.14)$$

где $q_f = q/S$.

Подставив в уравнение (9.14) вместо q_f его выражение через dV/dt , получим дифференциальное уравнение

$$V \cdot dV = \frac{\beta}{\gamma C} dt, \quad (9.15)$$

интегрирование которого для граничных условий $t = 0, V = 0$ дает выражение

$$V = \left(\frac{2\beta}{\gamma C} \right) t^{1/2}, \quad (9.16)$$

которое может быть преобразовано для определения зависимости степени разрушения пены α от времени контакта с полярной жидкостью, так как $\alpha = V/V_0$, где V_0 — объем жидкости в пене, из формулы (9.16) получим:

$$\alpha = \left(\frac{2\beta}{\gamma C} \right)^{1/2} \frac{r^{1/2}}{V_0}. \quad (9.17)$$

Во второй модели со временем уменьшается размер пор в пленке, а толщина ее в процессе контакта с растворителем не меняется. В этом случае предполагается, что структурно пленка сформировалась при разрушении первой порции пены и в дальнейшем происходит уменьшение радиуса отверстия в пленке за счет коагуляции молекул полимера. Дифференциальное уравнение для этой модели может быть представлено в виде

$$\gamma C dV = 2nh \pi r dr, \quad (9.18)$$

где n — число капиллярных отверстий в единице площади пленки.

Интегрируя уравнение (9.18) в пределах от 0 до V и от r_1 до r_2 , получим:

$$V = \frac{n \pi h}{\gamma C} (r_1^2 - r_2^2). \quad (9.19)$$

С учетом формулы (9.12)

$$r^2 = (8q_1 \eta h / \pi n \Delta P)^{1/2}$$

$$\text{и } r^2 = (8q \eta h / \pi n \Delta P)^{1/2},$$

где q_1 и q — начальное и текущее значения расходов жидкости через капилляры полимерной пленки.

Подставив значения r^2 и r_1^2 в формулу (9.19), получим:

$$q = q_1 \left(1 - \frac{\gamma C \beta_1 V}{2} \right)^2, \quad (9.20)$$

где $\beta_1 = (\pi \Delta P / 8 \eta h n q)^{1/2} \cdot (\pi h)^{-1}$.

Заменяя в уравнении (9.20) величину q на (dV/dt) , получим дифференциальное уравнение:

$$dt = \frac{2}{q_1} \frac{dV}{(2 - \gamma C \beta_1 V)^2}. \quad (9.21)$$

Интегрирование уравнения в пределах от 0 до t и от 0 до V дает формулу

$$V = \frac{2q_1 t}{2 + \gamma C q_1 t} \quad (9.22)$$

или для степени разрушения пены

$$\alpha = \frac{2q_1}{V_0} \frac{t}{2 + \gamma C q_1 t} \quad (9.23)$$

Следует отметить, что зависимость степени разрушения пены от времени контактного взаимодействия с органической жидкостью оказалась по форме такой же, как и соотношение, хорошо описывающее синерезис низкократной пены, полученное П.М. Кругляковым и Таубе [50].

Обработка экспериментальных данных по контактному разрушению пены проведена по формулам (9.17) и (9.23), характеризующим кинетику распада пены по обеим моделям формирования полимерной пленки.

Результаты обработки и первичные данные по процессу представлены на рис. 9.20–9.22.

Модель с постоянно растущей толщиной полимерной пленки оправдывается в широком диапазоне концентрации полимерного вещества в пенообразующей композиции.

При достаточно высоком содержании полимера оказывается возможным описание кинетики разрушения пены и по формуле, полученной для модели с уменьшающимися размерами капиллярных отверстий в пленке.

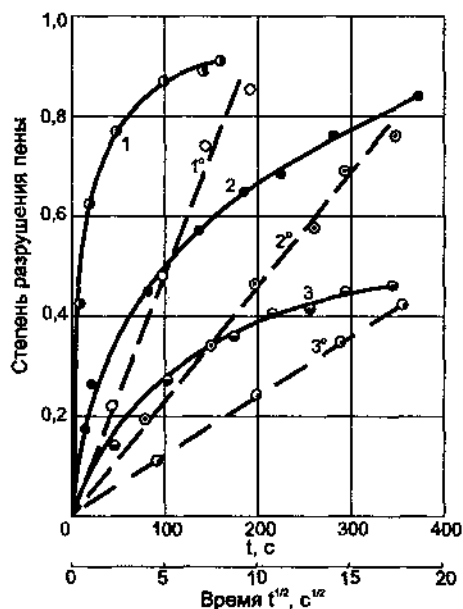


Рис. 9.20. Кинетика разрушения пены этанолом при различном содержании пенообразователя «Форэтол» в рабочем растворе (% об.): 1, 1° — 4,0; 2, 2° — 6,0; 3, 3° — 10,0. Пунктир — обработка данных по формуле (9.17)

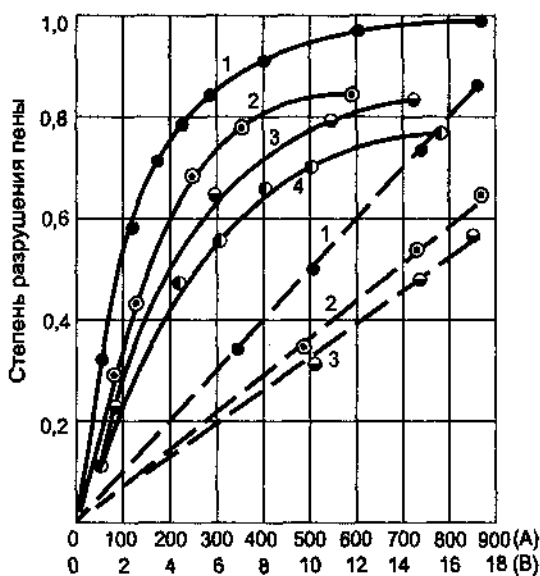
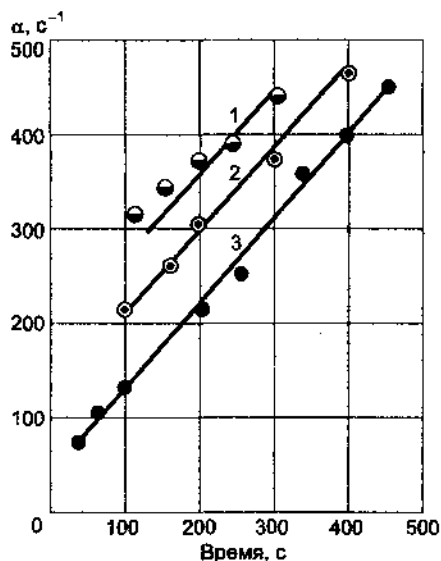


Рис. 9.21. Кинетика разрушения пены из композиции «Форэтол» на метаноле во времени при температуре растворителя (°C): 1 — 53; 2 — 40; 3 — 30; 4 — 14. Пунктир — обработка по формуле (9.17); А — время, с; В — время^{1/2}, с^{1/2}

Рис. 9.22. Результаты обработки экспериментальных данных по контактному разрушению пены метанолом (из пенообразователя «Форттол») с концентрацией (% об.): 1 — 2,0; 2 — 4,0; 3 — 6,0



Увеличение концентрации полимера в пенообразующем растворе ведет к снижению СКР пены. В соответствии с формулой (9.16) скорость разрушения пены должна синхронно снижаться с ростом концентрации полимера. Зависимость величины СКР пены от $1/C$, полученная для двух образцов полиакриловой кислоты, представлена на рис. 9.23. Получено хорошее соответствие данных эксперимента с прогнозом, вытекающим из анализа модели с непрерывно растущей пленкой.

Влияние температуры метанола на процесс взаимодействия с пеной показано на рис. 9.21. На основе этих измерений рассчитана величина эффективной энергии активации процесса, которая оказалась равной $19,1 \text{ кДж/моль}$. Невысокое значение энергии активации показывает, что разрушение пленкообразующей пены также проходит с диффузионным контролем, как и в случае пены без полимерных добавок.

Важную роль в процессе взаимодействия пленкообразующей пены с полярной жидкостью, растворимой в воде, играет концентрация неводного компонента. В зависимости от содержания в пенообразователе фторсодержащего ПАВ и его поверхностной активности в бинарном водно-органическом растворе может возникнуть ситуация, при которой разбавленный водой неводный растворитель в принципе окажется неспособным разрушать пену, поскольку не выполняется основное

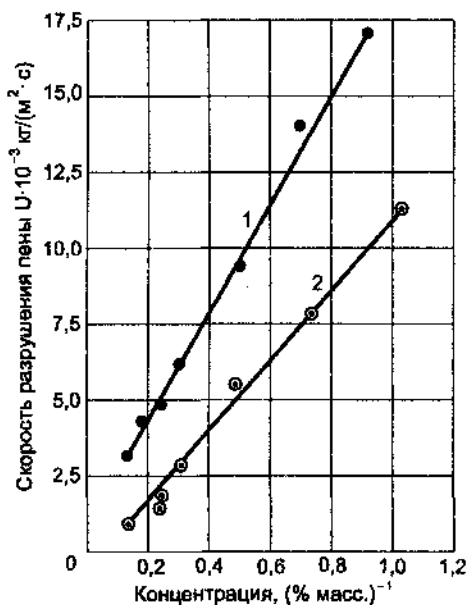


Рис. 9.23. Влияние концентрации полиакриловой кислоты с молекулярной массой $1,4 \cdot 10^4$ (1) и $5 \cdot 10^2$ (2) на устойчивость пены к этанолу

условие протекания процесса, а именно: $(d\sigma/dC)_{C=C_0} \neq 0$. Здесь C_0 — концентрация растворителя в водно-органической смеси.

Типичные результаты экспериментальных измерений иллюстрируются на рис. 9.24. Увеличение концентрации фторсодержащего ПАВ с одновременным ростом содержания полимера ведет к получению пены, устойчивой при более высокой доле неводного компонента в смеси.

Создание оптимальной рецептуры пленкообразующего пенообразователя осуществляется в рамках условного треугольника, границы которого очерчены с одной стороны пенообразующими свойствами, с другой — совместимостью компонентов в растворе, с третьей — обеспечением собственной устойчивости пены к конкретной полярной жидкости или группе веществ. Существенными ограничениями являются требования экономического характера и дефицитности компонентов.

Для примера на рис. 9.25 представлена тройная фазовая диаграмма системы основных компонентов пленкообразующей композиции («Форэгол»)

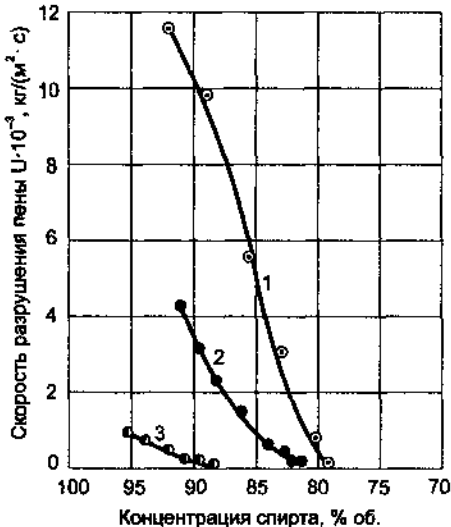
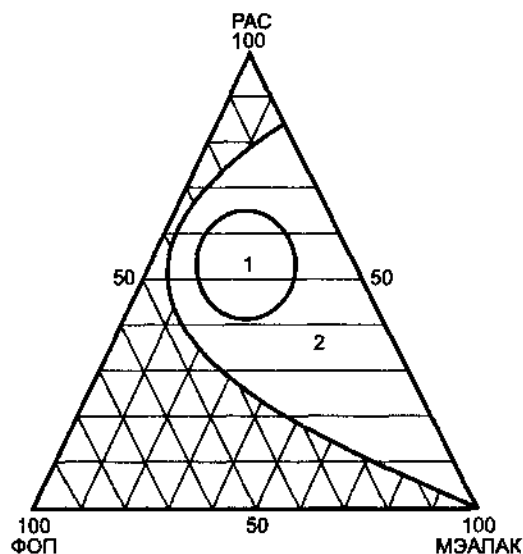


Рис. 9.24. Влияние концентрации этилового спирта на скорость контактного разрушения пленкообразующей пены, содержащей различное количество пенообразователя (% об.): 1 — 3,0; 2 — 5,0; 3 — 10,0



[51, 52], созданной на базе фторсодержащего четвертичного аммонийного соединения и моноэтаноламинового соединения полиакриловой кислоты.

Рис. 9.25. Фазовая диаграмма совместимости компонентов пленкообразующего пенообразователя, содержащего: алкиларилсульфонаты (РАС); фторсодержащее катионное ПАВ (ФОП); моноэтаноламиную соль полиакриловой кислоты (МЭАПАК). 1 — область образования устойчивой пены; 2 — гомогенная смесь компонентов

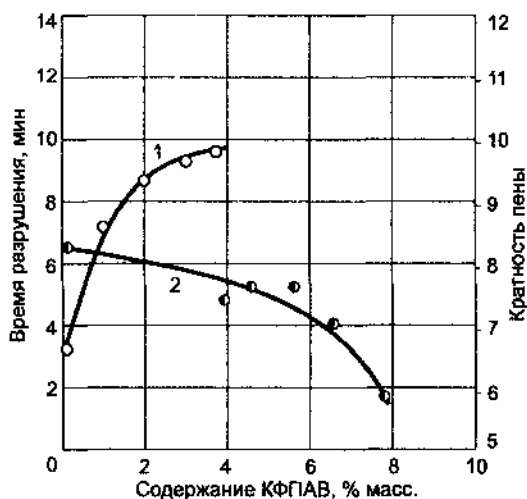


Рис. 9.26. Контактная устойчивость пены на поверхности изопропанола (1) и пенообразующая способность (2) из образцов универсального пенообразователя с различным содержанием КФПАВ ПОФ-9

Для обеспечения пенообразующих свойств композиция включала обычные углеводородные ПАВ — алкиларилсульфонаты натрия или вторичные алкилсульфаты натрия.

Область совместимости компонентов пенообразующей композиции

в случае применения РАС намного шире, чем для состава с ВАН, а диапазон, в котором удается получать устойчивые пены, например к этиловому спирту, еще уже. Увеличение в композиции доли катионного фторсодержащего вещества приводит к ухудшению пенообразующих свойств раствора (рис. 9.26), а повышение содержания ПАВ или ВАН заметно снижает устойчивость пены к полярным растворителям.

На рис. 9.26—9.27 показано влияние одного из компонентов состава универсального пенообразователя ПОФ-9 на устойчивость пены и пенообразующую способность водного раствора.

Увеличение содержания катионного ФПАВ приводит к возрастанию контактной устойчивости, но отрицательно влияет на пенообразующие свойства композиции.

Таким образом, разработка эффективного пенообразователя для тушения пожаров предусматривает всестороннее исследование роли каждого из компонентов состава и характера контактного взаимодействия пены с полярным растворителем.

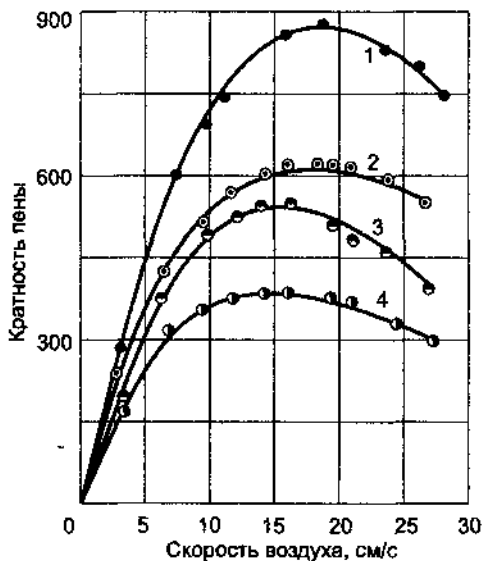


Рис. 9.27. Образование пены из растворов алкиларилсульфоната натрия с различным содержанием катионного фторсодержащего ПАВ ПОФ-9 (% масс.): 1 — 0; 2 — 0,05; 3 — 0,1; 4 — 0,2

ЛИТЕРАТУРА

1. Кучер В.М., Меркулов В.А., Жуков В.В. О стойкости воздушно-механической пены на поверхности углеводородных жидкостей // Горение и проблемы тушения пожаров: Матер. V Всесоюз. науч.-практ. конф. / ВНИИПО. — М., 1977. — С. 156.
2. Кучер В.М., Меркулов В.А., Жуков В.В. Исследование интенсивности разрушения пены полярными жидкостями // Там же. — С. 152.
3. Кучер В.М., Меркулов В.А., Жуков В.В. О скорости разрушения пены полярными жидкостями // Горение и проблемы тушения пожаров: Матер. V Всесоюз. науч.-практ. конф. / ВНИИПО. — М., 1979. — С. 126.
4. Кучер В.М., Меркулов В.А., Жуков В.В. Применение пены для тушения пламени алифатических спиртов и монокарбонновых кислот // Пожарная техника и тушение пожаров: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1981. — С. 60.
5. Кучер В.М., Меркулов В.А. Исследование механизма разрушения огнетушащих пен при контакте с поверхностью спиртов и органических кислот // Там же. — С. 11.
6. Меркулов В.А., Баратов А.Н., Кучер В.М. Исследование процессов контактного разрушения огнетушащих пен гидрофильными жидкостями // Пожарная техника и тушение пожаров: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1982. — С. 42.
7. Кругляков П.М., Таубе П.Р. Пеногасящая способность высших жирных спиртов // Химия и химическая технология: Изв. высш. учеб. завед. СССР. — М., 1967. — 1. — С. 98.
8. Кругляков П.М., Таубе П.Р. Исследование пеногасящей способности высших жирных спиртов // Журн. прикл. хим. — 1971. — Т. 44. — № 1. — С. 129.
9. Балакирев А.А., Тихомиров В.К. О взаимодействии пены с некоторыми жидкостями // Коллоидн. журн. — 1968. — Т. 30. — № 4. — С. 490–493.
10. Плетнёв М.Ю. О механизме пеногасящего действия полярных органических жидкостей // Коллоидн. журн. — 1981. — Т. 43. — № 4. — С. 826–827.
11. Кожанов Б.П., Плетнёв М.Ю., Власенко И.Г. Корреляция пенообразования и устойчивости смешанных водно-углеводородных пен с коэффициентом растекания // Коллоидн. журн. — 1983. — Т. 45. — № 3. — С. 563.
12. Кругляков П.М., Котова Т.Т. О роли растекания противопенных веществ при химическом пеногашении // ДАН СССР. — 1969. — Т. 168. — № 4. — С. 865–867.
13. О предотвращении пенообразования в моющих средствах на основе неионных ПАВ / Корецкий А.Ф., Смирнова А.В., Корецкая Т.А., Кругляков П.М. // Журн. прикл. химии. — 1977. — Вып. 1. — Т. 50. — С. 84–88.
14. Кругляков П.М., Корецкая Т.А. К механизму гетерогенного пеногашения // Пены. Получение, применение: Матер. Всесоюз. науч.-практ. конф. 1: Физико-химия пен / ВНИИПО. — М., 1974. — С. 124–134.

15. *Корецкая Т.А.* О механизме предупреждения пенообразования в растворах неионных поверхностно-активных веществ // Коллоидн. журн. — 1977. — Т. 39. — № 3. — С. 571–572.

16. *Кругляков П.М., Таубе П.Р.* Химическое пеногашение в производстве сульфатной целлюлозы // Хим. перераб. древесины. — 1966. — № 1. — С. 9–10; Применение химических пеногасителей при промывке сульфатной целлюлозы // Бумажная промышленность. — 1966. — № 7. — С. 10–20.

17. *Шароварников А.Ф.* Контактное втягивание пен органическими растворителями // Коллоидн. журн. — 1980. — Т. 42. — № 5. — С. 1021.

18. *Шароварников А.Ф.* Исследование механизма контактного взаимодействия органических растворителей с водными пенами // Пожарная техника и тушение пожаров / ВНИИПО. — М., 1978. — С. 111.

19. *Шароварников А.Ф.* Механизм контактного разрушения пен органическими растворителями // Пены. Их получение и применение: Матер. II Всесоюз. науч.-практ. конф. — Шебекино, 1979. — С. 32.

20. *Шароварников А.Ф.* Контактное разрушение пен водно-органическими смесями // Горение и проблемы тушения пожаров: Матер. VI Всесоюз. науч.-практ. конф. / ВНИИПО — М., 1979. — С. 32.

21. *Шароварников А.Ф., Феоктистов А.Е.* Исследование кинетики разрушения пен водноорганическими смесями // Средства и способы пожаротушения: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1980. — Вып. 7. — С. 82.

22. *Шароварников А.Ф.* О характере взаимодействия горючих гидрофильных растворителей с пенами // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1982. — С. 51.

23. *Шароварников А.Ф.* К вопросу о механизме контактного разрушения пен органическими веществами // Коллоидн. журн. — 1983. — Т. 45. — № 3. — С. 616.

24. *Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. — М.: Иностран. лит-ра, 1948. — 583 с.

25. *Тихомиров В.* Пены. Теория и практика их получения и разрушения. — М.: Химия, 1983. — 264 с.

26. *Ребиндер П.А.* Поверхностные явления в дисперсных системах // Коллоидная химия: Избр. тр. — М.: Наука, 1978. — С. 368.

27. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы. — М.: Химия, 1982. — 400 с.

28. Капиллярные эффекты и гидростатическая устойчивость пен / *Перцов А.В., Чернин В.Н., Чистяков Б.Е., Шукин Е.Д.* // Докл. АН СССР. — Т. 238. — № 6. — С. 1396.

29. *Чернин В.Н.* Влияние капиллярных эффектов и контакта с углеводородами на устойчивость пен: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М.: Изд-во МГУ, 1979. — 17 с.

30. Справочник химика / Под ред. *Б.П. Никольского*. — М.-Л.: Химия, 1964. — Т. 3. — С. 926.

31. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества. — Л.: Химия, 1981. — 304 с.
32. Поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. *А.А. Абрамзона*. — Л.: Химия, 1979. — 376 с.
33. А. с. 929122 (СССР). Состав пенообразователя для тушения пожаров / *Шароварников А.Ф., Казаков М.В., Дяглева Л.К.* // Открытия. Изобретения. — 1982. — № 19.
34. А. с. 874077 (СССР). Пенообразователь для тушения пожаров / *Шароварников А.Ф., Зеленкин В.М., Пучкова Г.М. и др.* // Открытия. Изобретения. — 1981. — № 39.
35. А. с. 929121 (СССР). Состав пенообразователя для тушения пожаров / *Шароварников А.Ф., Зеленкин В.М., Пономаренко В.А.* // Открытия. Изобретения. — 1982. — № 19.
36. *Райдил Э.К.* Химия поверхностных явлений / ОНТИ-Химтеорет. — Л., 1936. — 421 с.
37. *Шинода К., Накагави Т., Тамамуси Б., Исемути Т.* Коллоидные поверхностно-активные вещества. — М.: Мир, 1966. — С. 128.
38. *Мусабеков К.Б., Алибов Ж.А., Самсонов Г.В.* Взаимодействие синтетических полиэлектролитов с ПАВ. I: Ионобменное взаимодействие слабых полиэлектролитов с бромистым цетилтриметиламмонием // Коллоидн. журн. — 1978. — Т. 40. — № 4. — С. 164–172.
39. *Айдарова С.Б., Мусабеков К.Б., Жубанов Б.А.* Вязкость и поверхностное натяжение водных растворов солей полиакриловой кислоты с додецилсульфатом натрия и бромистым цетилпиридинием // Изв. АН КазССР. Сер. хим. — 1981. — № 4. — С. 17–20.
40. *Абилов Ж.А., Мусабеков К.Б., Самсонов Г.В.* Взаимодействие синтетических полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами. III: Ионобменное взаимодействие слабоосновных полиэлектролитов с анионными поверхностно-активными веществами // Прикладная и теоретическая химия. / МВ и ССО КазССР. — Алма-Ата, 1977. — Вып. 9. — С. 164–172.
41. *Плетнёв М.Ю., Ерёмин Л.Д.* Ассоциация натрийлаурилсульфата с неионогенными полимерами (изотермы смачивания) // Коллоидн. журн. — 1980. — Т. 42. — № 6. — С. 1192.
42. Взаимодействие полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами / *Мусабеков К.Б., Легкунец Р.Е., Жубанов Б.А., Абилов Ж.А.* // Тр. ин-та хим. наук АН КазССР. — 1980. — Т. 51. — № 44. — С. 104.
43. *Gilany T., Wolfram E.* Interaction of polymers with surfactants in aqueous solution. — Proc. Int. Conf. On Colloid and Surface Science, Budapest, 1975, V. 1, p. 633.
44. *Ross S., Patterson R.* Innate inhibition of foaming and related capillary effects in partially miscible ternary systems // J. Phys. Chem., 1979, V. 83, № 17, p. 2226.

45. А. с. 929125 (СССР). Пенообразователь для тушения пожаров / Зеленкин В.М., Шароварников А.Ф., Феоктистов А.Е. и др. // Открытия. Изобретения. — 1982. — № 19.
46. А. с. 929123 (СССР). Пенообразователь для тушения пожаров / Феоктистов А.Е., Шароварников А.Ф., Зеленкин В.М. и др. // Открытия. Изобретения. — 1982. — № 19.
47. А. с. 965434 (СССР). Пенообразователь для тушения пожаров / Зеленкин В.М., Спицина Н.И., Шароварников А.Ф. и др. // Открытия. Изобретения. — 1982. — № 38.
48. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. — Л.: Химия, 1974. — С. 352.
49. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии / В 2-х кн. — Сер: Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. — М.: Химия, 1981. — 812 с.
50. Кругляков П.М., Таубе П.Р. Влияние вязкости и концентрации растворов поверхностно-активных веществ на синерезис пен // Успехи коллоидной химии. — М.: Наука, 1979. — С. 304.
51. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л.: Химия, 1967. — 259 с.
52. Русанов А.И. Термодинамика поверхностных явлений. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1960. — 180 с.

10. ТУШЕНИЕ ПОЖАРОВ ПЕНОЙ (Теоретические основы процесса)

Пена является наиболее эффективным средством тушения пожаров нефти в резервуарах и в амбарах для хранения нефти. В зависимости от специфики защищаемого объекта используются различные виды пенообразователей и пены различной кратности.

При тушении пожаров в резервуаре и при аварийном истечении нефти применяют низкократную пену кратностью от 3 до 6, полученную из растворов фторсинтетических пенообразователей, а при тушении пожара в помещении насосной по перекачке нефтепродуктов, — высокократные пены кратностью более 400.

Для получения пены высокой кратности применяют углеводородные синтетические пенообразователи, а для формирования низкократной пены используют фторсинтетические составы, которые не смешиваются с углеводородами и придают водному раствору необычайно низкое поверхностное натяжение.

Отдельная группа пенообразователей предназначена для тушения пламени водорастворимых горючих жидкостей, которые получили название «полярные»: это — спирты, кетоны, эфиры и т. д.

10.1. Механизм тушения пламени ГЖ пеной

Механизм тушения горючих жидкостей пеной во многом определяется природой горючего, составом и свойствами компонентов пенообразователя, структурой пены и способом подачи ее в процессе тушения.

Горение ГЖ происходит в паровой фазе при наличии и доступе кислорода воздуха, поэтому для прекращения пожара достаточно прекратить доступ в зону реакции одного из компонентов — горючего или окислителя либо отделить эти компоненты пространственно.

Применение пены позволяет снизить скорость испарения за счет создания механической преграды для диффузионного и конвективного выноса паров в зону взаимодействия с поступающим кислородом воздуха.

Поддержание на поверхности ГЖ определенного слоя пены возможно только при условии его постоянной подпитки свежей пеной, так как пена разрушается под действием теплового потока от факела пламени и в результате контактного взаимодействия с органической жидкостью. Поэтому в процессе тушения пена находится в непрерывном движении, перемещаясь по поверхности горючего, а скорость ее растекания зависит от вязкости и предельного напряжения сдвига пены, от величины поверхностного

давления, направленного навстречу движущейся пене, и удельной скорости контактного разрушения пены горючей жидкостью.

Детализацию механизма тушения пожаров ГЖ пеной можно провести используя наиболее характерные ситуации:

1. Тушение нефтепродуктов обычными углеводородными пенообразователями пеной средней кратности из эжекционных пеногенераторов.

2. Тушение пожаров нефтепродуктов фторсинтетическими пенообразователями.

3. Тушение водорастворимых полярных ГЖ углеводородными и фторсодержащими пенообразователями.

Разновидности процесса горения жидкостей

• *Вид очага горения:* открытый резервуар; горение через проем в крыше; пролив жидкости на твердой и водной поверхности; газожидкостный факел; масштаб и режим горения.

• *Химическая природа горючего:* нефтепродукты; полярные водорастворимые и нерастворимые в воде; индивидуальные и смесевые.

• *Пожаровзрывоопасные свойства:* температура вспышки, концентрационные пределы воспламенения, температурные пределы воспламенения, скорость выгорания, адиабатическая температура горения.

• *Механизм и скорость прогрева жидкости при горении:* наличие гомо-термического слоя; вскипание и выброс; профиль изменения температуры жидкости.

• *По степени черноты пламени и окраске горючей жидкости:* бесцветные, окрашенные, яркие без дыма и с дымом; прозрачные, черные.

• *По температуре кипения:* сжиженные газы, стабильный газоконденсат, ЛВЖ, ГЖ.

• *По реакции на водные средства пожаротушения:* гидролизующиеся, смешивающиеся без эксцессов, с выбросами.

Тепло- и массообмен при горении жидкостей в резервуарах тесно связаны между собой, поскольку интенсивность тепловыделения при горении однозначно связана со скоростью подачи пара горючего в зону реакции, т. е. с испарением горючего, а величина этой скорости зависит от количества тепла, поступившего к жидкости от факела пламени.

Схематически процесс горения жидкости в резервуаре можно разделить на ряд взаимосвязанных стадий:

- испарение молекул горючего;
- приток окислителя (воздуха) в зону горения;
- формирование горючей паровоздушной смеси;
- прогрев паров и окислителя перед горением;
- собственно горение, химическая реакция, продукты горения, тепловыделение;

- подвод тепла к поверхности горючей жидкости от факела пламени;
- отвод тепла в глубь жидкости и в окружающую среду.

Испарение жидкости происходит при любой температуре и имеет определенную скорость и до горения. При испарении часть тепла расходуется на фазовое превращение, поэтому температура жидкости на поверхности даже при длительном горении должна быть ниже температуры кипения. Чем выше скорость испарения, тем больше это различие. Отвод пара от поверхности жидкости происходит за счет конвективного мольного потока пара и диффузии пара под действием перепада парциального давления паров горючего у поверхности в окружающей среде.

В процессе горения жидкости происходит ее прогрев на всю глубину слоя горючего в резервуаре. Наиболее сложным явлением в этом плане является образование гомотермического слоя, толщина которого непрерывно растет, если не приняты меры для интенсивного отвода тепла. Гомотермический слой образуется при горении бензина, нефти, а также смесей горючих соединений, имеющих большое различие в плотности и температурах кипения.

Непрерывное перемещение границы прогрева жидкости в ее глубину делает процесс горения нестационарным, что резко затрудняет количественное описание горения жидкостей в резервуарах.

При горении бензина скорость выгорания составляет 5 мм/мин, а скорость прогрева вглубь — более 10 мм/мин. Аналогично скорость выгорания нефти составляет около 3 мм/мин, а скорость нарастания гомотермического слоя — 9...15 мм/мин, т. е. нефть и бензин быстрее прогреваются в толщу горючего, чем выгорают с поверхности.

Этот факт является причиной выброса нефти, когда разогретый до температуры 160...180 °С гомотермический слой распространяется в нефти до дна резервуара, где всегда имеется слой воды, выделяющейся из нефти в процессе ее отстоя.

Если нефть содержит эмульгированную воду, с помощью которой она вытесняется из пластов земли, то при пожаре нефть первоначально будет деэмульгироваться и вода из верхнего слоя нефти опустится на дно резервуара. По мере выгорания температура поверхностного слоя превысит 100 °С и по мере распространения вглубь большая зона эмульсии окажется перегретой по отношению к эмульгированной воде. В результате произойдет вскипание капелек воды и из резервуара начнет изливаться вспененная нефть.

Как выброс, так и вспенивание нефти резко осложняют процесс тушения пожара, поэтому, когда горит нефть, необходимо предпринимать энергичные меры для охлаждения резервуара, но при этом всячески следует избегать попадания воды на разогретую поверхность горючего.

Описанная особенность горения нефти и бензина учитывается при организации тушения пожара. Такие пожары тушатся, как правило, пеной

средней кратности, содержание воды в которой очень мало, либо низкократной пеной на фторированной основе, которую подают в слой горючего.

По мере всплывания пена увлекает к поверхности непрогретую нефть, которая смешивается с поверхностным слоем и снижает его температуру, поэтому вспенивания не происходит, а по мере накопления пена предотвращает дальнейшее испарение горючего и препятствует поступлению тепла от факела пламени к горючему.

Для эффективного применения пены при тушении пожаров ГЖ необходимо выявить основные факторы, определяющие скорость выгорания жидкости, а также рассмотреть способы передачи тепла от факела пламени к поверхности горючей жидкости.

10.2. Механизм контактного разрушения пены углеводородами в процессе тушения пожара

В процессе тушения пожара пена непрерывно разрушается в результате теплового воздействия факела пламени и от контактного взаимодействия с горючей жидкостью.

При описании тушения пламени пеной наибольший интерес вызывает процесс проникновения горючего пара через слой пены, в результате чего над различными участками пенного слоя возникают языки пламени. При этом языки пламени периодически перемещаются по поверхности, то исчезая, то появляясь вновь. Типичная картина изолирующего действия пены представлена на рис. 10.1–10.3.



Рис. 10.1. Тушение пожара нефти в резервуаре подачей низкократной фторсинтетической пены в основание резервуара (подслойный способ)

Огнетушащая эффективность пены зависит от характера ее взаимодействия с нефтепродуктом и определяется, в первую очередь, соотношением величин их поверхностного натяжения, взаимным смачиванием и самопроизвольным растеканием на границе раздела фаз.

Способность пены предотвращать поступление горючего пара в зону горения характеризуется изолирующей эффективностью пены, которая зависит от типа пенообразователя, структуры пены и природы горючей



Рис. 10.2. Фрагмент тушения пламени углеводорода низкократной пеной



Рис. 10.3. Иллюстрация «прорыва» пара горючего через слой пены

жидкости. Чем меньше пара проходит через слой пены, тем выше ее изолирующая эффективность.

При объяснении изолирующего действия пены ряд исследователей связывали этот параметр с дисперсностью пены, полагая, что высокодисперсная пена имеет большую прочность структуры, что должно препятствовать «прорыву» пузыря с горючим паром от поверхности горючего через пенный слой.

На самом деле пузырь, заполненный паром горючей жидкости, не способен самопроизвольно подняться через слой пены, в которой пузырьки заполнены воздухом, поскольку плотность пара горючей жидкости всегда выше плотности воздуха.



Рис. 10.4. Иллюстрация устойчивого парообразования через слой низкократной пены

Например, при тушении пламени гептана плотность его насыщенного пара при температуре, близкой к температуре кипения, в 2,5 раза превышает плотность воздуха.

Поэтому прорыв пара через слой пены связан не с самопроизвольным всплыванием пузыря с паром, а с вытеснением пара из полости, которая образуется в результате разрушения пенных пленок, контактирующих с нефтепродуктом.

Разрушение пенных пленок происходит в результате растекания по их поверхности

углеводорода. Чем выше поверхностное натяжение водного раствора пенообразователя, тем больше скорость растекания нефтепродукта и тем больше вероятность «прорыва» пара горючего через слой пены.

10.3. Закономерности формирования пограничного слоя пены

Огнетушащее действие пены определяется, прежде всего, ее способностью резко снижать скорость поступления паров горючего в зону горения.

Механизм проникновения паров горючего через слой пены определяется структурой границы контакта пены с растворителем и характером их взаимодействия.

Структура пограничного слоя, формирующегося при соприкосновении пены с жидкостью, зависит от соотношения величин поверхностного натяжения раствора в пенных пленках и смешанного растворителя. Условием растекания водного раствора по поверхности углеводорода является снижение свободной энергии системы после образования водной пленки, т. е. поверхностная энергия углеводорода и водной пленки должна быть ниже, чем у исходного углеводорода:

$$f_{1/0} = \sigma_0 - (\sigma_1 + \sigma_{10}) > 0 ,$$

где $f_{1/0}$ — коэффициент растекания раствора по углеводороду; σ_0 , σ_1 и σ_{10} — поверхностное натяжение соответственно водного раствора, горючей жидкости и границы «раствор — углеводород».

Самопроизвольное растекание водной пленки произойдет при условии $f_{1/0} > 0$; в этом случае пленка будет равновесной и устойчивой.



Рис. 10.5. Фрагмент процесса тушения пожара нефти пленкообразующим пенообразователем

Если величина коэффициента растекания раствора пенообразователя по горючей жидкости больше нуля, то возможно формирование пограничного слоя, схема которого представлена фрагментом «а» на рис. 10.7. Эта структура наиболее эффективна в плане снижения скорости испарения горючего, поскольку вся поверхность покрыта слоем водной пленки.

На рис. 10.5 и 10.6 показана эффективность изолирующего действия водной пленки, предотвращающей испа-

Рис. 10.6. Фрагмент завершающей стадии процесса тушения пожара нефти пленкообразующим пенообразователем



рение нефти в условиях крупномасштабного эксперимента тушения пожара низкократной пеной, полученной из фторсинтетического пенообразователя.

Параметры пенообразователя соответствовали условиям фрагмента «а» на рис 10.7. Наличие водной пленки на «открытых» участках поверхности нефти предотвращает повторное воспламенение горючего.

В этом случае появление горючих паров возможно только после диффузионного проникновения молекул через водную пленку. Этот процесс протекает очень медленно, поэтому пары горючего над пленкой и над слоем пены практически отсутствуют. Наличие сплошной водной пленки практически прекращает испарение органической жидкости, поскольку коэффициент

диффузии молекул горючего в воде на 4–5 порядков ниже, чем в воздухе, а растворимость углеводорода в водной пленке очень мала. Обеспечить условие $f_{1/0} > 0$ удается только при использовании особой группы фторсодержащих пенообразователей, применение которых позволяет снизить поверхностное натяжение водного раствора до необычайно низких величин, меньших, чем поверхностное натяжение углеводорода. Этот случай (см. рис. 10.7,а) описывается следующим набором параметров:

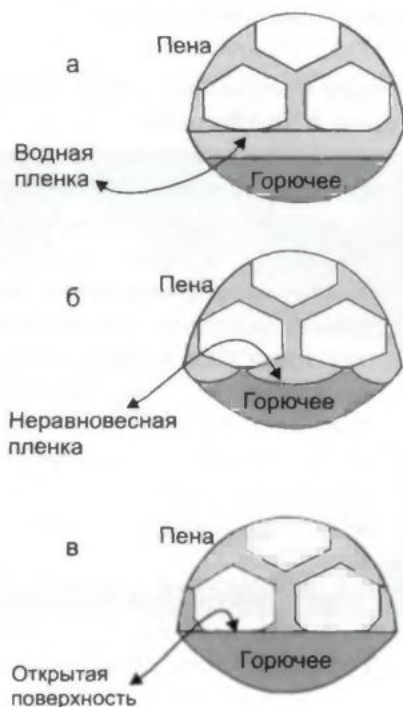


Рис. 10.7. Фрагменты структуры пограничного слоя пены с горючей жидкостью, иллюстрирующие: а — наличие равновесной самопроизвольно растекающейся пленки; б — возможность образования неравновесной пленки; в — отсутствие водной пленки, но преимущественное смачивание пеной поверхности горючего

$$f_{1/0} > 0; \quad f_{1/0} > f_{0/1}; \quad \sigma_1 \ll \sigma_0. \quad (10.1)$$

Параметр $f_{0/1}$ вводится для демонстрации возможности растекания углеводородной смеси по водному раствору, если концентрация пенообразователя очень мала и не обеспечивает существенного снижения поверхностного натяжения.

В случае (см. рис. 10.7,б), который характеризуется набором параметров:

$$f_{1/0} < 0; \quad f_{1/0} > f_{0/1}; \quad \sigma_1 < \sigma_0, \quad (10.2)$$

термодинамически устойчивая водная пленка на горючей жидкости не образуется, т. е. поверхность горючего покрыта не сплошной пленкой. Профиль контакта пенных пленок с топливом выглядит в виде смачивающих, но не растекающихся менисков (см. рис. 10.7,б).

Возможно образование неравновесной пленки — как результат слияния смачивающих менисков пленок, особенно при использовании высокодисперсной пены. В этом варианте существует поверхность испарения, хотя она и минимальна.

В случае когда величины поверхностного натяжения раствора и горючего близки или равны друг другу:

$$f_{1/0} > f_{0/1}; \quad f_{1/0} < 0; \quad \sigma_1 \approx \sigma_0, \quad (10.3)$$

водная пленка на границе раздела отсутствует. Пенные пленки и каналы ограниченно смачивают горючую жидкость. Пограничный слой пузырьков сверху замкнут пленками раствора, а снизу — органической жидкостью. В этой ситуации возникает устойчивая поверхность испарения. Площадь открытой поверхности испарения жидкости определяется дисперсностью пены (фрагмент «в» на рис. 10.7):

$$f_{1/0} \approx f_{0/1}; \quad f_{1/0} < 0; \quad \sigma_1 > \sigma_0. \quad (10.4)$$

Пенные пленки смачиваются углеводородом. Поверхность испарения большая, поскольку пограничный слой пенных пузырьков в большей мере образован горючей жидкостью (фрагмент «г» на рис. 10.7).

Эта и предыдущая (см. рис. 10.7,в) ситуации реализуются, когда в растворе используется недостаточная концентрация пенообразователя, или молекулы пенообразователя выпадают в осадок в результате взаимодействия с солями, или концентрат пенообразователя не успевает раствориться в воде за короткий промежуток времени с момента эжекции в водный поток до попадания в пеногенератор.

Наконец, такая ситуация может возникнуть при использовании некондиционного пенообразователя, который в принципе не может обеспечить низкое поверхностное натяжение рабочего раствора.

10.4. Влияние степени покрытия поверхности горения на удельную скорость термического разрушения пены

При тушении нефтепродуктов скорость контактного разрушения пены углеводородом много меньше, чем от термического воздействия факела пламени, поэтому рассмотрим факторы, определяющие скорость термического разрушения пены.

Скорость термического разрушения пропорциональна величине теплового потока зоны горения. Причем тепловой поток от факела пламени изменяется от максимальной величины, соответствующей условиям стационарного горения жидкости, до очень малых значений по мере подачи пены на горящую поверхность нефтепродукта и образования сплошного изолирующего пенного слоя. Величина удельной скорости термического разрушения пены также снижается в процессе тушения. Разрушение пены происходит при нагреве жидкости в пенных пленках до температуры, при которой молекулы пенообразователя теряют поверхностную активность на границе раздела фаз.

В первый момент тушения удельный тепловой поток на поверхность пены имеет максимальную величину. По мере продвижения пены открытая поверхность горячей жидкости уменьшается, сокращается поток пара горючего вещества в зону горения и, соответственно, уменьшается плотность теплового потока к поверхности от факела пламени. Поэтому удельная скорость разрушения пены будет переменной величиной.

Причина термического распада пены, стабилизированной обычными углеводородными ПАВ, заключается в утрате поверхностной активности их молекулами при температуре раствора 70...95 °С. При этих температурах молекулы ПАВ десорбируются с границы раздела «раствор — воздух», пленка пены теряет устойчивость и слой пузырьков разрушается.

Пены, полученные из фторированных ПАВ (ФПАВ), обладают повышенной термической устойчивостью. В отличие от углеводородных ПАВ фторированные не утрачивают поверхностной активности и не десорбируются с поверхности пенных пленок даже при нагревании раствора до температуры 90...95 °С. Поэтому пены из ФПАВ разрушаются в результате испарения воды из наружного слоя пенных пленок. Удельное количество тепла, необходимое для испарения воды, в 8–10 раз больше, чем затраты тепла на нагревание ее до температуры кипения, поэтому термическая устойчивость пены из фторсодержащих пенообразователей в 5–8 раз выше, чем из традиционно используемых составов.

Несмотря на указанное отличие в термической устойчивости пен, стабилизированных различными типами пенообразователей, анализ зависимости удельной скорости термического разрушения пены от степени покрытия поверхности горячей жидкости одинаков, хотя количественные параметры, которые входят в расчетные соотношения, различны. Так, ла-

параметр Q_0 для обычных пен будет означать удельное количество тепла, необходимое для нагревания раствора до температуры, при которой утрачивается поверхностная активность, а для фторированных — это удельное количество тепла, необходимое для испарения воды при температуре кипения.

Количество тепла q_0 , поступающее от факела пламени к поверхности горючей жидкости в стационарном режиме горения, можно выразить через удельную массовую скорость ее выгорания U'_m и удельную теплоту испарения Q_z :

$$U'_m = \frac{q_0}{Q_z S_0}; \quad (10.5)$$

$$q_0 = 2U'_m Q_z S_0. \quad (10.6)$$

Учитывая, что примерно такое же количество тепла отводится на прогрев жидкости в глубину, в формулу (10.5) введем коэффициент 2.

Если часть поверхности закрыть, то уменьшится поток пара в зону горения и снизится тепловой поток к поверхности, т. е. он составит только часть от q_0 :

$$q_s = q \frac{S_z}{S_0}, \quad (10.7)$$

где S_z — площадь поверхности испарения.

По мере растекания пены по ГЖ площадь испарения S_z уменьшается, а площадь под пеной S_f возрастает. Очевидно, что

$$S_f + S_z = S_0. \quad (10.8)$$

Введем понятие степени покрытия поверхности ГЖ пеной θ . Для этого предыдущее соотношение разделим на общую площадь поверхности ГЖ до тушения S_0 . При этом отношение S_f/S_0 обозначим через θ , т. е. $\theta \equiv S_f/S_0$, поэтому

$$S_z/S_0 = 1 - \theta. \quad (10.9)$$

Поток тепла, падающий на единицу площади поверхности, с учетом предыдущих выражений:

$$q_f = q_s/S_0; \quad (10.10)$$

$$q_f = 2U'_m Q_z (1 - \theta). \quad (10.11)$$

Полагая, что скорость разрушения пены определяется испарением горизонтальных пленок, на долю которых приходится третья часть объема жидкости пены, получим, что удельная массовая скорость разрушения пены в 3 раза превышает скорость испарения пленок U'_f :

$$U'_m = 3U'_f = \frac{3q_f}{Q_o}; \quad (10.12)$$

$$U'_m = \frac{6U'_m Q_e}{Q_o} (1 - \theta) = U'_o (1 - \theta), \quad (10.13)$$

где

$$U'_o = \frac{6U'_m Q_e}{Q_o}. \quad (10.14)$$

Формула (10.13) получена для высокодисперсной пены с низкой кратностью — не более 10. Для пены с иной структурой соотношение между объемами жидкости в пленках и в пене в целом иное. Чем выше кратность, тем меньше жидкости приходится на пленки пены, поэтому можно ожидать, что с увеличением кратности термическая устойчивость пены снизится.

Рассчитаны значения u_f для пены на основе пенообразователей ПО-1Д ($T_{кр} = 65^\circ\text{C}$), ПО-3АИ ($T_{кр} = 75^\circ\text{C}$) и фторированных пенообразователей «Форэтол» и «Универсальный». В качестве горючей жидкости принят гептан. Средняя величина удельной массовой скорости выгорания гептана равна $0,02 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$:

ПО-1Д: $u_m = 141,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с});$

ПО-3АИ: $u_m = 103,4 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с});$

«Форэтол» и

«Универсальный»: $u_m = 12,3 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}).$

Скорость термического разрушения при $\theta = 0,5$ составляет соответственно $1,165 \cdot 10^{-3}$; $0,853 \cdot 10^{-3}$ и $0,1015 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/\text{с}$.

Сопоставление расчета с результатами эксперимента проведено на примере тушения бензина марки А-76 в резервуаре с площадью поверхности 10 м^2 пенообразователем «Ива». Результаты представлены на рис. 10.10. Совпадение между расчетом и практическими измерениями вполне удовлетворительное. Некоторое расхождение значений минимального удельного расхода пенообразователя обусловлено тем, что в данной модели не учитывается влияние факела пламени на пену, поэтому на практике величина Q_{\min} будет больше расчетной. По формуле (10.13) максимальная скорость теплового разрушения будет при степени покрытия поверхности $\theta = 0,5$, поскольку при $\theta = 0,5$ производная $dV_f/d\theta = 0$, поэтому в дальнейших расчетах целесообразно использовать величину удельной скорости разрушения пены, рассчитанную по формуле (10.13) при $\theta = 0,5$.

Эта же величина численно равна критической интенсивности подачи пены, а смысл $J_{кр}$ заключается в том, что вся пена, поданная с удельным расходом $J = V'_f$, разрушается под действием теплового потока от факела пламени; при этом поверхность горения покрыта пеной только частично.

Экспериментальное изучение интенсивности разрушения пены и скорости термического разрушения при различной степени покрытия горячей поверхности представлены на рис. 10.8–10.9. Использовали углеводородные пенообразователи ПО-1Д и ПО-3АИ и фторсинтетические «Форэтол» и «Универсальный». Получена удовлетворительная сходимость эксперимента с расчетным значением скорости термического разрушения пены.

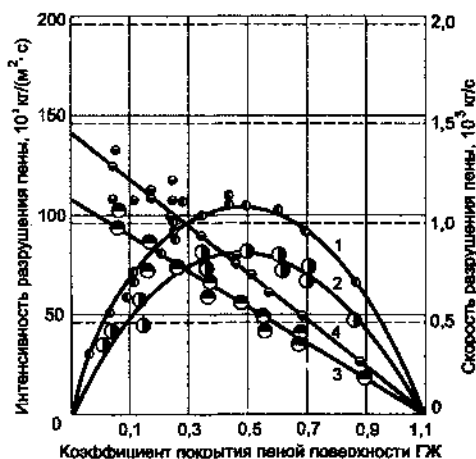


Рис. 10.8. Скорость (1, 2) и интенсивность термического разрушения (3, 4) пены на основе ПО-1Д (1, 3) и ПО-3АИ (2, 4) под воздействием тепловых потоков зоны горения

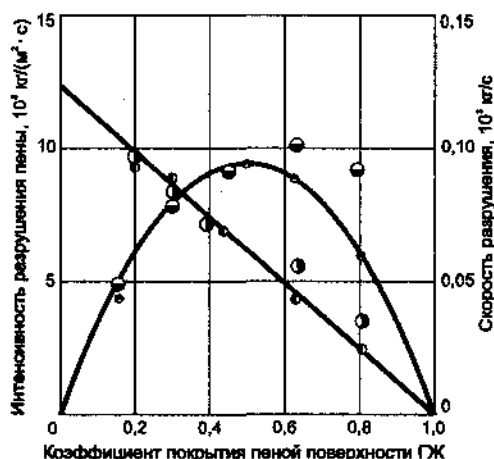


Рис. 10.9. Скорость и интенсивность термического разрушения пены на основе пенообразователя «Универсальный»

Таким образом, интенсивность разрушения пены под действием теплового потока зоны горения зависит от степени покрытия пеной горячей поверхности, от вида пенообразователя, природы горючей. Численное значение скорости термического разрушения пены можно оценить по формуле (10.13). Максимальная скорость термического разрушения пены достигается при покрытии половины площади зеркала горючей жидкости пеной.

10.5. Тушение пролива нефти пеной низкой кратности

Эффект тушения пламени горючей жидкости во многом определяется составом пенообразующей композиции и способом подачи пены на поверхность органической жидкости.

Мерой эффективности пенообразователя при тушении горючей жидкости служит критическая интенсивность, которая определяется как ми-

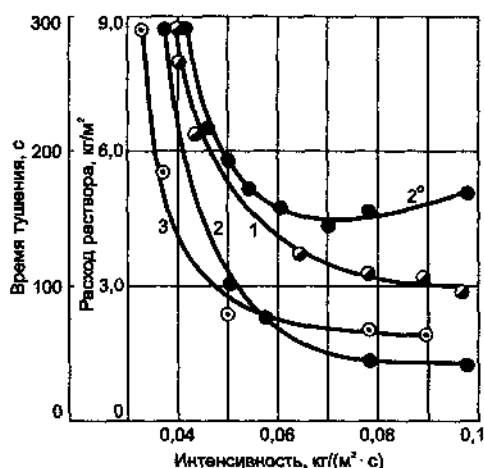


Рис. 10.10. Зависимость времени тушения бензина А-76 (1, 2°, 3) и расхода раствора «Полюс» (2) от интенсивности подачи пены из пенообразователей: 1 — «Ива»; 2, 2° — «Полюс»; 3 — «Морозко»

Зависимость времени тушения единицы площади поверхности горючей жидкости от интенсивности подачи раствора. Такая зависимость показана на рис. 10.10 на примере обработки данных для пенообразователя «Полюс». Минимум на кривой $Q - J$ (где Q — удельный расход пенообразователя) указывает на существование оптимальной интенсивности подачи пенообразующего раствора при тушении пламени нефтепродуктов.

Применение модели с различным скоростным напором пенной струи для описания процесса тушения горючих жидкостей пеной

Анализ процесса тушения горючих жидкостей пеной проводился в работах И.И. Петрова, В.Ч. Реутта.

Рассмотрим две модели, различающиеся величиной скоростного напора пенной струи на поверхность горючей жидкости, отвечающие условию (рис. 10.11):

модель «а»:

$$U_a^2/2g > \tau/\rho_f g; \tag{10.15}$$

модель «б»:

$$U_a^2/2g < \tau/\rho_f g, \tag{10.16}$$

где U_a — линейная скорость пенной струи;

минимальная интенсивность подачи пенообразующего раствора, к значению которой асимптотически приближается кривая, характеризующая зависимость времени тушения от интенсивности подачи рабочего раствора.

На рис. 10.10 приведены результаты испытаний огнетушащей эффективности пены, полученной из пенообразователей «Ива», «Морозко» и «Полюс». По мере снижения интенсивности подачи пены время тушения экспоненциально нарастает, устремляясь к бесконечности при некоторой интенсивности, соответствующей кривой J_k .

Если перемножить величину интенсивности на соответствующее ей значение времени тушения, то можно проанализировать зависимость расхода пенообразователя на тушение единицы площади поверхности горючей жидкости от интенсивности подачи раствора.

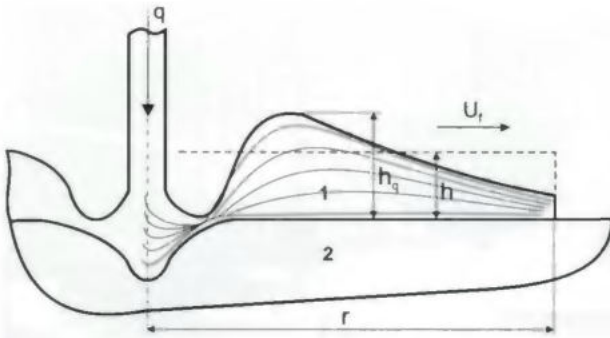


Рис. 10.11. Схема движения пены при наличии гидравлического «прыжка» при подаче пены непосредственно на поверхность горючей жидкости: 1 — пена; 2 — горючая жидкость; q — секундный массовый расход пены; h — средняя толщина пенного слоя; h_q — толщина пенного слоя в «прыжке»

g — ускорение свободного падения;
 τ — предельное напряжение сдвига;
 ρ_f — плотность пены.

Первая модель ближе к реальной и соответствует случаю тушения пеной больших поверхностей (рис. 10.12), а модель «б» отвечает стендовым опытам с малыми размерами горелки (рис.10.13).

Так, при $\tau = 5$ Па, $K = 60 \tau / \rho_f \cdot g = 3$ см, а скорость струи, соответствующая этому напору, $U_\tau = 0,75$ м/с. В стендовых опытах скорость струи пены не превышает 0,5 м/с, но при получении пены с помощью стандартных пеногенераторов типа ПГС ее скорость составляет порядка 5 м/с.

По мере увеличения скоростного напора пенной струи в месте ее падения образуется воронка на поверхности горючей жидкости. Глубина воронки H стремится к некоторому критическому значению, обычно близкому к диаметру ее основания. Повышение скоростного напора ведет к наруше-



Рис. 10.12. Иллюстрация скоростного напора пенной струи при тушении пожара в амбаре с нефтью

Рис. 10.13. Тушение бензина в стендовых условиях с низким скоростным напором пенной струи



нию сплошности пенного потока из-за периодического перекрытия воронки, которое происходит за счет действия поверхностных сил жидкости.

Величина критической скорости может быть определена из формулы для расчета давления струи P на вогнутую поверхность воронки. Применительно к данному случаю (см. рис. 10.11)

$$p_U = c_f U^2 S_f (\cos \varphi + 1), \quad (10.17)$$

где S — площадь поперечного сечения пенной струи;

φ — угол возврата струи.

При больших скоростях $\varphi \rightarrow 0^\circ$, а форма воронки приближается к цилиндрической. Учитывая, что скоростной напор струи будет уравновешен весом вытесненной жидкости, с помощью формулы (10.3) оценено значение критической скорости, которое составило 5...8 м/с. Следовательно, модель «а» соответствует диапазону скоростей от 2 до 7 м/с.

Различие в скоростном напоре пены приводит к изменению в соотношении сил, обуславливающих движение пены и препятствующих ему. В общем случае движение пены происходит под действием нескольких сил: скоростного напора пены F_U ; гидростатического давления пенного столба F_n ; усилия, связанного с преодолением предельного напряжения сдвига в наружном слое пены F_τ ; силы поверхностного давления, сосредоточенной по наружной кромке пены F_σ ; силы трения пены с горючей жидкостью F_s .

Баланс сил

$$F_U + F_n - F_s - F_\sigma - F_\tau = 0. \quad (10.18)$$

Для модели «а» с большими скоростями струи $F_U \gg F_n$, а $F_s \gg F_\sigma + F_\tau$ баланс имеет следующий вид:

$$F_U - F_s = 0. \quad (10.19)$$

В модели «б» скорости U_1 и U_0 малы, здесь: $F_n \gg F_U$ и $F_\sigma + F_\tau \gg F_s$, поэтому равновесие сил сводится к составляющим:

$$F_n - F_\sigma - F_\tau. \quad (10.20)$$

В первой модели скорость движения пены и профиль пенного слоя зависят от скоростного напора и трения о поверхность жидкости, а в модели «б» определяющим является соотношение сил, сосредоточенных по периметру пены, и гидростатического перепада давления в ней.

Скоростной напор пены, выбрасываемый из воронки, приводит в движение пену. Чем выше скорость падающей струи, тем глубже воронка и тем больше угол, под которым пена выбрасывается на поверхность жидкости.

Увеличение угла ϕ должно уменьшить величину горизонтальной составляющей скорости и увеличить ее вертикальную компоненту. Поэтому повышение расхода пены должно увеличить толщину пенного слоя и в меньшей степени ускорить продвижение пены от центра.

Следовательно, в рамках этой модели путем увеличения расхода пены нельзя добиться мгновенного покрытия поверхности, поскольку пена пойдет преимущественно на увеличение толщины пенного слоя.

Рассмотренная модель движения пены является аналогом гидравлического «прыжка», имеющего место при падении водной струи, для которого характерным является линейная зависимость толщины слоя в «прыжке» от расхода жидкости. В данной модели вводится аналогичное предположение, что толщина слоя пены в непосредственной близости от падающей пены пропорционально нарастает по мере увеличения расхода пены, т. е.

$$h_q = \beta q. \quad (10.21)$$

где h_q — максимальная толщина слоя пены;

β — константа, мало изменяющаяся с ростом q .

Минимальная толщина слоя пены h_τ при естественной гравитации определяется равенством: $\tau/h_\tau \cdot \rho_f g = 1$, из которого следует:

$$h_\tau = \tau/\rho_f \cdot g. \quad (10.22)$$

Выражение для h используется при анализе материального баланса пены в процессе тушения горючей жидкости.

Если разрушение пены происходит по всей площади контакта с горючей жидкостью с одинаковой удельной скоростью U , которая остается неизменной в течение всего периода времени тушения (при тушении волоразтворимых горючих жидкостей предполагается, что небольшое разбавление не изменит величины U), то материальный баланс пены может быть представлен уравнением

$$q \Delta t = S U \Delta t + \Delta S \rho_f h, \quad (10.23)$$

где q — массовый расход пены.

Для модели «а» толщина слоя пены определяется массовым расходом и плотностью и не зависит от времени, поэтому вначале можно решить уравнение (10.23) и затем подставить значение h через q .

Решение уравнения (10.23) для граничных условий $t = 0$ при $S = 0$ имеет вид:

$$\ln \left(\frac{q - US}{q} \right) = \frac{U}{\rho_f h} \cdot t, \quad (10.24)$$

Заменим q/S_0 на J , т. е. $J = q/S_0$, где S_0 — площадь поверхности резервуара. Получим формулу

$$t = -\frac{h\rho_a}{KU} \ln \left(1 - \frac{U}{J} \right), \quad (10.25)$$

где вместо ρ_f введена кратность пены K ; $\rho_f = \rho_o K$;
 ρ_o — плотность пенообразующего раствора.

Введем обозначения:

$$a = \beta S_0 n / 2; \quad \vartheta = h_1 n / 2; \quad n = \rho_o / (KU). \quad (10.26)$$

Величину q заменили на J путем деления на площадь поверхности резервуара:

$$t = -(aJ + \vartheta) \ln \left(1 - \frac{U}{J} \right). \quad (10.27)$$

Анализ формулы (10.27) предусматривает рассмотрение ее предела при $J \rightarrow \infty$:

$$\lim_{J \rightarrow \infty} (-t) = \lim \left\{ aJ \ln \left(1 - \frac{U}{J} \right) + \vartheta \ln \left(1 - \frac{U}{J} \right) \right\}; \quad (10.28)$$

$$\lim_{J \rightarrow \infty} (-t) = -aU \ln \left\{ \lim \left(1 - \frac{U}{J} \right)^{-J/U} \right\} = -aU. \quad (10.29)$$

Наличие предела — постоянной величины aU — позволяет отыскать оптимальную интенсивность подачи пены J_{opt} , при которой удельный расход пены на тушение единицы площади поверхности горючей жидкости Q окажется минимально возможным.

Удельный расход пены рассчитывается по формуле

$$Q = Jt = (aJ^2 + \vartheta J) \ln \left(1 - \frac{U}{J} \right). \quad (10.30)$$

Минимальное значение Q_{\min} определим, приравняв производную от Q к нулю:

$$\frac{dQ}{dJ} = (2aJ + \varepsilon) \ln \left(1 - \frac{U}{J} \right) + aU + \frac{\varepsilon U}{J} = 0. \quad (10.31)$$

Разложим выражение под логарифмом в ряд Маклорена и для рассмотрения ограничимся двумя первыми членами этого ряда. Получим квадратное уравнение, один из корней которого положителен и равен:

$$J_{\text{opt}} = U \left(1 + \sqrt{1 + \varepsilon/(2aU)} \right). \quad (10.32)$$

Величина $\varepsilon/(2aU)$ может быть преобразована к виду:

$$\frac{\varepsilon}{2aU} = \frac{h\tau}{2hq} \frac{1}{U}. \quad (10.33)$$

В области интенсивностей, близких к оптимальным, можно принять, что отношение h_τ/U близко к h_q/J . В этом случае величина $\varepsilon/(2aU) \cong 0,5$ и, соответственно,

$$J_{\text{opt}} = 2,2U. \quad (10.34)$$

Удельная скорость контактного разрушения пены равна критической интенсивности подачи пенообразующего раствора, т. е. $U \approx J_K$, поэтому

$$J_{\text{opt}} \cong 2,2J_K. \quad (10.35)$$

Минимальный расход пенообразователя на тушение единицы площади поверхности горючей жидкости определяется подстановкой значения $J = 2,2U$.

Преобразуем формулу (10.30) к виду:

$$Q_{\min} = 2aJ^2 \ln \left(1 - \frac{U}{J} \right) \left(1 + \frac{U}{aJ} \right). \quad (10.36)$$

Величина $\varepsilon/(aU)$ анализировалась ранее и в области интенсивностей, близких к оптимальным: $\varepsilon/(aU) \cong 1$. Соответственно, упрощается вид формулы:

$$Q_{\min} = 2aJ^2 \ln \left(1 - \frac{U}{J} \right). \quad (10.37)$$

Используя ряд постановок и выражение $J = 2,2U$, получим формулу

$$Q_{\min} = 2,9 \frac{\rho_o h_q}{K} \frac{U}{J}. \quad (10.38)$$

В соответствии с формулой (10.38) минимальный расход пенообразователя прямо пропорционален удельной скорости контактного разрушения пены, высоте пенного слоя вблизи места подачи пенной струи и обратно пропорционален кратности пены.

Запишем уравнение материального баланса:

$$q d\tau = \rho_f h S_0 d\theta + u_m S_0 \theta d\tau, \quad (10.39)$$

где q — секундный расход пены, кг/с;

ρ_f — плотность пены, кг/м³;

h — средняя высота слоя пены, м.

Учитывая, что

$$u_m = u_o (1 - \theta), \quad (10.40)$$

где

$$u_o = u'_m \frac{Q_z}{z Q_o}, \quad (10.41)$$

преобразуем уравнение материального баланса, предварительно разделив обе части уравнения на исходную площадь поверхности жидкости S_0 , обозначив отношение $q/S_0 \equiv J$:

$$J d\tau = \rho_f h d\theta + u_o (1 - \theta) \theta d\tau. \quad (10.42)$$

После разделения переменных и приведения дифференциального уравнения к виду, удобному для интегрирования, получим:

$$d\tau = \frac{h \rho_f d\theta}{\theta^2 u_o + (-u_o) \theta + J}. \quad (10.43)$$

Проинтегрировав уравнение (10.43) в пределах

$$\text{от } \tau = 0, \theta = 0 \text{ до } \tau = \tau_m \text{ и } \theta = 1, \quad (10.44)$$

получим выражение

$$\tau_m = \frac{4h\rho_f}{\sqrt{(4J - u_o)u_o}} \cdot \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{u_o}{(4J - u_o)}}. \quad (10.45)$$

Критическая ситуация тушения, когда время $\tau \rightarrow \infty$, реализуется в случае нулевого значения подкоренного выражения в знаменателе дроби, стоящей перед «arctg», т. е.

$$\tau \rightarrow \infty \text{ при } 4J - u_o = 0,$$

откуда получим выражение для критической интенсивности подачи пены:

$$J_{кр} = \frac{u_0}{4} = \frac{u_m^0 Q_z}{4zQ_a}. \quad (10.46)$$

Выразив u_0 через $J_{кр}$ в выражении (10.45), после упрощения получим:

$$\tau_m = \frac{h \rho_f}{\sqrt{(J - J_{кр}) J_{кр}}} \cdot \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{J_{кр}}{J - J_{кр}}}. \quad (10.47)$$

Для практических расчетов времени тушения для случаев, когда $J \geq 2J_{кр}$, выражение тригонометрической функции может быть представлено первым членом степенного ряда, т. е.

$$\tau_m = \frac{\rho_f h}{J - J_{кр}}. \quad (10.48)$$

При этом погрешность определения времени тушения для интенсивностей, превышающих критическую в 2 раза и более, составит не более 15 %.

Представим среднюю толщину пенного слоя в виде полусуммы толщин в месте всплывания пены из-под слоя нефтепродукта h_q и минимального тушащего слоя h_0 (см. рис. 10.11), причем $h_q = \beta J$, а h_0 — величина постоянная, определяемая природой пенообразователя, дисперсностью и кратностью пены. Параметр β определяется отношением

$$\beta = \frac{h_0}{3J_{кр}}. \quad (10.49)$$

Тогда

$$h = \frac{1}{2}(h_0 + h_q) = \frac{1}{2}(h_0 + \beta J) \quad (10.50)$$

или

$$h = \frac{1}{2} h_0 \left(1 + \frac{J}{3J_{кр}} \right). \quad (10.51)$$

Подставим выражение (10.51) в формулу (10.48), получим:

$$\tau_m = \frac{\rho_f h_0}{J - J_{кр}} \left(1 + \frac{J}{3J_{кр}} \right). \quad (10.52)$$

Формула (10.52) описывает зависимость времени тушения от интенсивности подачи пены при любом значении $J \geq 2 J_{кр}$.

Огнетушащая эффективность пены обусловлена ее изолирующей способностью. Покрывая поверхность горючей жидкости, пена резко снижает скорость поступления паров углеводорода в зону горения.

Достаточным условием потухания пламени легковоспламеняющихся горючих жидкостей является снижение концентрации паров горючего в его смеси с воздухом до величины, соответствующей нижнему концентрационному пределу воспламенения (НКПВ), что в принципе возможно достичь и охлаждением жидкости до температуры, соответствующей нижнему температурному пределу воспламенения (НТПВ) жидкости от открытого источника пламени. Следовательно, пена должна снизить скорость поступления горючего пара в зону горения до такой величины, которую бы имела жидкость без пены при температуре, равной НТПВ.

Для тушения пожаров нефти и нефтепродуктов в резервуаре необходимо правильно рассчитать общее количество огнетушащих средств, интенсивность их подачи и время тушения. Уметь рассчитывать эти параметры необходимо как при проектировании систем и средств пожаротушения, так и при организации боевой работы по тушению пожаров.

Зависимость времени тушения от интенсивности подачи пены выведена на соотношением (10.47):

$$\tau_m = \frac{h \rho_f}{\sqrt{(J - J_{кр}) J_{кр}}} \cdot \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{J}{J - J_{кр}}}.$$

Из представленной формулы следует, что с увеличением интенсивности подачи пены физическое время тушения снижается от бесконечности при $J = J_{кр}$ до нуля при $J \rightarrow \infty$.

Количество огнетушащих средств, потраченное на тушение единицы площади пожара, определяют из выражения

$$Q_{уд} = J \tau_m. \tag{10.53}$$

Тогда удельный расход раствора пенообразователя, необходимый для тушения пожара, составит:

$$Q_{уд} = \frac{J h \rho_f}{\sqrt{(J - J_{кр}) J_{кр}}} \cdot \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{J_{кр}}{J - J_{кр}}}. \tag{10.54}$$

В соответствии с видом этой формулы по мере увеличения интенсивности подачи пены удельный расход первоначально снизится до некоторого минимального значения, а затем начнет возрастать, т. е. существует интенсивность, при которой удельный расход пены будет минимальным. Если в качестве критерия оптимального тушения принять минимальные

удельные затраты огнетушащего вещества на тушение, то величину оптимальной интенсивности можно определить, приравняв первую производную от удельного расхода по интенсивности подачи к нулю:

$$\frac{dQ_{уд}}{dJ} = 0.$$

В связи с тем что выражение (10.54) содержит в себе \arctg , провести его оптимизацию в явном виде возможно только с помощью вычислительной техники методом численного интегрирования.

Приняв в программе расчета

$$h = h_0(1 + J/3 J_{кр}),$$

получим выражение

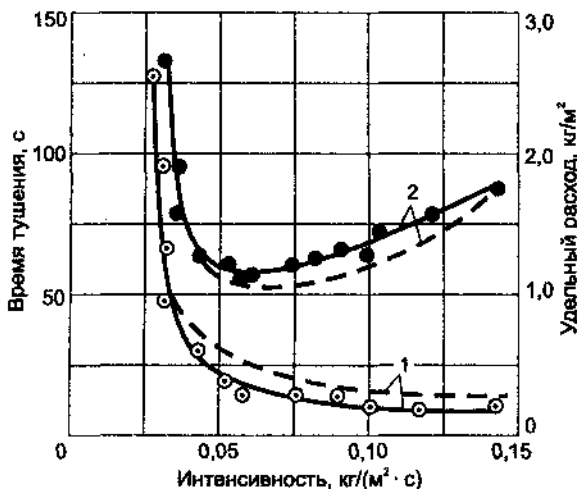
$$J_{opt} = 2,5 J_{кр}.$$

Таким образом, оптимальная интенсивность пены, не загрязненной нефтепродуктом, выше критической величины в 2,5 раза.

Для практических расчетов по оценке ориентировочного времени тушения от интенсивности подачи целесообразно замснить выражение \arctg степенным рядом. В простейшем случае ограничение первым членом ряда даст простое и компактное выражение.

При учете двух членов ряда получается несколько усложненное выражение

$$\tau_m = \frac{h \rho_f (3J - 2J_{кр})}{3(J - J_{кр})}. \quad (10.55)$$



Графическое отображение зависимости $\tau_f = f(J)$ по этой формуле представлено на рис. 10.14.

Рис. 10.14. Зависимость времени тушения (1) и удельного расхода пены (2) от интенсивности подачи пены при тушении бензина марки А-76 пенообразователем «Ива». Пунктир — расчетные данные

Учет третьего члена ряда даст выражение следующего вида:

$$\tau_m = \frac{h\rho_f}{4} \left\{ \frac{2}{J - J_{кр}} + \frac{J}{(J - J_{кр})^3} \right\}. \quad (10.56)$$

Анализ упрощений показывает, что при $J \geq 2J_{кр}$ расхождение функции всех выражений не превышает 5 %.

Графический анализ этих выражений дает основание ограничиться первым членом ряда, а все упрощения можно использовать только для пены, не включающей в себя нефтепродукты.

10.6. Тушение полярных органических жидкостей

При тушении полярных органических жидкостей важно знать степень разбавления растворителя пенообразующим раствором после тушения пламени.

Объемная концентрация органического компонента после тушения C_m снизится в соответствии с формулой

$$C_m = \frac{V_0}{V_0 + \Delta V}, \quad (10.57)$$

где V_0 — исходный объем органической жидкости;

ΔV — объем пенообразующего раствора.

Величина ΔV определяется удельным расходом Q и площадью поверхности резервуара S_0 : $\Delta V = Q S_0$.

Повышение интенсивности подачи пенообразующего раствора в соответствии с формулой (10.57) приведет к уменьшению времени покрытия резервуара, причем доля водного раствора в конечной смеси должна постепенно снижаться.

При интенсивности $J > J_{opt}$ удельный расход пенообразователя возрастает, поэтому разбавление неводной жидкости усилится. Повышение концентрации неводного компонента происходит высоким темпом, а понижение выражено слабее. На практике отчетливо прослеживается начальный участок — возрастание доли органической жидкости, а снижение величины C_m оказывается незаметным. На рис. 10.15 показана зависимость времени тушения и концентрации спирта от интенсивности подачи пенообразующего раствора при тушении этанола пеной средней кратности ($K = 65$) в резервуаре с площадью зеркала 10 м^2 . На этом же рисунке даны результаты расчета.

Вплоть до оптимальной интенсивности наблюдается удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных значений концентрации спирта в смеси после тушения пламени.

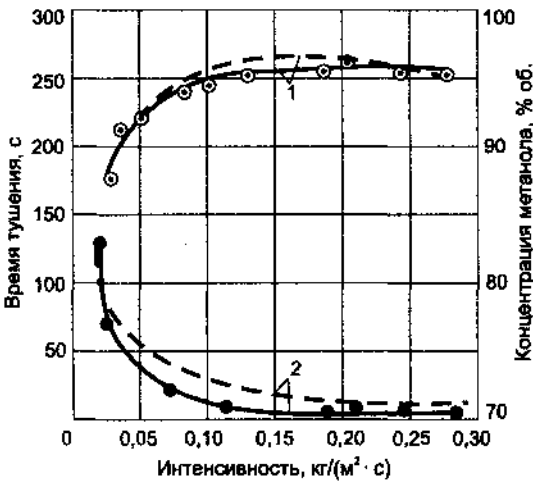


Рис. 10.15. Зависимость времени тушения (2) и концентрации метанола (1) от интенсивности подачи раствора пенообразователя «Форэтол»; пунктир — расчетные данные

Удовлетворительное согласие расчетных кривых и результатов эксперимента показывает правомерность предложенной модели, в которой учитывается влияние скоростного напора пенной струи на толщину пенного слоя.

Рассмотрим возможные варианты контактного взаимодействия пены с горючей жидкостью в процессе тушения пламени. Пусть при радиальном движении пены от центра разрушению подвергается только наружная кромка пены и скорость ее контактного разрушения будет пропорциональна длине наружного периметра пены.

Запишем выражение для материального баланса пены:

$$q \Delta t = 2 \pi r U_L \Delta t + 2 \pi r \Delta r \rho_f h. \quad (10.58)$$

Решение уравнения (9.58) с учетом начальных условий $r = 0$ при $t = 0$ представлено формулой

$$-t = \frac{h \rho_f}{U} \left\{ \frac{q}{2 \pi U_L} \ln \left(1 - \frac{2 \pi r U}{q} \right) + r \right\}. \quad (10.59)$$

Рассмотрим предел этой функции при $q \rightarrow \infty$:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} \left\{ \frac{q}{2 \pi U_L} \ln \left(1 - \frac{2 \pi r U_L}{q} \right) \right\} = -r. \quad (10.60)$$

Следовательно, $\lim_{q \rightarrow \infty} t = 0$, т. е. эта модель без учета «гидравлического прыжка» не может иметь оптимальной интенсивности подачи пены.

В следующем варианте принимается, что при радиальном движении пены разрушению подвергается наружный слой пены шириной l . Уравнение материального баланса имеет вид:

$$q \Delta t = 2 \pi r h \rho_f l U_L \Delta t + 2 \pi r h \rho_f \Delta r. \quad (10.61)$$

Приведем его к форме, удобной для интегрирования:

$$d = \frac{1}{U_L l} \frac{r dr}{r + (-q/2\pi\rho_f h l U_L)}. \quad (10.62)$$

После интегрирования и определения константы интегрирования по начальным условиям

$$t = 0, r = 0$$

получим решение уравнения:

$$t = -\frac{1}{U_L l} \left\{ r + \frac{q}{2\pi h l U_L \rho_f} \right\} \ln \left(1 - \frac{2\pi h \rho_f U_L l r}{q} \right). \quad (10.63)$$

Предел этой функции при $q \rightarrow \infty$

$$\lim_{q \rightarrow \infty} \left\{ \frac{q}{2\pi h \rho_f U_L l} \ln \left(1 - \frac{2\pi h \rho_f U_L l r}{q} \right) \right\} = -r. \quad (10.64)$$

Следовательно, как и в предыдущем варианте, $\lim_{q \rightarrow \infty} t = 0$.

Рассмотренные варианты взаимодействия пены с растворителем показали, что учет различной геометрии контакта не позволяет выявить оптимальные параметры процесса тушения пеной.

Вместе с тем подстановка в конечные соотношения величины h позволяет решить вопрос оптимизации процесса, получить взаимосвязь критической и оптимальной интенсивностей, определить минимальный расход пенообразователя на тушение единицы поверхности и рассчитать степень разбавления водорастворимой жидкости.

Таблица 10.1

Результаты тушения пламени различных горючих жидкостей пенообразователем «Форзтол»

Растворитель	Вязкость при 20 °С, 10 ⁻³ Па·с	Интенсивность, кг/(м ² ·с)	
		критическая	оптимальная
Спирты:			
Метанол	0,597	0,017	0,037
Этанол	1,200	0,020	0,044
Бутанол	2,950	0,060	0,130
Гептанол	6,600	0,016	0,035
Изопропанол	2,390	0,030	0,066
Диметилэтилкарбинол	3,950	0,065	0,140
Метилизобутилкарбинол	-	0,016	0,035

Растворитель	Вязкость при 20 °С, 10^{-3} Па · с	Интенсивность, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	
		критическая	оптимальная
Кислоты:			
Муравьиная	1,800	0,020	0,044
Уксусная	1,210	0,020	0,044
Масляная	1,560	0,020	0,044
Каприловая	—	0,015	0,033
Эфиры:			
Метилацетат	0,380	0,030	0,066
Бутилацетат	0,730	0,020	0,044
Прочие растворители:			
Ацетон	0,325	0,014	0,031
Метилизобутилкетон	—	0,040	0,088
Масляный альдегид	—	0,030	0,066
Гептан	0,417	0,008	0,020
Бензин А-76	—	0,010	0,022

Растворы этих композиций при содержании 3...6 % об. способны образовывать пену средней кратности на стандартном оборудовании — пеногенераторах эжекционного типа ГПС-600 и ГПС-200. При давлении раствора 0,5...0,6 МПа кратность составляет 65...80.

Для большей части веществ $J_k = 0,02 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Для сравнения отметим, что при тушении нефтепродуктов допускается значение J_k вдвое выше.

Отечественной промышленностью ранее не вырабатывался аналог пенообразователя «Форэтол», поэтому целесообразно провести сравнение его эффективности с лучшими зарубежными пенообразователями аналогичного назначения.

Испытывали пенообразователи: «Универсальная пена» (США), «Легкая вода» (США), «Флеб Алко» и «Флеб Лайт» (Франция), «Полидол» (Англия).

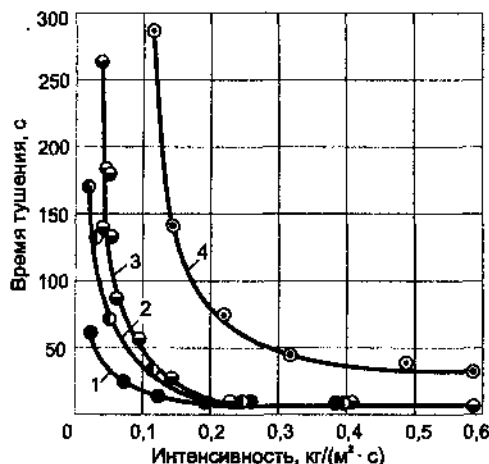


Рис. 10.16. Тушение пламени метанола пеной из растворов пенообразователей: 1 — «Форэтол»; 2 — «Универсальная пена» (США); 3 — «Флеб Алко Лайт» (Франция); 4 — «Полидол» (Англия)

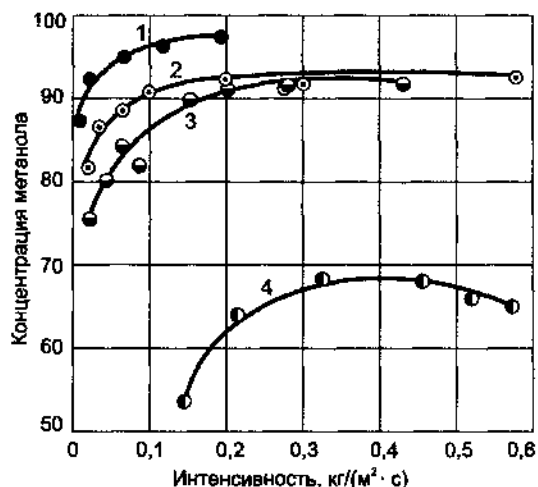


Рис. 10.17. Зависимость концентрации метанола от интенсивности подачи растворов пенообразователей при тушении метанола: 1 — «Форэтол»; 2 — «Универсальная пена» (США); 3 — «Флеб Алко Лайт» (Франция); 4 — «Полидол» (Англия)

По величине критической интенсивности и степени разбавления как метилового, так и этилового спиртов пенообразователь «Форэтол» соответствует уровню лучших зарубежных пенообразователей.

10.7. Тушение пожара заполнением помещения пеной высокой кратности

Анализ механизма тушения пожара в задымленной насосной пеной высокой кратности

Независимо от вида используемого генератора пены высокой кратности в первые секунды его работы в задымленном помещении пена практически не образуется. Чем лучше конструкция генератора и состав пенообразователя, тем меньше период индукции, в течение которого наличие дыма препятствует образованию пены. В период индукции задымленный воздух проходит через пеногенератор, и вследствие действия распыленной водной струи происходит частичная коагуляция частиц дыма, которые вместе с водой оседают на пол помещения. В результате происходит снижение концентрации дыма в помещении.

Поэтому тушение пожара в задымленной насосной пеной высокой кратности происходит в два этапа. На первом этапе пена практически не образуется и через пеногенератор проходят продукты горения, которые скопились в насосной в результате горения пролива нефтепродукта.

После снижения концентрации дыма в воздухе насосной до максимально допустимой начинается процесс образования пены, но из-за предварительного воздействия дыма на материал генератора образование пены происходит с меньшей интенсивностью, чем на свежем воздухе.

По опыту зарубежных компаний принимается, что период индукции не должен превышать 30 с.

Количество генераторов пены определяют из двух вариантов расчета:

1) возможности пропустить за 30 с половину объема воздуха в помещении насосной;

2) обеспечить процесс тушения пламени в насосной за время не более 60 с.

Принимается вариант с большим количеством генераторов пены.

Например, при площади пола насосной $S_0 = 300 \text{ м}^2$ и высоте $H = 6,0 \text{ м}$ вентилируемый объем помещения V_w составит:

$$V_w = 1800/2 = 900 \text{ м}^3.$$

Производительность одного генератора пены $q_G = 5 \text{ м}^3/\text{с}$.

Количество генераторов, обеспечивающих время индукции $\tau_I = 30 \text{ с}$, может быть определено по формуле

$$N_G = V_w / (q_G \cdot 30). \quad (10.65)$$

$$N_G = 900 / (30 \cdot 5,0) = 6.$$

Исходя из условий вентиляции необходимо использовать шесть генераторов производительностью $q_G = 5 \text{ м}^3/\text{с}$.

Схема расположения узла автономного приготовления рабочего раствора и установки дымоустойчивых генераторов высокократной полидисперсной пены для защиты насосной приведена на рис. 10.18.

Время тушения пожара в насосной оценивают по уравнению, полученному на основе модельных представлений о механизме тушения пожара пеной высокой кратности.

При этом учитывается

разрушение пены горящим топливом и дымом, оставшимся в воздухе насосной. Кроме этого,

при невысокой интенсивности подачи пены учитывается процесс самопроизвольного разрушения пены из-за возросшего капиллярного давления в пенных каналах. Формула для оценки времени тушения пожара в насосной получена в следующем виде:

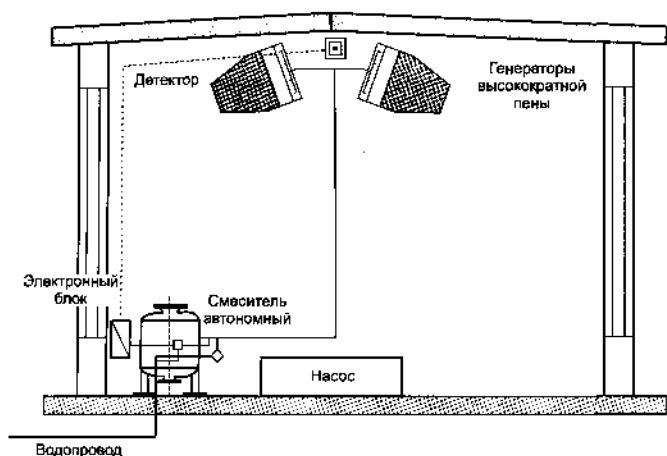


Рис. 10.18. Схема расположения пеногенераторов в помещении насосной

$$-\tau = \frac{S_o}{3U_s S_r + bS_o} \ln \left[1 - \frac{(S_o b + 3HU_s S_r)H}{q K_f - U_f n_f S_o} \right], \quad (10.66)$$

где S_o — площадь помещения, м²;

U_s — удельная скорость разрушения пены от воздействия дыма, м³/(м²·с);

$S_r = S_o/r$;

r — средний радиус пенных пузырьков, м;

b — коэффициент пропорциональности, л/с;

H — высота помещения, м;

q — секундный расход пенообразующего раствора, л/с;

U_f — удельная скорость разрушения пены пламенем нефтепродукта, м³/(м²·с);

$n_f < 1$, принимается равным 0,25;

S_f — суммарная площадь поверхности пенных пузырьков в помещении, м²;

$$S_f = \frac{3S_o}{r}.$$

Расчетное уравнение, представленное в виде формулы (10.66), позволяет определить величину критической интенсивности J_K подачи пенообразующего раствора через генераторы на единицу площади помещения наосной, при которой время тушения стремится к бесконечно большой величине.

$$J = \frac{(S_o b + 3HU_s S_r)H}{q K_f - U_f n_f S_o}$$



Рис. 10.19. Иллюстрация процесса образования высокократной полидисперсной пены на дымоустойчивых генераторах с многократной эжекцией воздуха

или

$$J_K = \frac{(S_o b + 3H U_s S_r) H + U_f n_F S_o}{K_f S_o} \quad (10.67)$$

Исходные параметры и константы

Площадь $S_o, \text{ м}^2$	Высота $H,$ м	Дым $U_s,$ м/с	Пламя, $U_f, \text{ м/с}$	$b, 1/\text{с},$ капил- лярность	Пузырь $r, \text{ м}$	$S_r, \text{ м}$	n_F
300	6	0,001	0,08	0,001	0,01	30000	0,25

Расчет времени тушения

$q_G, \text{ kg/c}$	N_G	$q, \text{ kg/c}$	K_f	$\text{TauT}, \text{ с}$
Расход одного генератора	Количество генераторов	Общий расход раствора	Кратность пены	Время тушения
2,0	4	8	400,	184,
3,0	4	12	400,	118,
6,0	4	24	400,	57,
8,0	4	32	400,	42,
10,0	4	40	400,	34,

Разрушение пены происходит во всем объеме пенного слоя от воздействия частиц дыма, находящихся в пузырьках пены, а также в поверхностном слое от воздействия гидростатического давления, которое развивается в пенных каналах.

11. ТУШЕНИЕ СМЕСЕВЫХ ВЫСОКООКТАНОВЫХ ТОПЛИВ НИЗКОКРАТНОЙ ПЕНОЙ «ПОДСЛОЙНЫМ» СПОСОБОМ

Применение менее опасных для окружающей среды автомобильных топлив, таких как бензин с добавками спиртов, делает актуальной проблему обеспечения пожарной безопасности резервуаров для хранения автомобильных топлив. В зарубежной практике используются в основном смесевые топлива. В состав такого топлива, как правило, входит бензин с добавками изопропилового или метилового спирта, содержание которого достигает 20 %. Кроме спирта, в смеси содержится метилизобутилкетон, который обеспечивает совместимость спирта с углеводородами.

В России аналогичные топлива пока производят в небольшом количестве, в основном на экспорт. В экологическом отношении смесевые топлива имеют явное преимущество перед бензином, поэтому следует предвидеть скорое увеличение объемов производства и потребления этого топлива в России. В связи с этим обеспечение пожарной безопасности резервуаров со смесевыми топливами становится актуальной задачей.

Предварительные испытания процесса тушения смесевых топлив, проведенные с использованием традиционных углеводородных пенообразователей, не дали положительного результата, поскольку такая пена при контакте с горячей смесью быстро разрушалась. Фторсодержащие пленкообразующие пенообразователи оказались более эффективными. В зависимости от вида пенообразователя критическая интенсивность подачи пены изменялась в широком диапазоне. Наибольшей эффективностью отличались пенообразователи, имеющие в своем составе полисахарид.

Проблемы, решаемые в данной работе, появились сравнительно недавно, в начале 70-х годов, но в этот период интенсивно развивались исследования в смежных областях, связанных с разработкой новых способов тушения нефтепродуктов [1–4], включая исследования «подслояного» способа тушения пожаров нефти и нефтепродуктов [5–10] и применение специальных пенообразователей для тушения пожаров спиртов [11, 12]. Появились исследования, в которых рассмотрен механизм огнетушащего действия пены [13–17]. На базе этих исследований возникла идея применения нового способа тушения пожара — «подслояной» подачи пены для противопожарной защиты резервуаров со смесевыми топливами.

Решение этой проблемы в принципе возможно, если удастся выбрать особый тип пены и пенообразователей, а также научно обосновать техно-

логический режим процесса тушения, при котором пены не разрушаются при длительном контакте с агрессивными растворителями.

В последнее время за рубежом и в России особый интерес проявляется к новому способу тушения пожаров в резервуарах — подаче низкократной пены в слой горючего [5–10]. Учитывая преимущества нового способа по сравнению с традиционно используемой системой пенокамер, расположенных по верхней кромке резервуара, в литературном обзоре особое внимание уделено работам, посвященным этой проблеме.

11.1. Тушение смесевых топлив низкократными пенами

Одна из первых исследовательских работ, посвященных вопросу тушения смесей бензина и углеводородов со спиртами [18], выявила ряд особенностей, сопровождающих процесс тушения и свободного горения смесевое топлива. Это внимание к проблеме связано с применением этих смесей в качестве автомобильного топлива, поэтому вопрос обеспечения пожарной безопасности смесевое топлива при хранении и транспортировке становится особенно актуальным. В работе исследуется возможность тушения пенами углеводородных топлив, содержащих добавки спирта, и моделирование процесса тушения жидкостей пенами. В опытах измеряли скорость выгорания, плотность радиации от факела пламени, интенсивность подачи раствора пенообразователя, время полного тушения и удельный расход раствора пенообразователя на тушение. Два последних параметра оказались наиболее воспроизводимыми. Скорость выгорания составила (мм/мин): для топлива М — 15,6; ацетона — 3,4; изопропанола — 2,5; метанола — 2,0. Авторами [18] установлено, что хорошее соответствие наблюдается между результатами тушения на площади 50 и 4 м²; сделан вывод о том, что для получения надежных количественных данных следует проверять эффективность тушения пеной на площади не менее 4 м². Площадь 0,6 и 0,25 м² можно использовать для качественной оценки пенообразователя.

Приведены результаты огневых опытов по изучению горения и тушения нефтепродуктов, топлива М-15 (83 % бензина, 15 % метанола и 2 % изобутанола), метанола, изопропанола, ацетона и метилэтилкетона на площадях 50; 11; 4; 0,6 и 0,25 м² с помощью низкократной пены, получаемой из растворов различных пенообразователей. Пена из синтетического полимеробразующего пенообразователя оказалась наиболее эффективной для тушения спиртов и топлива М-15.

Фторпротеиновая спиртоустойчивая пена оказалась чувствительной к способу подачи и потребовала более высокой интенсивности подачи. Топливо М-15 оказалось возможным тушить также и пеной из обычного синтетического пенообразователя. Спирты, ацетон и метилэтилкетон раз-

рушают пену, и тушения не наблюдается. Опыты на площади 11 м² по тушению авиационного топлива и остатков бензина от опытов на 50 м² показали, что наибольшей огнетушащей способностью обладают пленкообразующие пенообразователи типа AFFF, удельный расход которых составил 0,1...0,22 л/м². Несколько менее эффективными оказались спиртоустойчивые пенообразователи, причем лучший из них — синтетический полимеробразующий пенообразователь; удельный расход их составлял 0,55 л/м². Наименьшую эффективность показали обычный синтетический, протеиновый и фторпротеиновый пенообразователи: их удельный расход для тушения составил 0,56...2,11 л/м².

Возможность применения фторпротеиновой пены для тушения смесевых топлив детально изучена в работе [19]. Авторы использовали широкий ряд смесей углеводородов и бензина с этиловым и метиловым спиртами. Авторы считают, что фторпротеиновые пены можно использовать при борьбе с пожарами смесей, содержащих приблизительно до 20 % этилового или метилового спирта в бензине. При увеличении концентрации спирта для тушения требуются иные пенообразователи.

К пенообразователям общего назначения относятся широко используемые фторпротеиновые смеси. Для исследования совместимости этого вида пены со смесями, содержащими до 26 % масс. этилового и 20 % масс. метилового спирта, проведена целая серия испытаний. Первоначальные испытания проводились в лабораторных условиях на горящем лотке с площадью поверхности 0,25 м², а затем — на глубоком резервуаре, где площадь горячей поверхности резервуара составляла от 9,5 до 100 м².

На первой стадии испытания проходили на небольшом круглом лотке диаметром 565 мм и высотой 155 мм. Для образования пены использовалась отводная труба при расходе 5 л/мин и среднем коэффициенте вспенивания 7:1 (кратность 7). Отводная труба и лоток соответствовали стандарту N42 Министерства обороны Италии [19]. Направление движения пены через насадку можно было регулировать с помощью перепускных рукавов. Испытывался пенообразователь FP 70 3 %-ной концентрации.

Программа работ включала исследование влияния толщины горячего слоя на процесс тушения пламени.

На лотке испытывались бензиновые смеси с 10; 12; 14; 16; 18 и 20 %-ным содержанием метилового и этилового спиртов. Затем в процессе испытания концентрация этилового спирта увеличилась до 22; 24 и 26 %. Смеси с 20 %-ным содержанием каждого вида спирта испытывались в резервуаре.

В полигонных условиях использовали два вида горючего: бензиновые смеси с 20 %-ным содержанием этилового спирта и 21 %-ным содержанием метилового спирта на площади 50 и 100 м². В металлическом лотке площадью 9 м² испытывалась дважды бензиновая смесь с 21 %-ным содержанием этилового спирта.

В лотке смешивали этиловый спирт с бензином. Для нормального смешивания в лоток выливали все количество этилового спирта, а затем из равномерно установленных по краю лотка резервуаров сливали бензин. Была неудачно проведена попытка смешать методом рециркуляции метиловый спирт с бензином в резервуарах, предназначенных для хранения горючих продуктов. Неудача была обусловлена наличием незначительного количества воды; нормальную смесь получили только после добавления 2 %-ного изобутилового спирта.

В полигонных условиях использовали фторированный пенообразователь Фтор «К», изготовляемый фирмой «Сильвани».

Результаты тушения смесей с содержанием 10...20 % масс. метилового спирта в бензине при различной интенсивности подачи пены показаны в виде кривой времени тушения на рис. 11.1. Полученные авторами [19] результаты тушения показывают, что тушить смесевые топлива во много раз труднее, чем обычный бензин.

Результаты лабораторных испытаний показывают, что пожары всех испытываемых смесей можно потушить фторпротесиновой пеной, но при увеличении процентного содержания спиртов в смеси необходимо значительно повысить интенсивность подачи пены. Авторы обнаружили сильное расслоение смесевое топлива при подаче в резервуар водной пены.

Испытания показали, что фторпротесиновую пену в принципе можно использовать для тушения пожара в резервуарах с бензином, содержащим до 20 % метилового или этилового спирта, но при этом интенсивность подачи пены должна быть не ниже $0,12 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

11.2. Контактное взаимодействие пены с полярными и смешанными растворителями

Систематические исследования процесса взаимодействия пены с полярными и смешанными растворителями при тушении пожара опубликованы в работах [20–70].

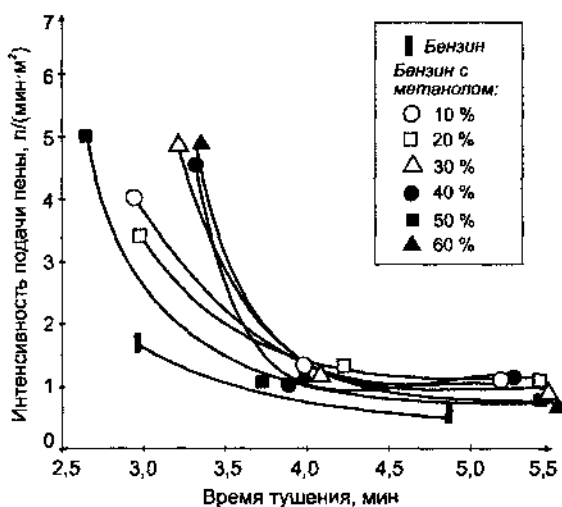


Рис. 11.1. Зависимость времени тушения от интенсивности подачи пены при тушении смесевое топлива бензин — метанол пенообразователем «К» фирмы «Сильвани» при разной концентрации метанола

Разрушение пены органическими жидкостями, начиная с работ Росса [71–73], многие исследователи связывают с наличием растекания в системе «пена — растворитель» [74–77]. Мерой этого процесса является коэффициент растекания f_0 . Исследования, проведенные в 70-е годы, показали, что величина f_0 не определяет возможности протекания процесса контактного разрушения пены (КРП). На примере различных растворителей и пены было показано, что растекание не является обязательным условием контактного разрушения пены, а отсутствие условий для растекания в системе «пена — растворитель» не исключает возможности пеногашения.

Наиболее реальной причиной, способной вызвать внедрение агрессивного растворителя в пенные каналы, является наличие в пенных каналах капиллярного давления, пониженного по отношению к атмосферному [78–83]. Непосредственное наблюдение всасывания пеной растворителя-подложки описано в работе [82]. Степень реализации движущей силы всасывания — капиллярного давления зависит от физических свойств растворителя: вязкости, плотности и теплового эффекта смешения компонентов.

Большей агрессивностью к пене будет обладать растворитель, который при меньшем содержании в пенообразующем растворе уничтожает поверхностную активность молекул ПАВ-пенообразователей. При одинаковом воздействии растворителей на поверхностную активность ПАВ большей агрессивностью должен обладать растворитель с меньшей вязкостью и плотностью.

В случае взаимодействия пены с нерастворимыми в воде жидкостями разрушение пены может определяться скоростью перераспределения молекул ПАВ между контактирующими фазами в соответствии с растворимостью и скоростью диффузии.

Природа ПАВ оказывает влияние на величину СКР пены. Качественно можно отметить, что во всех случаях величина СКР была ниже для пен, которые образованы из растворов ПАВ, обладающих поверхностной активностью в концентрированных водно-органических растворах и, соответственно, меньшим значением параметра C_0 .

Основные стадии процесса контактного разрушения пены, содержащей полимерные соединения, подробно рассмотрены в работе [82] и включают:

- смешение раствора пенных каналов с органическим веществом;
- дестабилизацию пенных пленок и каналов за счет потери поверхностной активности ПАВ и их разрушение;
- выделение зародышей полимерного вещества из водно-органической смеси и растекание их совместно с раствором по поверхности органической жидкости;
- образование исходной сетчатой структуры пленки;
- непрерывное уменьшение проницаемости сквозных отверстий и увеличение толщины пленки в процессе синергизиса пены.

Автор [82] указывает, что наличие пониженного давления в каналах Плато-Гиббса является одной из причин, вызывающих смещение водного пенообразующего раствора в пенных каналах и органического растворителя при их непосредственном соприкосновении. Проникновение растворителя ведет к снижению поверхностной активности молекул пенообразователя. В результате пена дестабилизируется и разрушается, а пенообразующий раствор попадает на межфазную поверхность. До разрушения пены и смещения водного раствора с органическим растворителем в горизонтальной плоскости пены должна сформироваться полимерная сетка.

В работе [83] предполагается, что в процессе подачи пены на поверхность горения после разрушения ее первых порций в результате контактного взаимодействия на этом участке уже сформировалась полимерная пленка. При этом принято, что на площади, покрытой пеной, удельная скорость разрушения пены равна нулю. Разрушению подвергается только наружный слой пены шириной l со скоростью, соответствующей максимальной скорости разрушения пены неразбавленным растворителем.

Процесс тушения пламени нефти и нефтепродуктов в условиях интенсивного движения жидкости при подслоной подаче пены подробно рассмотрен в работе [56]. При анализе модели, описывающей данный процесс тушения, были учтены факторы, связанные с возникновением интенсивного поверхностного и объемного движения нефтепродукта при подъеме пены. К ним относятся:

- возникновение на поверхности нефтепродукта «буруна» и встречного движения жидкости к пенному слою;
- удержание части пены потоками горючей жидкости;
- механический захват и коллоидное растворение нефтепродукта в пене в зависимости от режима ее ввода пены;
- влияние количества пенных насадков и их расположение на параметры СПТ.

Расчетные соотношения для определения скорости движения поверхностного слоя и восходящего потока нефтепродукта были заимствованы из работ Блинова, Худякова, Реутта [1–4].

Для различных классов пожаров применяются два типа составов. Состав «Light Water» AFFF применяется при тушении всех жидкостей, не растворяющих воду, таких как, например, нефтей, топлив и др. Состав «Light Water» AFFF/ATC дополнительно можно использовать при тушении жидкостей, частично или полностью растворяющих воду (спирты, кетоны и др.). Принцип тушения основан на образовании на поверхности горящей жидкости полимерного защитного слоя. На этом слое затем образуется водяная охлаждающая пленка AFFF. Армейские нормы США рекомендуют непосредственно на месте проводить быстрые тесты для выявления наиболее эффективных средств тушения пожара. Полученные данные помогут при выборе необходимого огнетушащего средства.

В работе [87] определены основные направления оптимизации огнетушащих составов, используемых в «подслоном» пожаротушении, на основе фторсинтетических ПАВ. Описаны результаты лабораторных исследований. Определены термодинамические коэффициенты растекания раствора по горючей жидкости, на основе которых оптимизирована рецептура пенообразователя. Приведены значения критической интенсивности подачи пены при подслоном тушении гептана.

Анализ литературных источников показывает, что требования экологического характера приводят постепенно к замене существующих топлив, которые используют только бензин с присадками, повышающими октановое число, на спиртобензиновые смеси. В качестве спиртовых компонентов используют метиловый, этиловый и изопропиловый спирт, а также компоненты, которые позволяют лучше совмещать спирты с бензином. Концентрация спирта в автомобильных топливах достигает 15...20 %, и в связи с этим возникает проблема, можно ли тушить пожары таких смесевых топлив и если да, то как.

В последнее время особое внимание уделяется внедрению системы подслоного тушения пожара (СППТ), когда пена подается в основание резервуара, непосредственно в слой горючего. Поднимаясь на поверхность, пена увлекает холодный слой нефти и разрушает гомотермический нагретый слой, предотвращая возможность выброса нефти.

Проблемы тушения смесевых автомобильных топлив связаны с тем, что бензины, в состав которых входят спирты, не могут быть потушены по существующей методике «подслоного» тушения бензинов и других углеводородов, так как пена, подаваемая через слой смесевых топлив, разрушается из-за присутствия спиртов.

Для успешного тушения смесевых топлив необходимо решить ряд вопросов:

- выявить механизм процесса тушения смесевых топлив подслоным методом и разработать модель тушения;
- исследовать возможность использования для подслоного тушения смесевых топлив существующих пенообразователей с полимерными добавками;
- оптимизировать режим тушения смесевых топлив при различных значениях времени свободного горения топлива, содержания спирта в смеси и концентрации пенообразователей;
- разработать экспериментальную установку, имитирующую систему подслоного тушения.

Экспериментальные исследования проводятся в такой последовательности:

- определение влияния температуры смесевого топлива на процесс тушения;

- исследование влияния концентрации спирта на поверхностную активность молекул пенообразователей;
- экспериментальное изучение зависимости толщины тушащего пенного слоя от концентрации полимерного компонента в рабочем растворе;
- исследование термической устойчивости пены с полимерным стабилизатором.

Основным способом исследования является определение зависимости времени тушения от интенсивности подачи пены, а также непосредственное определение расхода пены, которая затрачивается на тушение единицы площади поверхности.

В экспериментальной установке одновременно с подачей пены подавали воздух, который приводил к непрерывному перемешиванию жидкости внутри горелки. Это позволяло постоянно обновлять поверхностный слой на границе с пеной.

11.3. Определение наиболее агрессивного смесевого топлива

Для ограничения круга экспериментальных исследований предполагалось выявить наиболее агрессивную смесь углеводородов со спиртом. Были проведены выборочные эксперименты со смесями, в которых в качестве углеводородов использовали гептан и изооктан в сочетании с различными низкомолекулярными спиртами — метанолом, этанолом и изопропанолом (ИПС).

Для иллюстрации результатов исследований на рис. 11.2 показаны диаграммы время — интенсивность на примере тушения смесей изооктана с метанолом.

Судя по результатам измерений смеси углеводородов с изопропанолом оказались наиболее трудно поддающимися тушению, поэтому в дальнейшем основное внимание было сосредоточено на экспериментах со смесями углеводородов с изопропанолом.

11.4. Влияние концентрации спирта в смеси на огнетушащую эффективность низкократной пены

Экспериментальные огневые исследования показали, что во всех случаях увеличение содержания спирта в смесевом топливе ведет к снижению тушащей эффективности пенообразователей. Один из примеров представлен на рис. 11.2. Кроме того, увеличение концентрации спирта ведет к повышению критической интенсивности и времени тушения.

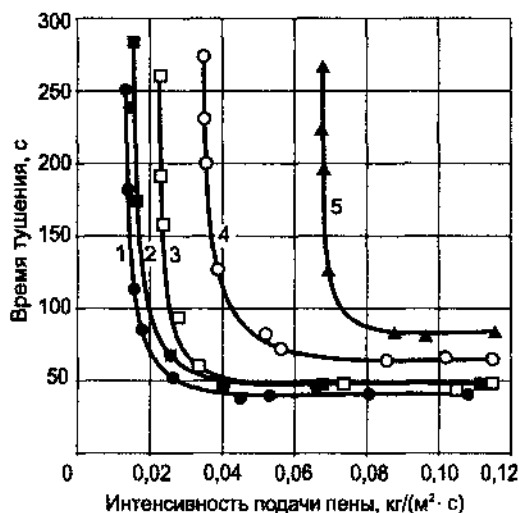


Рис. 11.2. Зависимость времени тушения смеси изооктан — метанол от интенсивности подачи пены из пенообразователя ТФС-600 при содержании метанола в изооктане (%): 1 — 0; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 15; 5 — 20

11.5. Поверхностная активность пенообразователей различной природы

Для выявления индивидуального характера использованных пенообразователей были проведены измерения поверхностного и межфазного натяжения их растворов в широком диапазоне концентраций.

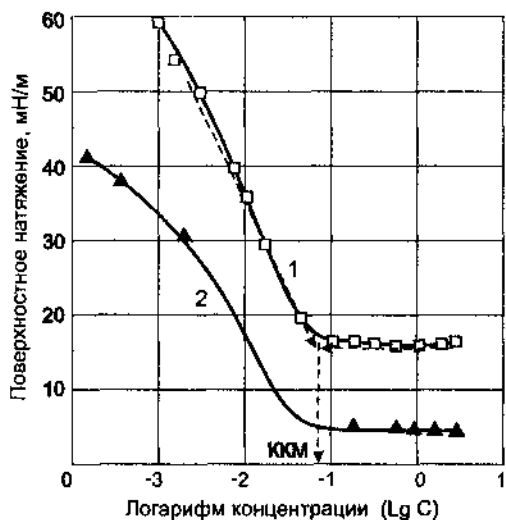


Рис. 11.3. Зависимость поверхностного (1) и межфазного (2) натяжения с гептаном растворов из пенообразователя «ТФинифлам низкой вязкости 3х3»

Межфазное натяжение измеряли на границе с гептаном. Некоторые результаты измерений представлены на рис. 11.3. Данные по поверхностному и межфазному натяжению, а также величина критической концентрации мицеллообразования являются сравнительными характеристиками использованных пенообразователей, действие которых не может быть описано с точки зрения их химического состава.

Учитывая важную роль, которую играет контакт «пена — горючее», изучали влияние концентрации спирта в смеси на ход изотерм межфазного и поверхностного натяжения. Исследования проводили с использованием растворов пенообразователя ТФС-3017 и смесей гептана с изопропанолом.

С увеличением доли спирта в смеси поверхностная активность молекул пенообразователя резко снижается, на что указывает ход кривых изотерм поверхностного натяжения. При концентрации 10 % ИПС в смеси наклон изотерм еще сохраняется, а при концентрации 20 % изотерма становится практически горизонтальной.

11.6. Влияние температуры смесевоего топлива на характер процесса подслоного тушения низкократной пеной

Существенное влияние на процесс тушения смесевых топлив оказывает температура горючего. Пример экспериментальных измерений процесса тушения смесевых топлив при различных температурах смесевоего топлива представлены на рис. 11.4 и 11.5. Испытаны пены из пенообразователей ТФС-786.

При повышении температуры топлива, содержащего 15 % ИПС, с 25 до 45 °С время тушения увеличилось в 1,5–1,8 раза, а критическая интенсивность подачи пены возросла практически в 2 раза. Аналогичные результаты получены в случае применения других пенообразователей.

Чем больше доля спирта в смеси, тем сильнее сказывается влияние температуры горючего на процесс контактного разрушения пены. В экспериментах температуру горючего повышали как за счет предварительного

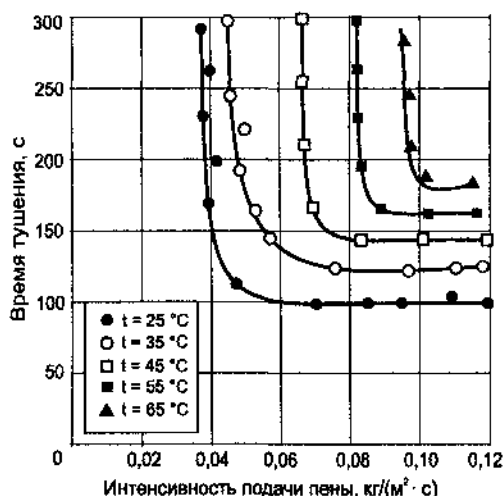


Рис. 11.4. Влияние начальной температуры горючей смеси на зависимость времени тушения смесевоего топлива (гелтан + ИПС 15 %) от интенсивности подачи пены из пенообразователя ТФС-786

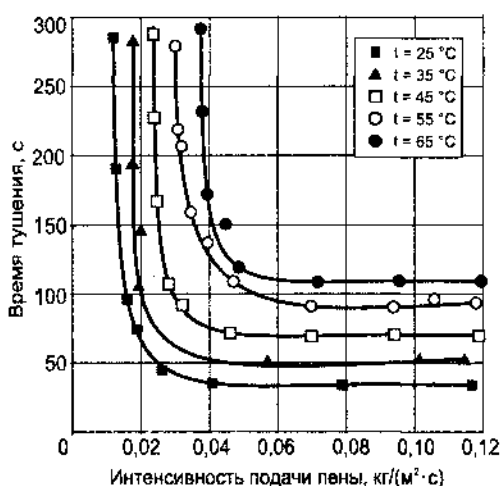


Рис. 11.5. Влияние начальной температуры горючей жидкости на зависимость времени тушения смесевоего топлива (гелтан + ИПС 15 %) от интенсивности подачи пены из пенообразователя «ТФинифлам 3х5»

нагревания смеси, так и в результате обеспечения более длительного времени свободного горения топлива. Разницы в условиях тушения при этом не наблюдалось.

11.7. Влияние жесткой и морской воды на огнетушащую эффективность пены

В работе исследована возможность использования морской (жесткой) воды при тушении смесового топлива, поскольку во многих регионах приходится сталкиваться при тушении резервуаров с использованием жесткой воды. Установлено, что при использовании пенообразователей «Универсальный», «Подслойный», «Универсальный-П», «ГПетрофильм» в сочетании с жесткой водой эффективность тушения резко снижается, поскольку из данных пенообразователей невозможно было получить пену нужной кратности и приходилось увеличивать концентрацию пенообразователя в 3–4 раза.

Исследования большинства пенообразователей, используемых в работе, показали, что принципиальной разницы в их свойствах при использовании жесткой воды не наблюдается, эффективность тушения сохраняется. На рис. 11.6 можно увидеть характерный пример тушения смеси бензина АИ-95 с ИПС пеной, полученной из пенообразователя «Универсальный» при использовании морской воды.

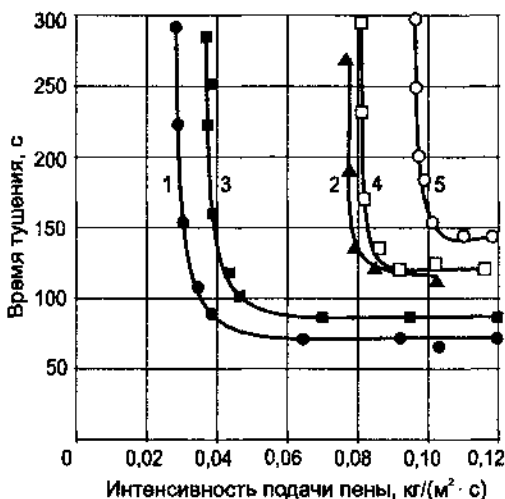


Рис. 11.6. Зависимость времени тушения бензина АИ-95 и его смесей с ИПС от интенсивности подачи пены из пенообразователя «Универсальный», приготовленной на морской и дистиллированной воде: 1 — бензина пеной на дистиллированной воде; 2 — то же, на морской воде; 3 — смеси бензин 95 % + ИПС 5 % пеной на дистиллированной воде; 4 — то же, на морской воде; 5 — смеси бензин 90 % + ИПС 10 % пеной на морской воде

11.8. Кратность пены

Кратность пены при тушении имеет существенное значение, поскольку при подъеме пены через слой горючей жидкости толщиной 5...10 м часть раствора из пены низкой кратности (менее 4,0) опускается на дно и

не участвует в тушении пожара. При кратности пены более 8 пена сорбирует горючее больше, чем при более низкой кратности. Существует оптимум по кратности пены, который расположен в диапазоне от 4 до 6.

Эксперименты, проведенные с пеной разной кратности, показали, что ее оптимальная величина сильно зависит от природы пенообразователя и концентрации рабочего раствора. Результаты исследований по тушению смесевого топлива пеной разной кратности представлены на рис. 11.7.

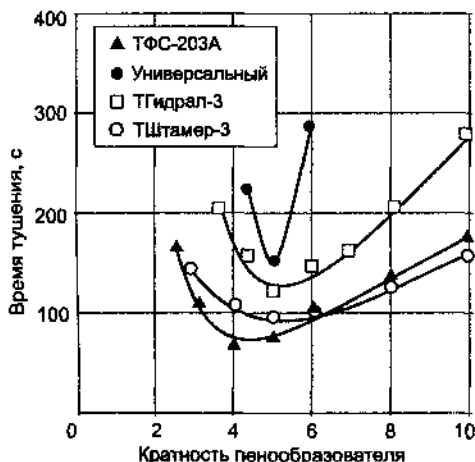


Рис. 11.7. Зависимость времени тушения смесевого топлива, содержащего 80 % бензина АИ-95 и 20 % ИГС, от кратности пены из различных пенообразователей при интенсивности подачи пены $J = 0,1 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Названия испытанных образцов, указаны на графике

11.9. Контактная устойчивость пены

Контактную устойчивость пены испытывали путем непосредственного нанесения пены на поверхность фиксированного объема горючей смеси.

Для использованных фторсинтетических пенообразователей важно определить их способность самопроизвольно растекаться по поверхности горючей смеси и препятствовать испарению горючих паров. Для определения стойкости пленки из пенообразователя на поверхности смесевого топлива были проведены эксперименты по определению времени жизни такой защитной пленки. В результате оказалось, что лишь немногие пенообразователи способны иметь стойкую пленку, хотя и непродолжительное время, но это позволительно, так как по условиям эксперимента эти пленки в процессе испытания не получают свежей подпитки и агрессивное топливо разрушает их за небольшой промежуток времени.

После экспериментов по определению изолирующего действия фторированных пленок на поверхности смесевого топлива стало очевидным, что такая же зависимость будет прослеживаться, если построить зависимость критической интенсивности подачи пены от времени изолирующего действия пленок из разных пенообразователей. Те пенообразователи, у кото-

рых пленка оказалась стойкой, имеют гораздо меньший показатель критической интенсивности.

Контактная устойчивость пены зависит линейно от концентрации пенообразователя: чем больше концентрация, тем лучше устойчивость пены.

11.10. Влияние концентрации полимерного компонента на процесс тушения

Особым свойством пенообразователей с полимерным компонентом является неоднозначная зависимость огнетушащей эффективности от концентрации пенообразователя в водном рабочем растворе. Это связано с тем, что увеличение доли полимера в рабочем растворе улучшает термическую устойчивость пены, но снижает скорость ее растекания по горючей жидкости.

Экспериментально установлено, что термическая устойчивость пены растет пропорционально концентрации полимерного компонента. Некоторые результаты экспериментальных измерений представлены на рис. 11.8.

В исследованном диапазоне концентраций зависимость термической устойчивости от времени, которая выражена величиной, обратной удельной скорости разрушения пены, удовлетворительно описывается линейной зависимостью.

Эта зависимость передается эмпирической формулой

$$U_0 = \frac{(1/U_1)/C_1}{C} = \frac{\beta}{C}, \quad (11.1)$$

где U_1 — удельная скорость термического разрушения пены при концентрации, равной C_1 , кг/(м²·с);

C — концентрация полимера, % об.;

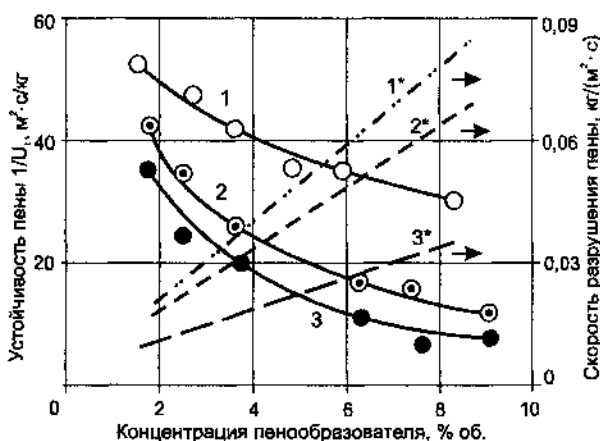


Рис. 11.8. Влияние доли полимерного компонента на удельную скорость термического разрушения (1–3) и устойчивость (1*–3*) пены, полученной из пенообразователей с полимерным компонентом «Тансулит» (1, 1*), ТФС-600 (2, 2*), «ТГидрал АРЦ» (3, 3*)

$$\beta = (I/U_1)/C_1, \quad (11.2)$$

т. е. это удельная термическая устойчивость пенного слоя.

Величина параметра β зависит от природы полимера, фторсодержащих компонентов, молекулярной массы спирта и его доли в смесевом топливе.

Экспериментальные исследования зависимости средней толщины пенного слоя после тушения пламени в модельных горелках от содержания полимерного компонента показали, что по мере повышения концентрации полимера средняя толщина пенного слоя увеличивается (рис. 11.9). Так же, как и в случае термической стабильности, средняя толщина пенного слоя линейно возрастает с увеличением концентрации полимера в рабочем растворе.

Линейная зависимость может быть представлена эмпирической формулой

$$h = h_0 + \alpha C, \quad (11.3)$$

где h — средняя толщина пенного слоя, м;

h_0 — средняя толщина пенного слоя при концентрации полимера C_0 , м;

$$\alpha = h_1/C_1;$$

h_1 — средняя толщина пенного слоя при концентрации полимера C_1 , м, т. е. это удельная толщина пенного слоя;

C — концентрация полимера, % об.

Комплексный анализ результатов эксперимента направлен на выявление основных закономерностей «подслойного» тушения пожара смесевых топлив низкократными пенами в резервуарах.

Тушение пожара нефтепродукта в резервуаре сопровождается накоплением и разрушением пены. Схематически этот процесс показан на

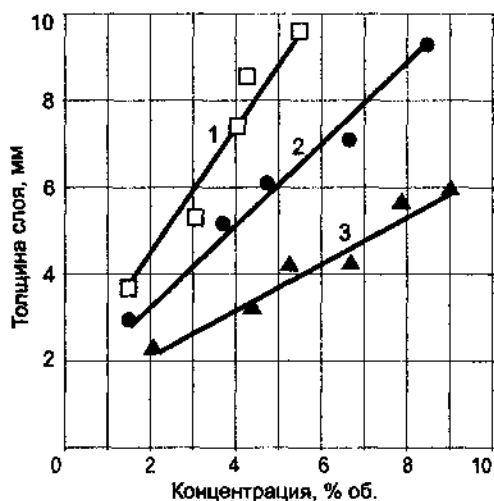


Рис. 11.9. Влияние доли (концентрации) полимерного компонента на среднюю толщину пенного слоя для пены, полученной из композиций «ТГидрал АРЦ» (1), «Тансулит» (2) и ТФС-600 (3)

рис. 11.10. Пена подается в резервуар снизу, через пенный насадок, непосредственно в смесевое топливо. В процессе подъема пена взаимодействует с горючим и формирует поток жидкости, который разносит ее к стенкам резервуара. В результате контактного взаимодействия пены в процессе ее подъема и при растекании по зеркалу жидкости часть пены разрушается. В зависимости от величины интенсивности подачи пены и агрессивности горючей смеси устанавливается соответствующая скорость накопления пены и ее продвижения по горячей поверхности.

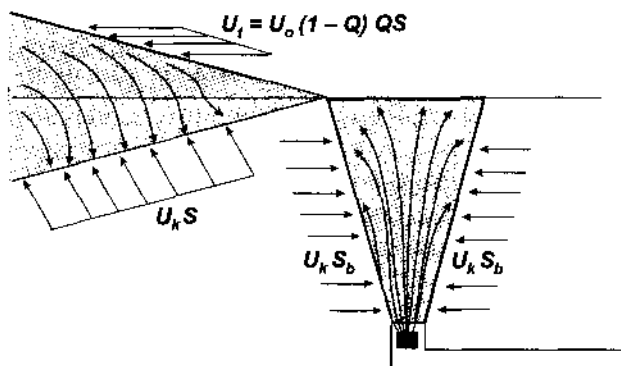


Рис. 11.10. Схема процесса формирования пенного слоя при подслоистой подаче пены через слой смесевое топлива: $U_k S_b$ и $U_k S$ — массовые скорости разрушения пены соответственно с боковой поверхности и в процессе растекания; U_1 — удельная скорость термического разрушения пены; Q — степень покрытия поверхности пеной

По мере накопления пены формируется пенный слой, который постепенно закрывает горящую поверхность. Количественно этот процесс может быть описан путем анализа уравнения материального баланса, которое записывается в виде суммы соответствующих приращений:

$$dV = dV_H + dV_P, \quad (11.4)$$

где V , V_H , V_P — объемы пены, соответственно поданной, накопленной и разрушенной, м^3 .

Для анализа конкретных моделей процесса тушения необходимо определить причины разрушения пены и получить в явном виде выражение для расчета удельной скорости разрушения.

Результаты исследований показывают, что в зависимости от типа использованного пенообразователя, а именно от наличия в его составе полимерного компонента, наиболее существенным фактором в процессе тушения может быть либо контактное разрушение пены смесевым топливом, либо термическое воздействие факела пламени. Выделим наиболее существенные факторы, приводящие к разрушению пены, и обозначим соответствующие им удельные скорости разрушения пены.

При подслоистом тушении смесевых топлив с большим содержанием спирта основной вклад в разрушение пены вносит контактное взаимодей-

ствие пены с топливом в процессе подъема и растекания пены по поверхности горения, т. е.:

$$U_f = \psi (U_T + U_K + U_{KB}), \quad (11.5)$$

где ψ — соответствующая функция;

U_T — скорость термического разрушения пены;

U_K — скорость контактного разрушения пены на поверхности горючего;

U_{KB} — скорость разрушения пены при подъеме через слой горючего.

Существенным осложнением при анализе моделей тушения является изменение величины U_T по мере ликвидации горения. Скорость термического распада пены снижается по мере покрытия горячей поверхности. Удельные скорости контактного и сорбционного разрушения пены остаются практически постоянными, если концентрация спирта в процессе тушения существенно не уменьшается.

Рассмотрим механизм контактного взаимодействия пены со смесевым топливом. При этом выделим два самостоятельных направления, связанных с типом использованного пенообразователя. Первая группа пенообразователей не содержит полимерного вещества, но отличается особенно низким поверхностным натяжением рабочих растворов, а вторая группа пенообразователей обеспечивает устойчивость пены путем образования на границе с топливом полимерной разделительной пленки.

11.11. Разрушение водных пленок при контакте со смесями углеводов и спиртов

Огнетушащая эффективность фторсинтетических пенообразователей и низкократной пены определяется изолирующим действием водных пленок. Время изолирующего действия пленок резко снижается по мере увеличения доли спирта в смеси (рис. 11.11).

Механизм формирования изолирующих пленок проходит через стадию самопроизвольного растекания пленок и образования изолирующего слоя как под пеной, так и на открытой поверхности топлива. Скорость процесса разрушения водных пленок определяется интенсивностью диффузионного проникновения или экстракции спирта из смесевое топлива. По мере накопления молекул спирта в пограничном слое формируется размытый слой, состоящий из смеси водного раствора со спиртом.

Разрушение изолирующей пленки происходит из-за десорбции молекул пенообразователя с межфазной границы. Процесс диффузионного проникновения спирта из смесевое топлива показан на рис. 10,12.

Результаты измерения межфазного и поверхностного натяжения на границе водного раствора пенообразователя со смесевыми топливами показали, что этот параметр непрерывно меняется с момента образования границы раздела. По-видимому, водный раствор постепенно экстрагирует

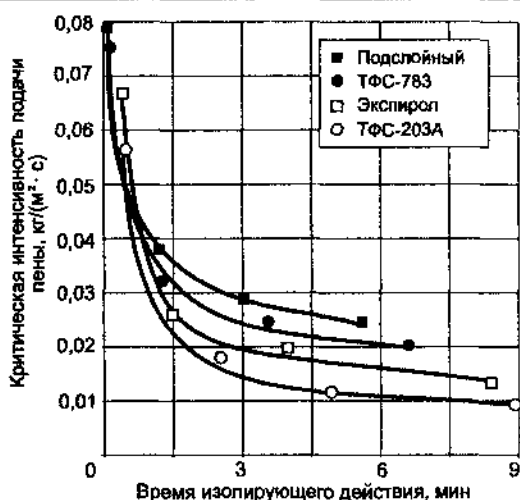


Рис. 11.11. Зависимость критической интенсивности от времени защитного действия водных пленок на примере пенообразователей «Подслоный», ТФС-783, «Экспирол» и ТФС-203А

спирт из его смеси с углеводородом, поэтому изменяется величина межфазного натяжения.

Анализ изотерм поверхностного и межфазного натяжения показывает, что по мере увеличения доли спирта в топливе снижается величина межфазного натяжения и при некоторых концентрациях граница раздела фаз размывается. Как правило, эти составы наиболее активно разрушают пену, особенно при повышенных температурах.

Исходя из определяющей роли контактного разрушения в процессе подъема и растекания пены по поверхности горения, предложено полуэмпирическое соотношение, которое учитывает такие специфические параметры, как предельная концентрация утраты поверхностной активности, эквивалентная величина поверхностного натяжения и др.

Механизм проникновения паров горючего через слой пены может быть связан с образованием сквозных полостей в пене при локальном разрушении пленок, которые непрерывно возникают и перемещаются по всей поверхности контакта пены с горючей жидкостью.

Разрушение пенных пленок происходит в результате:

- образования в пенных каналах смеси спирта с раствором;
- растворения молекул фторированных ПАВ в смешанном растворителе;
- десорбции молекул стабилизатора с поверхности пенных пленок.

Чем выше концентрация спирта в смесевом топливе, тем быстрее протекают эти процессы и тем больше удельная скорость контактного разрушения пены.

Устойчивость пены будет тем выше, чем больше поверхностная активность молекул пенообразователя в водно-спиртовом растворе. Необходима экспериментальная проверка поверхностной активности каждого пенооб-

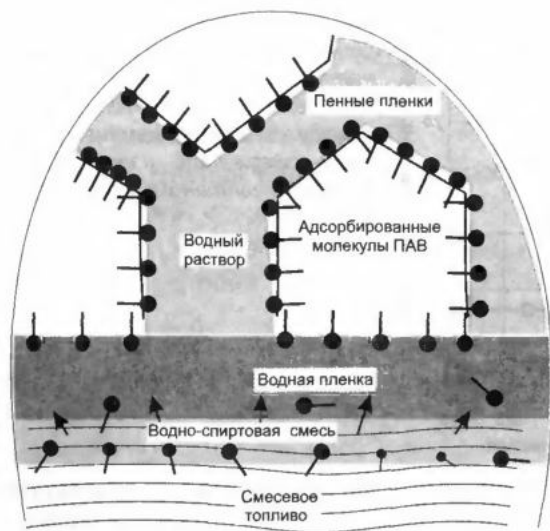


Рис. 11.12. Иллюстрация процесса разрушения изолирующих водных пленок в результате диффузионного проникновения спирта из смесевоего топлива

разователя в водно-спиртовой смеси. Пример такого исследования показан на рис. 11.12 и 11.13.

По мере увеличения концентрации спирта в смеси поверхностная активность пенообразователя снижается, а при концентрации 20 % об. утрачивается практически полностью. Предельное содержание неводного компонента в смеси, при котором утрачивается поверхностная активность молекул пенообразователя, может служить показателем агрессивности органических соединений к пене.

Удельная скорость контактного разрушения пены пропорциональна концентрации молекул спирта в поверхностном

слое. При этом ее величина не соответствует объемным соотношениям компонентов смеси, а определяется их поверхностной активностью.

На основе экспериментального определения изотерм поверхностного натяжения бинарной системы гептан — ИПС было показано, что доля спирта в поверхностном слое смеси заметно ниже его объемной концентрации.

При содержании спирта в смеси 5,0 % поверхностный слой содержит лишь 0,5 % его молекул. Этим объясняется невысокая скорость контактного разрушения пены в смесях со значительной долей спирта. Нарастание скорости контактного разрушения пены происходит синхронно с ростом доли его молекул в поверхностном слое.

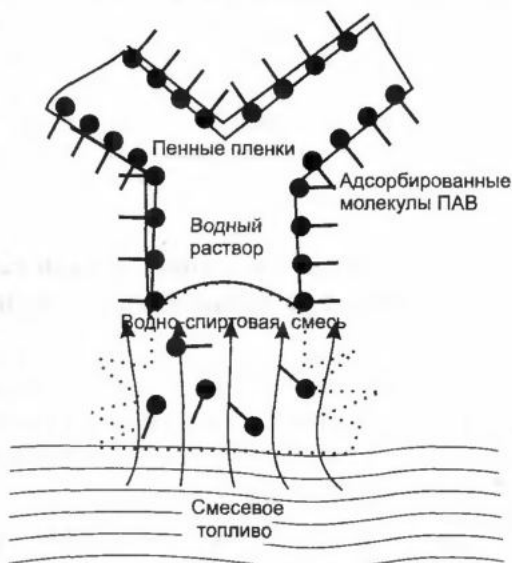


Рис. 11.13. Иллюстрация процесса разрушения пены в результате образования водно-спиртовой смеси в пенных каналах

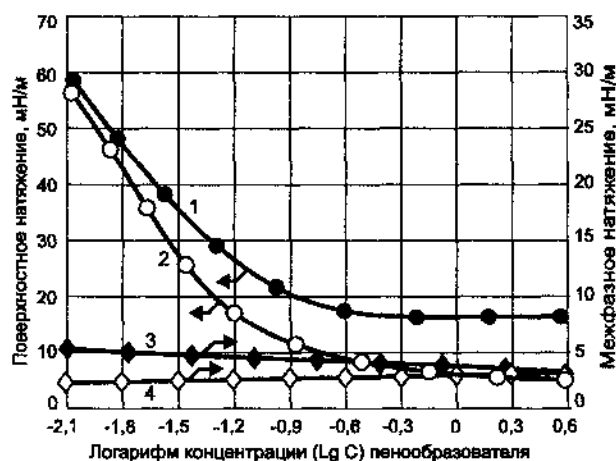


Рис. 11.14. Изотермы поверхностного (1, 2) и межфазного (3, 4) натяжения растворов пенообразователя ТФС-3017 на границе с воздухом и смесевым топливом при содержании изопропанола в смеси с гептаном: 1, 3 — 10 %; 2, 4 — 20 %

Известно [82], что термический распад пены происходит в результате десорбции молекул ПАВ в нагретом растворе с границы раздела «пленка — воздух». Величина предельной температуры, при которой утрачивается поверхностная активность (рис. 11.14), определяется природой ПАВ. Фторсинтетические пенообразователи «Универсальный», ТФС-203, «ТГидрал» и др. при нагревании их водного раствора до температуры кипения не утрачивают поверхностной активности. В этом случае пена разрушается в результате испарения воды от термического воздействия факела пламени.

Тепловой поток от факела пламени изменяется от максимальной величины, соответствующей условиям стационарного горения жидкости, до очень малых значений по мере покрытия поверхности горения пеной. Величина удельной скорости термического разрушения пены снижается также в процессе тушения по мере роста степени покрытия поверхности ГЖ пеной.

Количественная взаимосвязь удельной скорости термического разрушения пены со степенью покрытия поверхности горения дается в работе [57].

11.12. Анализ материального баланса пены в процессе тушения пламени смесевых топлив

Ниже представлено уравнение материального баланса пены, включающее контактное поверхностное, контактное боковое и термическое разрушение пены. При этом в соответствии с формулой (11.5) учитывается зависимость удельной скорости термического разрушения от степени покрытия поверхности пеной:

$$q dt = U_o(1 - \theta) S_o dt + U_k S_b dt + U_k S_o \theta dt + \rho h S_o d\theta, \quad (11.6)$$

где θ — степень покрытия поверхности горючей жидкости, $\theta = S_f/S_o$;

S_f, S_o — площадь поверхности соответственно горючего и пены, м²;
 h — средняя толщина пенного слоя, м;
 ρ — плотность пены, кг/м³;
 q — расход пены, кг/с;
 U_k — удельная контактная скорость разрушения пены, кг/(м²·с);
 t — время, с.

В результате решения дифференциального уравнения (11.6) с учетом граничных условий

$$t = 0, \theta = 0; \quad t = t_T, \theta = 1$$

можно получить зависимость времени тушения от интенсивности подачи пены:

$$t_T = \frac{\rho h}{(4U_o(J - B))^{1/2}} \operatorname{arctg} \left[\frac{U_k + U_o}{(4U_o(J - B))^{1/2}} \right], \quad (11.7)$$

где

$$B \approx U_k S_b / S_o + U_o / 4 + U_k / 2 + U_k^2 / (4U_o). \quad (11.8)$$

Для упрощения процедуры количественного анализа выражение (11.7) преобразовали, представив его первым членом ряда Маклорена. При этом относительная погрешность расчета для времени тушения не более 2 мин составит 15 %:

$$t_T = \frac{\rho h (U_k + U_o)}{4U_o(J - B)}. \quad (11.9)$$

Если постепенно снижать интенсивность подачи пены, то возникнет ситуация, когда расчетное время тушения станет бесконечно большим, т. е. пламя практически не будет потушено. Эта интенсивность называется критической, а соответствующее условие возникает, если подкоренное выражение в знаменателе формулы (11.9) становится равным нулю: $4J - U_o = 0$. Получим выражение для критической интенсивности подачи пены:

$$J_{кр} = \frac{U_m Q_z}{4z Q_o}. \quad (11.10)$$

Величину критической интенсивности определяли из эксперимента как среднее арифметическое двух интенсивностей, из которых при меньшей потушить пламя за 300 с не удастся, а при большей — время тушения менее 300 с. Причем различие этих интенсивностей — шаг эксперимента составлял 0,005 кг/(м²·с). Стрелками на рис. 11.15 указаны критические

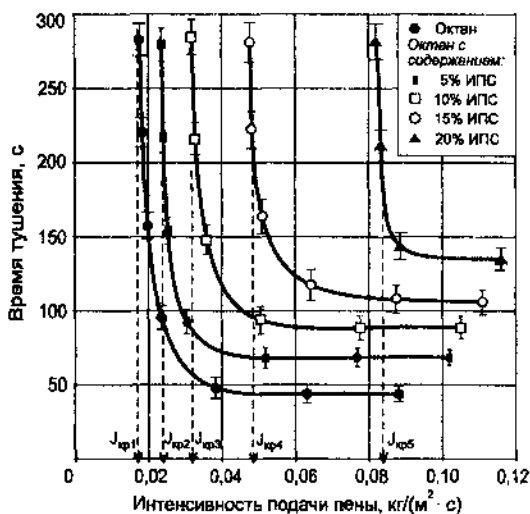


Рис. 11.15. Иллюстрация погрешности экспериментальных измерений времени тушения смесевое топлива гептан — изопропанол от интенсивности подачи пены из пенообразователя «Универсальный» при различном содержании ИПС в смеси с октаном; вертикальные стрелки — положение «критической» интенсивности подачи пены $J_{кр}$; интервал около экспериментальной точки — область погрешности измерений

значения интенсивности, при которых время тушения стремится к бесконечности. Относительная средняя квадратичная погрешность измерений, рассчитанная из шести параллельных измерений, составляет 12 %. Графическая иллюстрация представлена на рис. 11.15.

Сопоставление эффективности пенообразователей проводили по величине оптимальной и критической интенсивности тушения (см. рис. 11.15), а также по удельным затратам пенообразователя на тушение единицы площади поверхности. Указанные величины определяли на основе анализа диаграммы зависимости времени тушения от интенсивности подачи пены (рис. 11.16).

Принято, что интенсивность является оптимальной, если ее применение обеспечивает максимально возможную в заданных условиях удельную скорость тушения. Следовательно, критерием оптимальности процесса здесь принята удельная скорость тушения.

Удельную скорость тушения u_T определяли по соотношению

$$u_T = \frac{S_0 / \tau_T}{m}, \quad (11.11)$$

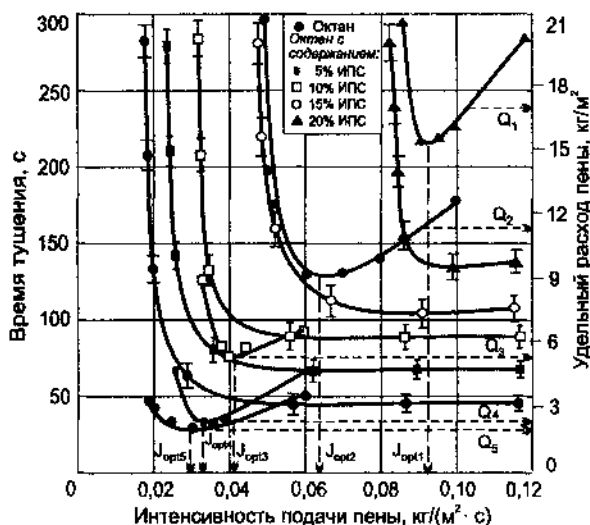
где S_0 — площадь поверхности горючего, m^2 ;

τ_T — время тушения, с;

m — масса пены, истраченная на тушение, кг.

Для графического определения оптимальной интенсивности тушения на диаграмме зависимости удельной скорости тушения u_T от интенсивности подачи пены J находят максимум, а его проекция на ось абсцисс указывает на величину оптимальной интенсивности.

Рис. 11.16. Зависимость времени тушения смесевых топлив с содержанием полярных растворителей (от 0 до 20 % ИПС) и расхода водного раствора пенообразователя «Универсальный» (Q_1, \dots, Q_5) от интенсивности подачи пены (оптимальная интенсивность $J_{opt1}, \dots, J_{opt5}$) при различном содержании ИПС в смеси с октаном



На рис. 11.16 представлены диаграммы зависимости удельного расхода пенообразователя на тушение единицы площади поверхности и удельной скорости тушения.

Экспериментально полученные кривые, отображающие зависимость времени тушения от интенсивности подачи пены, имеют традиционный вид гипербол, левая часть которых резко поднимается в область больших времен при определенной интенсивности подачи пены. Эта интенсивность называется критической, поскольку тушение может произойти только теоретически и за бесконечно большой отрезок времени. Здесь скорость разрушения пены практически равна скорости ее подачи. По мере увеличения интенсивности подачи пены время тушения пламени снижается, но, достигнув определенной величины, остается далее практически неизменной. Это объясняется, с одной стороны, низкой сдвиговой прочностью пенной структуры, а с другой — высокой вязкостью пены.

При сильном нажиме на слой пены происходит движение массы вверх, а не вперед. При высокой интенсивности увеличивается средняя толщина слоя пены, т. е. часть пены расходуется бесполезно.

Пена, вместо того чтобы продвигаться вперед, начинает резко увеличивать свою толщину в месте ее подачи.

Удельные затраты пены на тушение единицы площади поверхности зеркала горячего Q определяли по формуле

$$Q = J \tau_T. \quad (11.12)$$

Кривые расхода пены имеют экстремальный характер, т. е. первоначально, с ростом интенсивности, удельный расход пены снижается, достигая минимума при некоторой интенсивности, но далее удельный расход

пены нарастает, т. е. затраты пены становятся больше, несмотря на увеличение интенсивности.

Кривая удельной скорости тушения проходит через максимум, положение которого всегда правее точки минимума на кривой удельного расхода, поэтому значения оптимальной интенсивности, определенные по критерию максимальной скорости тушения, на 20...30 % больше, чем при определении по положению минимума на кривой удельного расхода пенообразователя.

Примеры анализа результатов огневых экспериментов для одного пенообразователя представлены в табл. 11.1. При концентрации спирта менее 5 % характер тушения практически не меняется, но превышение этого предела резко сказывается на устойчивости пены. Наиболее отчетливо это влияние прослеживается на примере пенообразователя «Универсальный». Аналогичные результаты получены для всех исследованных в данной работе фторсинтетических пенообразователей.

Таблица 11.1

Зависимость критической интенсивности и удельного расхода пенообразователя ТФС-203 от содержания спирта в смесевом топливе (Гептан—ИПС)

Параметр	Значение параметра при содержании ИПС, %				
	0	5,0	10	15	20
$J_{кр}, \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	0,050	0,021	0,034	0,044	0,081
$Q, \text{кг}/\text{м}^2$	2,1	2,7	3,9	7,3	16,2

Основное отличие процесса тушения смесевых топлив пенообразователями с полимерным компонентом связано с механизмом стабилизации пены на поверхности горючего. При соприкосновении с горючим пена разрушается и формирует толстый полимерный слой на поверхности горючего. В дальнейшем пена продвигается по полимерному слою, который предотвращает непосредственный контакт пены с агрессивным растворителем.

Наличие полимера в водном растворе, с одной стороны, защищает пену от контакта с растворителем и обеспечивает повышенную устойчивость пены к воздействию теплового потока от пламени, а с другой — повышенная концентрация полимерного компонента снижает скорость самопроизвольного растекания пены из-за ее высокой вязкости.

Необходимо провести оптимизацию содержания полимерного компонента в рабочем растворе, из которого образуется низкократная пена.

Пенообразователи с полимером — полисахаридом представляют собой вязкую жидкость с консистенцией геля. Эти растворы относятся к пенью-

тоновским жидкостям, особенность которых связана с зависимостью эффективной вязкости от скорости течения геля.

Результаты исследований показывают определяющую роль концентрации полимерного компонента в пене. На рис. 11.17 и 11.18 показаны результаты тушения смесевого топлива пенообразователями ТФС-600 и «ТГидрал АРЦ» — типичными представителями полимерсодержащих пенообразователей при разных концентрациях пенообразователей в рабочих растворах. Характер взаимодействия смешанных растворителей с пеной, содержащей полимерное пленкообразующее вещество, определяется физико-химическими свойствами разделительной пленки, которая образуется на межфазной границе при разрушении первых порций пены.

В дальнейшем разделительная пленка упрочняется за счет выпадения полимерного соединения, коагулирующего в водно-органических смесях.

Сложность процесса формирования разделительной пленки позволяет провести лишь приближенное рассмотрение характера взаимодействия этих пен с органическими растворителями. Для обеспечения устойчивости пены на агрессивном растворителе разделительная пленка должна обладать малой проницаемостью для молекул органического соединения.

Пленка должна быть достаточно эластичной и прочной, чтобы выдерживать местные напряжения, а также внешние возмущения и касательные напряжения, возникающие при движении жидкости-подложки. Пленка должна быть сплошной и однородной. Сплошность пленки предусматривает отсутствие в ней сквозных отверстий и трещин как при воздействии

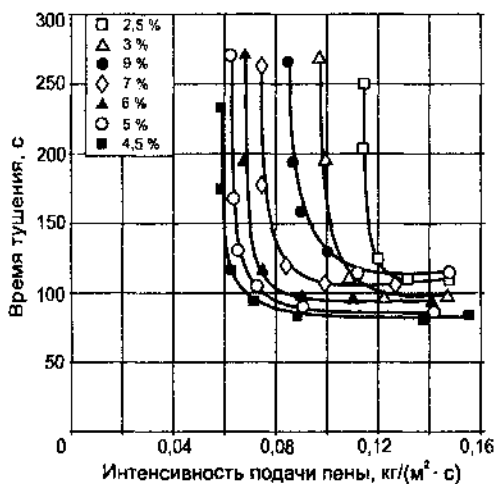


Рис. 11.17. Влияние концентрации пенообразователя ТФС-600 на время тушения смесевого горючего (80 % бензин АИ-95 и 20 % ИПС) при различной концентрации рабочих растворов

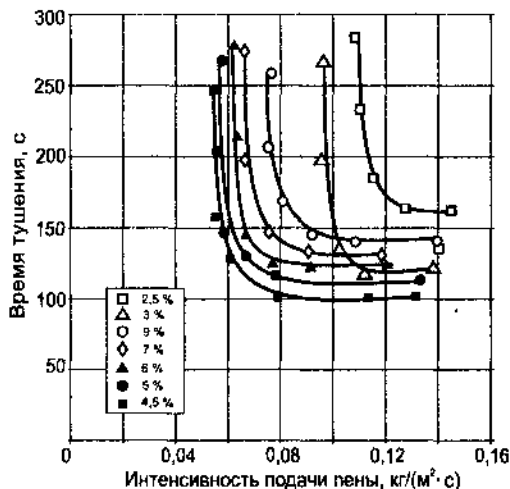


Рис. 11.18. Влияние концентрации пенообразователя «ТГидрал АРЦ» на время тушения смесевого горючего (80 % бензин АИ-95 и 20 % ИПС) при различной концентрации рабочих растворов

на пленку касательных и тангенциальных напряжений, поэтому пленка должна иметь:

- высокодисперсную структуру пор, непроницаемую для молекул растворителя, и высокую когезионную прочность;
- низкую растворимость в водно-органической смеси.

Естественно, что пенообразующий раствор, выделяющийся при разрушении пены, должен содержать ряд компонентов, обеспечивающих пленке перечисленные свойства.

Выделим основные стадии процесса контактного разрушения пены, содержащей полимерные соединения:

- смешение раствора пенных каналов с органическим веществом;
- распад пенных пленок и каналов из-за потери поверхностной активности молекулами фторированных ПАВ;
- выделение зародышей полимерного вещества из водно-органической смеси и растекание их совместно с раствором по поверхности органической жидкости.

Наличие пониженного давления в каналах Плато-Гиббса [83] является одной из причин, вызывающих смешение водного пенообразующего раствора в пенных каналах и органического растворителя при их непосредственном соприкосновении. Проникновение растворителя ведет к снижению поверхностной активности молекул пенообразователя, в результате чего пена дестабилизируется и разрушается, а пенообразующий раствор попадает на межфазную поверхность. По мере смешения пенообразующего раствора и органического растворителя происходит фазовое расслоение системы, так как полимерное вещество, содержащееся в пенообразователе, оказывается в пересыщенном состоянии по отношению к образовавшейся водно-органической смеси. Поэтому существенное влияние на структуру формирующейся полимерной пленки должна оказывать собственная поверхностная активность пенообразователя и степень пересыщения полимерного вещества. Работа образования новой фазы пропорциональна величине межфазного натяжения, поэтому важно, чтобы используемые ПАВ заметно снижали величину этого показателя.

До разрушения пены и смешения водного раствора с органическим растворителем в горизонтальной плоскости пены должна сформироваться полимерная сетка. Условием плавучести сетки на поверхности органической жидкости является пониженное поверхностное натяжение у пенообразующего раствора по отношению к спирту. В этом случае выделяющийся раствор полимера приобретает способность к растеканию по подложке, что обеспечивает формирование однородной структуры пленки (см. рис. 11.8).

Рост концентрации полимера в пенообразующем растворе ведет к снижению контактной скорости разрушения пены. Скорость разрушения пены должна снижаться с ростом концентрации полимера. Получено хоро-

шее соответствие данных эксперимента с прогнозом, вытекающим из анализа модели с непрерывно растущей пленкой. Увеличение доли полимерного компонента в рабочем растворе приводит к повышению вязкости водного раствора в пленках и вязкости пены в целом.

Экспериментально установлено, что термическая устойчивость пены растет пропорционально концентрации полимерного компонента. Результаты экспериментальных измерений представлены на рис. 11.19.

В исследованном диапазоне концентраций зависимость термической устойчивости от величины обратной удельной скорости разрушения пены U_0 удовлетворительно описывается линейной зависимостью (рис. 11.20):

$$U_0 = \frac{(1/U_1)/C_1}{C} = \frac{\beta}{C}, \quad (11.13)$$

где U_1 — удельная скорость термического разрушения пены при концентрации равной C_1 , кг/(м²·с);

C — концентрация полимера, %;

$$\beta = (1/U_1)/C_1, \quad (11.14)$$

т. е. это удельная термическая устойчивость пенного слоя.

Величина параметра β зависит от природы полимера, фторсодержащих компонентов, молекулярной массы спирта и его доли в смеси топлива.

Экспериментальные исследования зависимости средней толщины пенного слоя после тушения пламени в модельных горелках от содержания полимерного компонента показали, что по мере увеличения доли полимера средняя толщина пенного слоя увеличивается. Результаты экспериментальных измерений представлены на рис. 11.20.

Так же, как и в случае термической стабильности, средняя толщина пенного слоя линейно возрастает с концентрацией полимера в рабочем растворе. Эту зависимость можно представить эмпирической формулой

$$h = h_0 + \alpha C, \quad (11.15)$$

где $\alpha = h_1/C_1$; при этом, h_1 — средняя толщина пенного слоя при концентрации полимера C_1 , м.

Подставив выражение для h (11.15) и U_0 (11.13) в формулу (11.7), получим:

$$t_T = \frac{\rho(h_0 + \alpha C)(U_k + \beta/C)}{4(\beta/C)(J - B)}, \quad (11.16)$$

где

$$B = U_k S_b/S_0 + \beta/4C + U_k/2 + U_k^2 C/\beta. \quad (11.17)$$

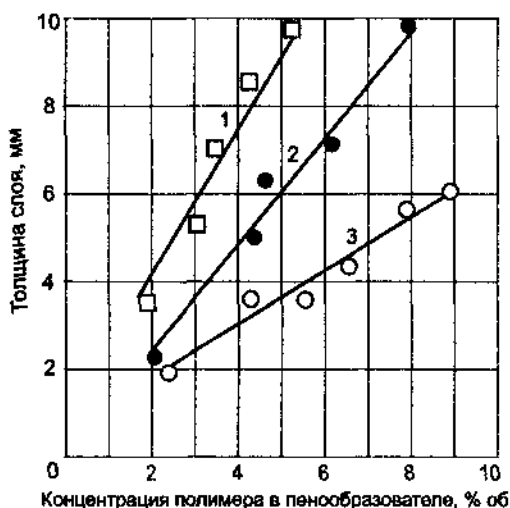


Рис. 11.19. Влияние доли полимерного компонента из композиций «ТГидрал АРЦ» (1), ТФС-600 (2) и «ТАнсулит» (3) на среднюю толщину пенного слоя после тушения смеси гептан (85 %) — изопропанол (15 %) при интенсивности подачи пены $0.06 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$

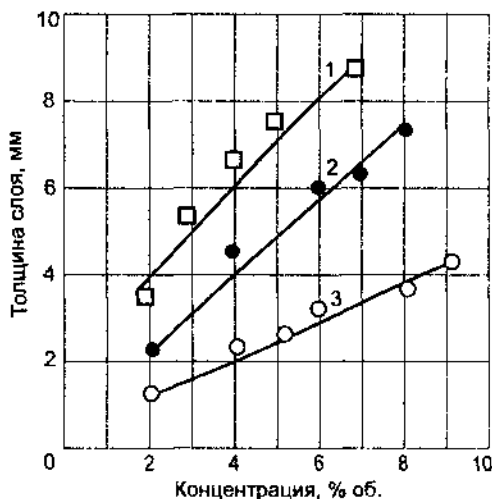
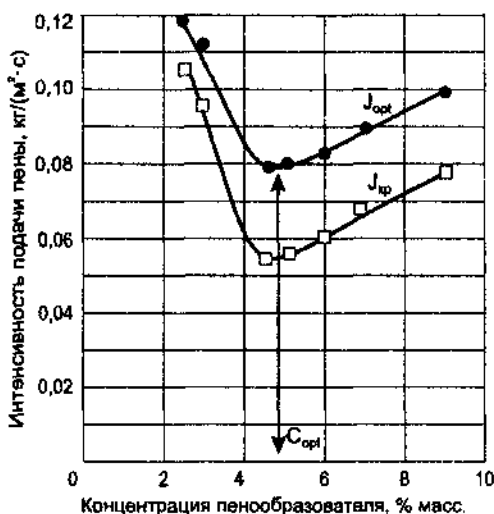


Рис. 11.20. Влияние доли полимерного компонента из композиций «ТГидрал АРЦ» на среднюю толщину пенного слоя после тушения смеси гептан (85 %) — изопропанол (15 %) при интенсивности подачи пены $(\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}))$: 1 — 0,1; 2 — 0,08; 3 — 0,05

Анализ соотношения (11.26) показывает, что зависимость времени тушения от концентрации полимерного компонента проходит через минимум, положение которого определяет оптимальное содержание полимера в рабочем растворе пенообразователя. Результаты эксперимента подтверждают это предположение [116—122]. На рис. 11.21 и 11.22 показано влияние концентрации полимерного пенообразователя на критическую и оптимальную интенсивность подачи пены при тушении пламени различными пенообразователями. Экстремальная зависимость получена также для минимального удельного расхода пены (рис. 11.23).

Рис. 11.21. Зависимость оптимальной (J_{opt}) и критической ($J_{\text{кр}}$) интенсивности подачи пены от концентрации пенообразователя «ТГидрал АРЦ» в рабочем растворе при тушении смешанного горючего (80 % бензин и 20 % ИПС)



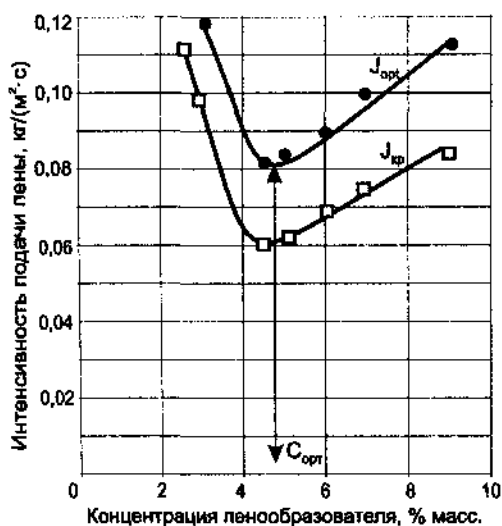


Рис. 11.22. Зависимость оптимальной ($J_{опт}$) и критической ($J_{кр}$) интенсивности подачи пены из пенообразователя ТФС-600 от концентрации рабочего раствора при тушении смесевого горючего (80 % бензин и 20 % ИПС)

В формуле (11.17) параметр V является критической интенсивностью подачи пены, поскольку при $J = V$ время тушения стремится к бесконечности. Следовательно, критическая интенсивность зависит от содержания полимерного компонента в соответствии с формулой (11.17).

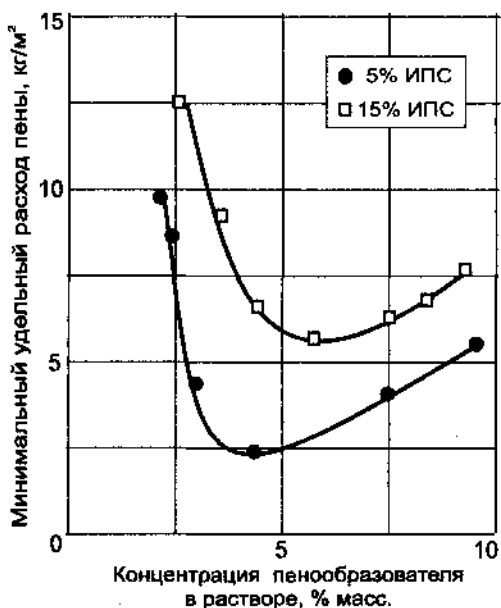
Для использования формулы

(11.16) необходимо из другого эксперимента определить коэффициенты пропорциональности α , β , величину удельной скорости контактного разрушения пены U_k , минимальную толщину пенного слоя h_0 .

Кроме того, следует ввести предположение о соотношении площади боковой поверхности пенного потока и поверхности тушения горючей жидкости.

Если первые четыре параметра можно определить экспериментально, то величину, характеризующую соотношение площади боковой поверхности пенного потока и поверхности тушения горючей жидкости, рассчитывали из предположения о среднем размере порции пены, на которую разбивается всплывающий поток пены.

Рис. 11.23. Зависимость минимального удельного расхода пены от концентрации пенообразователя ТФС-600 с полимерным компонентом при тушении пламени смесевое топлива бензин — изопропиловый спирт при концентрации ИПС в бензине



11.13. Сопоставление модельных представлений с экспериментом

Формула (11.16) позволяет оценить время тушения смесового топлива с известным содержанием спирта, если предварительно определена предельная концентрация C , при которой утрачивается поверхностная активность молекул пенообразователя в водно-спиртовой смеси.

На рис. 11.24 и 11.25 приведено сопоставление экспериментальных данных с расчетом по формуле (11.16).

Следует отметить удовлетворительное совпадение экспериментально полученных и расчетного времени тушения пламени смесового топлива при подаче низкократной пены под слой горячего.

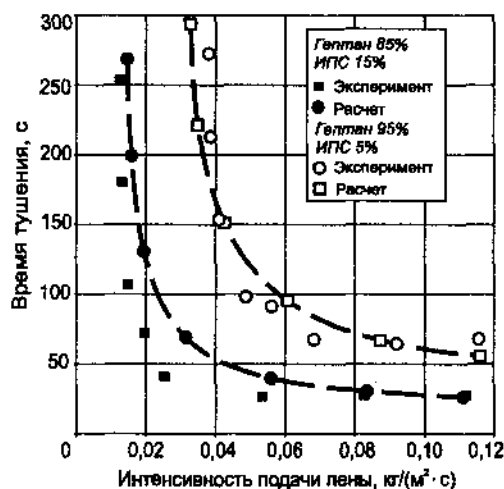


Рис. 11.24. Сравнение экспериментальных данных и расчета по формуле (11.16) при тушении смесового топлива с содержанием ИПС в бензине в концентрации 5 и 15 % пеной, полученной из пенообразователя «ТГидрал АРЦ»

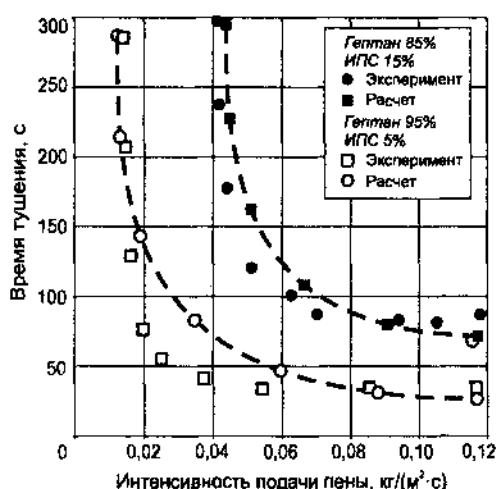


Рис. 11.25. Сравнение экспериментальных данных и расчета по формуле (11.16) при тушении смесового топлива с содержанием изопропилового спирта в бензине 5 и 15 % масс. пеной, полученной из пенообразователя ТФС-203А

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров И.И., Реутт В.Ч. Тушение пламени жидких топлив методом перемешивания // Новые способы и средства тушения пламени нефтепродуктов. — М.: Гостолтехиздат, 1960. — С. 30–83.
2. Петров И.И. Методика исследования процессов горения горючих жидкостей в резервуарах и способ их тушения // Пожарная профилактика и тушение пожаров. — М.: Стройиздат, 1966. — Вып. 3.— С. 36–52.
3. Блинов В.И., Худяков Г.Н., Петров И.И., Реутт В.Ч. О движении жидкости в резервуаре при перемешивании ее струей воздуха // Механизм ту-

нения пламени нефтепродуктов в резервуарах / Изд. Мин. Коммухоза РСФСР. — М., 1958. — С. 7–22.

4. Казаков М.В., Петров И.И., Реутт В.Ч. Средства и способы тушения пламени горючих жидкостей. — М.: Стройиздат, 1977. — 113 с.

5. Накакуки А. Историческое изучение вопросов тушения пожаров в нефтяных резервуарах, оборудованных системой подачи под слой // Хайкан гидзюцу кэнкю кекайси. — 1981. — №21. — № 2. — С. 73–77.

6. Мияга Мицухико. Установки тушения пожара в нефтехранилищах путем введения пены под слой нефтепродукта // JETI: Jap. Energy and Technol. Intell., 1987, 35, № 6, 39–45.

7. Hoshino Makoto, Hayashi Koji. Extinguishing abilities of fire-fighting foams for petroleum tank fires // Bull. Jap. Assoc. Fire Sci. and Eng., 1990. — 39, № 2, p. 9–17.

8. Гришин В.В. Состояние проблемы противопожарной защиты резервуаров // Теоретические и экспериментальные вопросы автоматического пожаротушения: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1987. — С. 79.

9. Шароварников А.Ф., Ефимов А.А. Перспектива разработки и освоения «подслойного» способа тушения нефтей и нефтепродуктов в резервуарах // Пожаровзрывобезопасность. — 1992. — № 1. — С. 62–67.

10. Шароварников А.Ф., Коловатов В.П., Грашичев Н.К. Разработка и испытание отечественного варианта подслояного способа тушения пожаров нефтепродуктов в резервуарах низкократной пеной // Транспортировка и хранение нефтепродуктов: Сб. ст. / ЦНИИ Нефтехимпрома, 1991. — С. 14–18.

11. Шароварников А.Ф., Воевода С.С. Термическое разрушение загрязненных пен при подслояном способе тушения пламени нефтепродуктов в резервуарах // Совершенствование средств и способов ликвидации пожаров, аварий и катастроф: Сб. науч. тр. / ВИПТШ МВД РФ. — М., 1993. — С. 219.

12. Шароварников А.Ф., Теплов Г.С. Испытания нового пенообразователя // Пожарное дело. — 1990. — № 12. — С. 12.

13. Безродный И.Ф., Баратов А.Н., Реутт В.Ч. Обобщенная формула для времени тушения пеной // Пожаротушение: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1984. — С. 18–23.

14. Шароварников А.Ф. Модель тушения горючих жидкостей при различном скоростном напоре пенной струи // пожаротушение: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1978. — Экспресс-информация № 174. — 20 с.

15. Шароварников А.Ф., Теплов Г.С. Анализ основных соотношений в теории тушения пожаров пенами // Пожарная техника и тушение пожаров: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1990. — С. 111–119.

16. Безродный И.Ф., Баратов А.Н., Реутт В.Ч. Обобщенная формула для времени тушения пеной // пожаротушение: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1984. — С. 18–23.

17. Безродный И.Ф., Бычков А.И. Теоретические и экспериментальные основы метода расчета критической интенсивности подачи пены // Теоретиче-

ские и экспериментальные вопросы пожаротушения: Сб. науч. тр. / ВНИИПО — М., 1982. — С. 5—8.

18. *Ryderman Anders*. Испытания пены в качестве огнетушащего агента для полярных растворителей и нефтепродуктов. Testing of foam as a fire extinguishing medium for polar solvent and petroleum fires. «FoU-Brand», 1981—1982, 12—16.

19. *Feroni G., Lev Y.* Тушение спиртобензиновых смесей фторированными пенами. Test into compatibility of fluoroprotein foams with alcohol/petrol blends // *Fire Prev.* 1983, № 159, 21—26.

20. *Fiola R.* Optimization of fire extinguishing in Large tour // *Erdoel-Erdgas-Kohleo.* — 1985, V. 102, № 10, p. 454.

21. Antikenolo e protex eiv. — 1973, V. 25, № 7, p. 491—504.

22. *Herrog G.* Recent major floating tank fires and their extinguishment // *Fire Journal.* — 1974, № 7, p. 12—15.

23. *Нуримото Н. Касай.* — 1977. — Т. 27. — № 1. — С. 22—29.

24. *Fire.* — 1978, V. 1, № 880, p. 231.

25. *Stricker J.* Lightning strikes at Union Oil // *Fire Command.* — 1978, V. 45, № 2, p. 21—23.

26. Авария на нефтеперерабатывающем заводе. Accident of raffinerie. Declenchement de P.P.I et de plan rouge. La Medec, 9 novembre 1992 / *Cavallin, Farrisce, Belloncle, Bourrillon, Monet, Harroue* // *Sapeur pompier.* — 1993, V. 104, № 839, p. 28—33.

27. *Corbo L.* Raffineriebrand in Italien // *Brand aus.* — 1986, V. 90, № 1, p. 392—394.

28. Пожар нефтебазы в Денвере. Tank farm fire at Denver / *Isner M.S.* // *Fire Fight. Can.* — 1991, V. 35, № 9, p. 22.

29. Пожар в порту в Мельбурне. Chemiebrand in Melbourne // *Gefährl. Lad.* — 1991, V. 36, № 9, p. 397.

30. Пожар на складе горючих жидкостей. Fire shows up inadequacies in safety rules / *Knowles R.* // *Fire Int.* — 1992, V. 16, № 135, p. 34.

31. Взрыв и пожар в резервуарном парке. Tank farm blast was biggest single incident for Australian brigade / *Barrett J.* // *Fire.* — 1993, V. 86, № 1062, p. 17—18, 20, 24.

32. *Bouchard K.* Overfill courses N.S. Denk explosion // *Fire service Today.* — 1983, V. 50, № 10, p. 16—18.

33. Grotkener in «feuerscherem» tank // *Gefoikrliche Jadung.* — 1983, № 12, p. 520—521.

34. Crude tank fire in walls // *Hazardous Cargo Bulletin.* — 1983, № 4, p. 9.

35. Refinery fire bursts for over 2 days // *Fire Prevention.* — 1983, № 64, p. 5.

36. Amoco — a three — day as crude oil tank blazes // *Fire.* — 1984, V. 76, № 944, p. 454—455.

37. Взрыв и пожар на складе горючего. Saint-Herblain en einfer / *Dosne R.* // *Face risque.* — 1992, № 279, p. 49–53.
38. Пожар нефтеочистительного завода. Seven — hour blaze at refinery // *Fire Int.* — 1992, 16, № 133, p. 8.
39. Analysis of a tank fire «classic» // *Fire Eng. J.* — 1987, № 3, p. 15–17.
40. Пожар на нефтеперерабатывающем заводе. Poziar v zavode na spracovanie ropy // *Poziarnik.* — 1990, 67, № 13, p. 14.
41. Snuffing em out // *Hazardous Cargo Bulletin.* — 1988, № 4, p. 54–60.
42. Lessons Learned from Amoco fire // *Fire.* — 1986. V. 79, № 978, p. 16–18.
43. Система для испытания безопасности резервуаров. System tests tank safety // *Fire.* — 1992, 85, № 1048, с. 23.
44. Современные методы предотвращения утечек из подземных резервуаров. Analysis of leak prevention technologies for underground storage tanks / *Nacht Stephen H.* // *Mater. Perform.* — 1989, 28, № 7, p. 28–34.
45. Способ обнаружения утечек из подземных резервуаров. System and method for detecting liquid leakade in storage tanks: Пат. 4791814 США, МКИ⁴ G 01 N 3/26 / *Nee Victor W.*; *Envinment and Safety Inc.* — № 123323; Заявл. 20.11.87; Оpubл. 20.12.88, НКИ 73/49.2.
46. Обнаружение утечек в подземных резервуарах. Leak denector apparatus and method: Пат. 4807464 США, МКИ⁴ G 01 M 3/32 / *Janotta Louis J.* — № 74632; Заявл. 17.07.87; Оpubл. 28.02.89; НКИ 73/49.2.
47. *Стадницкий Г.В., Родионов А.И.* Экология / Учеб. пос. для вузов. — М.: Высшая школа, 1988. — С. 99.
48. СНиП 2.04.03–85. Канализация. Наружные сети и сооружения. — М.: Стройиздат, 1985.
49. Правила приема производственных сточных вод в системы канализации населенных пунктов / АКХ им. Памфилова. — М., 1985.
50. Топливная ловушка для производственных установок и резервуаров. Tanktasse fur Anlagen und Behalter: Пат. 278302 ГДР, МКИ⁴ A 62 C 3/12 / *Rietz G., Portz H., Kretzschmar A., Pitts G., Meier G., Brumme J., Hoheisel G.*: Technische Universitat «Otto von Guericke» Magdeburg. — № 3239272; Заявл. 27.12.88; Оpubл. 09.05.90.
51. Обнаружение утечек в полземных резервуарах. Apparatus and process for measuring change of liquid level in storage tanks: Пат. 4796469 США, МКИ⁴ G 01 M 3/26 / *Brown Robert L., Richesson Rogen W.*; *B — Conn Inc.* № 26113; Заявл. 16.03.87; Оpubл. 10.01.89; НКИ 73/49.2.
52. Установка пожаротушения. Fire-extinguishing systems: Заявка 2246294 Великобритания, МКИ⁵ A 62 C 5/02 / *Cawley T.D., Shepherd D.*; *Hugood Ltd.* — № 91141671; Заявл. 01.07.91; Оpubл. 29.01.92; НКИ A 5 A.
53. New LNG fire fighting foam system // *Oil and Gas J.* — 1993, 91, No 45, с. 92.

54. Fixed foam systems why do we need them? / *Willson M.* // *Fire Surv.*— 1993, 22, No 6, с. 21–25.

55. Огнетушащие составы для подслоного тушения нефтепродуктов / *Воевода С.С., Хынг Н.В., Степанов В.Н.* // Организация тушения пожаров и аварийно-спасательных работ / ВИПТШ МВД СССР. — М., 1990. — С. 135–138.

56. *Молчанов В.П.* Закономерности тушения пожаров нефтепродуктов в резервуарах подслоный способом в условиях интенсивного движения жидкости: Автореф. дис. ... канд. техн. наук / ВИПТШ МВД России. — М., 1996. — 24 с.

57. *Ефимов А.А.* Закономерности тушения пожаров водорастворимых горючих жидкостей и нефтепродуктов пенами: Автореф. дис. ... канд. техн. наук / ВИПТШ МВД РФ. — М., 1992. — 21 с.

58. *Фархутдинов Р.И.* Закономерности тушения нефтепродуктов фтор-химическими пенами: Автореф. дис. ... канд. техн. наук / ВИПТШ МВД РФ. — М., 1992. — 22 с.

59. *Сотников Н.В.* Некоторые закономерности движения и растекания пены при тушении нефтепродуктов в резервуарах из-под слоя горючей жидкости: Автореф. дис. ... канд. техн. наук / МХТИ. — М., 1991. — 18 с.

60. *Абдурагимов И.М., Говоров В.Ю., Макаров В.Е.* Физико-химические основы развития и тушения пожаров / ВИПТШ. — М., 1980. — 255 с.

61. *Бяков А.В.* Подслоное тушения нефтепродуктов через водно-солевой слой. Автореф. дис. ... канд. техн. наук / МИПБ. — М., 1997— 22 с.

62. *Шароварников А.Ф.* Контактное разрушение пены водно-органическими смесями / Горение и проблемы тушения пожаров: Матер. 6-й Всесоюз. науч.-практ. конф. / ВНИИПО. — М., 1979. — С. 32.

63. *Шароварников А.Ф., Феоктистов А.Е.* Исследование кинетики разрушения пены водноорганическими смесями / Средства и способы пожаротушения: Сб. тр. / ВНИИПО.— М., 1980.— Вып. 7. — С. 82.

64. *Кучер В.М., Меркулов В.А., Жуков В.В.* Исследование интенсивности разрушения пены полярными жидкостями. -- Там же. — С. 152.

65. *Кучер В.М., Меркулов В.А., Жуков В.В.* О скорости разрушения пены полярными жидкостями. — Там же. — 1979. — С. 126.

66. *Кучер В.М., Меркулов В.А., Жуков В.В.* Применение пены для тушения пламени алифатических спиртов и монокарбоновых кислот. // В кн.: Пожарная техника и тушение пожаров: Сб. тр. / ВНИИПО. — М., 1981. — С. 60.

67. *Кучер В.М., Меркулов В.А.* Исследование механизма разрушения огнетушащих пены при контакте с поверхностью спиртов и органических кислот. — Там же. — 1981. — С. 11.

68. *Меркулов В.А., Баратов А.Н., Кучер В.М.* Исследование процессов контактного разрушения огнетушащих пены гидрофильными жидкостями // В кн.: Пожарная техника и тушение пожаров: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1982.— С. 42.

69. Особенности процессов тушения нагретых теплоносителей / *Лебедев С.Ю., Погорелко А.М., Фрыгин В.В., Аленичева А.Д.* // Пожар. техн. и средства пожаротушения / ВНИИПО МВД СССР. — М., 1991. — С. 107–112.

70. *Лебедев С.Ю.* Тушение пламени смешанных растворителей. Автореф. дис. ... канд. техн. наук / МИТХТ им. Ломоносова. — М., 1986. — 24 с.

71. *Ross S., Patterson R.* Innate inhibition of foaming and related capillary effects in partially miscible ternary systems // *J. Phys. Chem.* — 1979, V. 83, 17, p. 2226. *Кругляков П.М., Таубе П.Р.* Пеногасящая способность высших жирных спиртов // *Химия и химическая технология. Изв. высш. учеб. завед. СССР.* — 1967. — № 1. — С. 98.

72. *Кругляков П.М., Таубе П.Р.* Исследование пеногасящей способности высших жирных спиртов // *Журн. прикл. хим.* — Т. 44. — № 1. — С. 129.

73. *Балакирев А.А., Тихомиров В.К.* О взаимодействии пены с некоторыми жидкостями // *Коллоидн. журн.* — 1968. — Т. 30. — № 4. — С. 490–493.

74. *Плетнёв М.Ю.* О механизме пеногасящего действия полярных органических жидкостей // *Коллоидн. журн.* — 1981. — Т. 43. — № 4. — С. 826–827.

75. *Кожанов Б.П., Плетнёв М.Ю., Власенко И.Г.* Корреляция пенообразования и устойчивости смешанных водно-углеводородных пены с коэффициентом растекания // *Коллоидн. журн.* — 1983. — Т. 45. — № 3. — С. 563.

76. *Кругляков П.М., Котова Т.Г.* О роли растекания противопенных веществ при химическом пеногашении. // *ДАН СССР.* — 1969. — Т. 168. — № 4. — С. 865–867.

77. *Корецкий А.Ф., Смирнова А.В., Корецкая Т.А., Кругляков П.М.* О предотвращении пенообразования в моющих средствах на основе неионных ПАВ // *Журн. прикл. хим.* — 1977. — Вып. 1. — Т. 50. — С. 84–88.

78. *Кругляков П.М., Корецкая Т.А.* К механизму гетерогенного пеногашения // *Пены. Получение, применение: Матер. Всесоюз. научно-практ. конф. 1: Физико-химия пены / ВНИИПО.* — М., 1974. — С. 124–134.

79. *Корецкая Т.А.* О механизме предупреждения пенообразования в растворах неионных поверхностно-активных веществ // *Коллоидн. журн.* — 1977. — Т. 39. — № 3. — С. 571–572.

80. *Кругляков П.М., Таубе П.Р.* Химическое пеногашение в производстве сульфатной целлюлозы // *Хим. перераб. древесины.* — 1966. — № 1. — С. 9–10; *Применение химических пеногасителей при промывке сульфатной целлюлозы // Бумажная пром.* — 1966. — № 7. — С. 19–20.

81. *Шароварников А.Ф.* Контактное втягивание пены органическими растворителями // *Коллоидн. журн.* — 1980. — Т. 42. — № 5. — С. 1021. *Шароварников А.Ф.* О характере взаимодействия горючих гидрофильных растворителей с пенами / *Пожаровзрывоопасность веществ и материалов / ВНИИПО.* — М., 1982. — С. 51.

82. *Шароварников А.Ф.* Исследование механизма контактного взаимодействия органических растворителей с водными пенами / *Пожарная техника и тушение пожаров / ВНИИПО.* — М., 1978. — С. 111.

83. Шароварников А.Ф. К вопросу о механизме контактного разрушения пены органическими веществами // Коллоидн. журн. — 1983. — Т. 45. — № 3.

84. Кучер В.М., Меркулов В.А., Жуков В.В. О стойкости воздушно-механической пены на поверхности углеводородных жидкостей // В кн.: Горение и проблемы тушения пожаров: Тез. докл. V Всесоюз. науч.-практ. конф. / ВНИИПО. — М., 1977. — С. 156.

85. Шароварников А.Ф. Модель тушения горючих жидкостей при различном скоростном напоре пенной струи // Пожаротушение: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — Экспресс-информация № 174. — 20 с.

86. Шароварников А.Ф., Аксёнов В.П., Грашичев Н.К. Закономерности тушения горючих жидкостей // Пожарная техника, тактика и автоматические установки пожаротушения: Сб. научн. тр. / ВИПТШ. — М., 1989. — С. 80–87.

87. Шароварников А.Ф., Грашичев Н.К., Воевода С.С. Тушение пожаров легковоспламеняющихся жидкостей // Методологические проблемы обеспечения пожарной безопасности: Сб. научн. тр. / ВНИИПО. — М., 1991. — С. 94–100.

88. The use of aqueous film-forming foams // Fire Prot. 1985, № 580, p. 15–16 34/1.

89. Wenn Sekunden entscheiden zahlt die Erfahrung // Brandwacht 1987, V. 42, № 9, p. 213 3/4.

90. Углов А.В., Тимофеев С.Е., Шароварников А.Ф. Новый фторпротеиновый пенообразователь для тушения нефтепродуктов / Научно-техническое обеспечение противопожарных и аварийно-спасательных работ: Матер. XII Всерос. науч.-практ. конф. / ВНИИПО МВД РФ. — М., 1993. — С. 229–230.

91. Шароварников А.В., Углов А.В., Тимофеев С.Е. Закономерности тушения пожаров нефтепродуктов фторпротеиновыми пенообразователями / Пожарная безопасность: Матер. Всеукр. науч.-техн. конф. / Харьковское ПТУ МВД Украины. — Харьков, 1996. — С. 35.

92. Пенообразователь «Легкая вода» — путь к ликвидации пожаров. И, наверное, самый прямой. // Пожар. дело. — 1995. — № 9. — С. 56–57.

93. А. с. 929125 (СССР). Пенообразователь для тушения пожаров / Зеленкин В.М., Шароварников А.Ф., Теплов Г.С., Новожилов Е.П. // Пожаротушение: Сб. тр. / ВНИИПО. — М., 1984. — С. 69–77.

94. Safeguard Anti-flame, en ny brannbekjemper. // Brannmannen. — 1994. — 49, № 3, p. 17.

95. Netzschäummittel Finiflam allround // Mag. Feuerwehr. — 1991, 16, № 8, p. 420–421.

96. Feuerschutz und Umweltschutz // Brennpunkt. — 1991, 43, № 6, p. 57.

97. Chubb unveils new foam for fuel spillages // Fire. — 1991, 83, № 1029, p. 34.

98. Un nouvel emulseur proteinique polyvalent newtonien AFFF/PN / Szonyi S., Szonyi F., Szonyi I. // Securite. — 1993, № 5, p. 33–38.

99. Пат. 60259279 (Япония), МКИ³ А 62 Д 1/00. Водный пленкообразующий пенообразователь с хорошей сохраняемостью.
100. Afire fighting primer for the industrial sector / *Bailey B.* // *Fire Fight. Can.* — 1994, 38, № 2, с. 8–9.
101. Fire extinguishing foams resistance against heat radiation / *Persson H.* // *1st. Int. Conf. Fire Suppress Res., Stockholm* — Boros, May 5–8, 1992. — Stockholm, 1992, p. 11.
102. New mex Bund Pourer // *Fire Eng. J.* — 1994, 54, No 173, p. 15.
103. BAA opt for Angus foam // *Fire* — 1993, 86, No 1058, p. 43
104. Ost kauft West Übernahme im Schaumloschmittelbereich // *Brandsc-hutz.* — 1992, 46, № 12, с. 880.
105. Towalex ARC 3X3 // *Schweiz. Feuerwehr-Ztg.* — 1996, 122, № 3, с. 234.
106. SILVEX und FLOW-MI ein schlagkräftiges Koniept // *Brandhilfe.* — 1996, 43, № 2, с. 55.
107. Wave of future js class «A» foam / *Cowan G.* // *Fire Fight. Can.* — 1995, 39, № 2, p. 8–9, 18–19.
108. Leues alkoholbeständiges Universaloschmittel // *HK: Hob-und K. unststoffverarb.* — 1995, 30, No 7-8, с. 963–964.
109. Fighting fires with foam. Part 2 / *Cash T.* // *Fire Safety Eng.* — 1995, 2, № 4, p. 9–14.
110. Fighting fires with foam. Part 1 / *Cash T.* // *Fire Safety Eng.* — 1995, 2, № 2, p. 25–27.
111. Biosolve — Ein euartiges Loschmittel // 112 — *Mag. Feuerwehr.* — 1995, II, 10, с. 594–595.
112. Towalex ARC 5x3 — ein Schaumloschmittel der Spitzenklasse // *Brand-hilfe.* — 1995, 41, № 10, с. 314.
113. Vom chemischen Schaum zum Light water // *Blaulicht.* — 1996, 45, № 1, с. 22.
114. Lumftschaum als loschmittel / *Widetschek O.* // *Blaulicht.* — 1996, 45, № 1, с. 8–12.
115. *Бяков А.В.* Закономерности тушения пламени нефтепродуктов в резервуарах подачей пены через водно-солевой слой / Автореф. дис. ... канд. техн. наук / МИПБ МВД РФ. — М., 1997. — 24 с.
116. *Шароварников С.А., Корольченко А.Я., Крымов А.М.* Обеспечение пожарной безопасности резервуаров со смесевыми топливами // *Пожарная безопасность-96: Тез. докл. науч.-практ. конф.* / МИПБ. — М., 1996. — С. 167–170.
117. *Корольченко А.Я., Шароварников С.А.* Проблемы тушения смесевых топлив подачей пены под слой горячего // *Научно-техническое обеспечение деятельности государственной пожарной службы: Сб. науч. тр.* / ВНИИПО. — М., 1996. — С. 152–158.
118. *Молчанов В.П., Шароварников А.Ф., Воевода С.С., Шароварни-ков С.А., Крымов А.М.* Закономерности тушения нефтепродуктов в условиях ин-

тенсивного движения жидкости при подаче пены в слой горючего // Научно-техническое обеспечение деятельности государственной пожарной службы: Сб. науч. тр. / ВНИИПО. — М., 1996. — С. 129–137.

119. *Корольченко А.Я., Шароварников С.А.* Тушение смесевых топлив фторсодержащими пенообразователями // Трансп. и хранение нефтепродуктов. — 1996. — № 8–9. — С. 14–17.

120. *Крымов А.М., Молчанов В.П., Шароварников С.А.* Модель процесса тушения пожаров горючих жидкостей // Пожарная безопасность: Тез. докл. 4-й Междунар. конф. / МИПБ. — М., 1995. — С. 243.

121. *Корольченко А.Я., Шароварников С.А.* Огнетушащая эффективность фторсинтетических пенообразователей с полимерным компонентом при тушении смесевых топлив // Пожаровзрывобезопасность. — 1997. — Т. 8. — № 3. — С. 48–51.

122. *Молчанов В.П., Шароварников С.А.* Закономерности тушения пожаров в резервуарах подслоной системой // Матер. 4-й Междунар. конф. «Информатизация систем безопасности» — ИСБ-95, Международных форумов информатизации и «Технологии безопасности-95». Москва, 17 ноября 1995 г. / ВИПТШ МВД РФ. — М., 1995. — 243 с.

123. СНиП 2.11.03-93. Склады нефти и нефтепродуктов. Противопожарные нормы / Госстрой России. ГПЦПП. — М., 1993. — 24 с.

124. СНиП 2.09.03-85. Сооружения промышленных предприятий. Нормы проектирования. — М.: Стройиздат, 1986. — 56 с.

125. Рекомендации по тушению пожаров нефти и нефтепродуктов в резервуарах / ВНИИПО. — М., 1994. — 48 с.

126. Наставления по использованию передвижной пожарной техники для тушения пожаров горючих жидкостей в резервуарах подслоным способом / ГУГПС МВД РФ. — М., 1995. — 25 с.

127. Боевой устав пожарной охраны / МВД РФ. — М., 1995. — 60 с.

128. НПБ 201-96. Пожарная охрана предприятий. Общие требования / МВД РФ. — М., 1996. — 28 с.

129. Справочник руководителя тушения пожаров. — М.: Стройиздат, 1989. — 234 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
1. ПЕНООБРАЗОВАТЕЛИ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ	9
1.1. Поверхностно-активные вещества — основа пенообразователей для тушения пожаров	13
1.2. Классификация пенообразователей и пен	15
1.3. Влияние состава пенообразователя на свойства пены	15
1.4. Устойчивость пены	16
1.5. Краткие сведения о специфике фторсодержащих соединений и фторированных ПАВ	20
2. СВОЙСТВА ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДЛЯ ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ	23
2.1. Состав пенообразователей и свойства пены	23
2.2. Протеиновые пенообразователи	30
2.3. Синтетические пенообразователи	31
2.4. Пенообразователи на базе фторсодержащих ПАВ	34
2.5. Фторсинтетические пенообразователи	36
2.6. Универсальные пенообразователи	39
2.7. Огнетушащая эффективность пены	42
Литература	44
3. ОБЗОРНАЯ ИНФОРМАЦИЯ О СОВРЕМЕННОМ СОСТОЯНИИ РЫНКА ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДЛЯ ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ	53
3.1. Отечественные пенообразователи для тушения пожаров	53
3.2. Зарубежные пенообразователи для тушения пожаров	55
4. АНАЛИЗ ПЕНООБРАЗУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ	61
4.1. Состав и свойства пенообразователей для тушения пожаров	61
4.2. Составы на основе олигомеров оксида гексафторпропилена (ОГФП)	72
4.3. Составы на основе олигомеров ОТФП	78
4.4. Составы на основе катионных фторсодержащих ПАВ	80
4.5. Экспериментальное исследование пенообразователей на основе бинарных смесей ПАВ	91
4.6. Поверхностная активность водных растворов пенообразователей, созданных на базе смесей ПАВ различной природы	91
4.7. Составы на основе четвертичных соединений с фторсодержащим радикалом оксида гексафторпропилена	95
4.8. Составы на основе четвертичных соединений с монохлорперфторкарбонным радикалом	96

4.9. Составы на основе диэтаноламидов ПОЭК	97
4.10. Система ПОФ-9 и МЭА ПФПК	100
4.11. Состав ПОФ с сульфолом. Обоснование пределов содержания компонентов.	102
Литература	104
5. НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОТИВОПОЖАРНОЙ ПЕНЫ	108
5.1. Методика определения количественных параметров процесса пенообразования и получения пены с заданной структурой	108
5.2. Компенсационный метод измерения капиллярного давления в пенных каналах	110
5.3. Методы исследования контактного взаимодействия модельных пленок	111
5.4. Методика изучения процесса перераспределения жидкости в смежных модельных пленках	113
5.5. Методы исследования вязкоупругих и прочностных параметров пены при одноосной деформации	114
5.6. Методика изучения структуры пограничного слоя в движущейся пене и определения среднего диаметра пенных пузырьков	117
5.7. Устройство для измерения кратности пены	118
5.8. Методы исследования контактного взаимодействия пены с орга- ническими полярными растворителями	120
5.8.1. Импульсный метод	120
5.8.2. Интегральный метод	122
5.9. Методика исследования флегматизации горючих газовых смесей пенной	123
5.10. Экспериментальное определение эффективности защитного действия пленкообразующих растворов	124
5.11. Метод определения толщины водных пленок на поверхности углеводородов	126
5.12. Метод определения огнетушащей эффективности фторсинтети- ческой пены, подаваемой в слой горючего	128
5.13. Методы исследования электрокинетических свойств пены и мо- дельных пенных пленок	130
5.13.1. Методы исследования электрокинетических свойств пены	131
5.13.2. Методика измерения потенциала течения в пене	133
5.13.3. Методика исследования электроосмоса в модельных пенных пленках	133
Литература	137
6. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ПРОТИВОПОЖАРНОЙ ПЕНЫ	141
6.1. Анализ факторов, сопровождающих процесс образования пены на сетках	141

6.2. Механизм образования пены на сетках	146
6.3. Потенциальная кратность пены	148
6.4. Анализ модели вязкоупругого тела	149
6.5. Образование пены и кинетика адсорбции ПАВ	152
6.6. Роль поверхностной активности ПАВ и электрокинетического потенциала в образовании пены	156
6.7. Анализ контактного взаимодействия пленок в процессе образования пены	159
6.8. Анализ критических условий при образовании пены на сетках	165
Литература	169
7. ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕНЫ	172
7.1. Анализ основных закономерностей электроосмотического переноса жидкости и потенциала течения в пене различной структуры	172
7.2. Электроосмотический перенос жидкости в модельных водных пленках	183
7.3. Электрокинетический фактор стабилизации пены	185
7.4. Анализ поверхностной проводимости в пене	189
7.5. Влияние поверхностной проводимости на диэлектрическую проницаемость пены	193
Литература	196
8. РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЕНЫ ПРИ ФЛЕГМАТИЗАЦИИ ГОРЮЧИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ	199
8.1. Научные принципы флегматизации горючих газовых смесей пеной	200
8.2. Влияние природы газа-наполнителя на структурную устойчивость пены	203
8.3. Динамическая компонента капиллярного давления в каналах движущихся пены	207
8.4. Комплексный анализ структурных элементов, капиллярного давления и электропроводности пены	210
8.5. Прочность, вязкость и модуль упругости пены при одноосной деформации	214
8.6. Вязкоупругие свойства высокочастотной пены	216
Литература	221
9. МЕХАНИЗМ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕН С ПОЛЯРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ	225
9.1. Закономерности контактного разрушения пены из растворов углеводородных ПАВ	226
9.2. Экспериментальное обоснование критерия контактного разрушения пены органическими растворителями	229
9.3. Роль контактного втягивания в ускорении процесса разрушения пены	232

9.4. Анализ процесса разрушения пены, полученных из растворов углеводородных ПАВ	235
9.5. Контактная устойчивость пены, полученной из растворов перфторированных ПАВ	241
9.6. Флегматизация агрессивных полярных органических жидкостей к пене	245
9.7. Механизм контактного разрушения пленкообразующей пены	249
Литература	260
10. ТУШЕНИЕ ПОЖАРОВ ПЕНОЙ (ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА)	264
10.1. Механизм тушения пламени ГЖ пеной	264
10.2. Механизм контактного разрушения пены углеводородами в процессе тушения пожара	267
10.3. Закономерности формирования пограничного слоя	269
10.4. Влияние степени покрытия поверхности горения на удельную скорость термического разрушения пены	272
10.5. Тушение пролива нефти пеной низкой кратности	275
10.6. Тушение полярных органических жидкостей	286
10.7. Тушение пожара заполнением помещения высокократной пеной	290
11. ТУШЕНИЕ СМЕСЕВЫХ ВЫСОКООКТАНОВЫХ ТОПЛИВ НИЗКОКРАТНОЙ ПЕНОЙ «ПОДСЛОЙНЫМ» СПОСОБОМ	294
11.1. Тушение смесевых топлив низкократной пеной	295
11.2. Контактное взаимодействие пены с полярными и смешанными растворителями	297
11.3. Определение наиболее агрессивного смесевого топлива	301
11.4. Влияние концентрации спирта в смеси на огнетушащую эффективность низкократной пены	301
11.5. Поверхностная активность пенообразователей различной природы	302
11.6. Влияние температуры смесевого топлива на характер процесса подслояного тушения низкократной пеной	303
11.7. Влияние жесткой и морской воды на огнетушащую эффективность пены	304
11.8. Кратность пены	304
11.9. Контактная устойчивость пены	305
11.10. Влияние концентрации полимерного компонента на процесс тушения	306
11.11. Разрушение водных пленок при контакте со смесями углеводородов и спиртов	309
11.12. Анализ материального баланса пены в процессе тушения пламени смесевых топлив	312
11.13. Сопоставление модельных представлений с экспериментом	322
Литература	322

Шароварников Александр Федорович
Шароварников Сергей Александрович

**ПЕНООБРАЗОВАТЕЛИ И ПЕНЫ
ДЛЯ ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ
СОСТАВ. СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ**

Подписано в печать 16.09.05 г. Формат 70×100/16. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 27,01. Тираж 10000 экз. Заказ № 7

Издательство «Пожнаука»
109052, Москва, ул. Смирновская, 1-А
Тел.: (095) 918-03-11, 918-03-60
E-mail: fire-science@mail.ru

Отпечатано в ООО «ПС Шанс»
127412, Москва, ул. Ижорская, 13/19



«АКТИВ-АЛЬЯНС»
КАЧЕСТВО В ДВУХ СЛОВАХ

производитель
российских
фторсинтетических
пленкообразующих
пенообразователей



Актив-Альянс

Адрес:
119602, Россия, г. Москва,
ул. Академика Анохина, д. 2, к. 6

www.actall.ru

e-mail: oil@actall.ru

тел./факс: (095) 651-35-42

- Натиск ОН - экологически нейтральный пенообразователь общего назначения
- Натиск НК - фторсинтетический пленкообразующий пенообразователь. Максимально эффективен для подслоного способа тушения нефти и нефтепродуктов.
- Натиск НСК - фторсинтетический пленкообразующий пенообразователь. Эффективен для тушения подслоным способом нефти и нефтепродуктов. Используется для подачи на дальние расстояния в горящий объект.

Компания "Актив-Альянс" -
официальный дилер компании
"Dr. Sthamer Hamburg"



автоматические противопожарные системы

- экспертиза объектов, проектирование любой сложности,
- поставка оборудования, монтаж, пусконаладочные работы,
- перезарядка систем, гарантийное и постгарантийное
- обслуживание систем, работы под ключ,
- пожарно-профилактическое обслуживание объектов

пожаротушения

горизонтальный, сдвоенный)
24 000 л, для длительного хранения
образователя и автоматического
смешивания его с водой

вуаров с горючими жидкостями
вибрационно-осциллирующие мониторы
и гидроприводом для подачи воды
на расстояние до 100 м
вышки и передвижные

мониторов
вышки
для объемного тушения

объемного и полуподслоного

вуаров с нефтепродуктами
генераторы
образователя
в Германии, России)

пожаротушения

пожаротушения на основе:
SYSTEM)

централизованные установки,
(на емкостях)

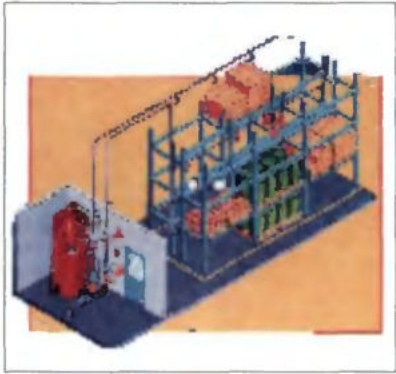


www.plamya-ei.ru



125124, Москва
ул. Правды, 33А, офис 203
тел.: (095) 257-5521
257-5542, 257-8168
www.plamya-ei.ru

ПЕННЫЕ СИСТЕМЫ «ANSUL»



«ФАСТ Инжиниринг» поставляет оборудование для пенных систем пожаротушения, высококачественные пенообразователи (ПО) для тушения пожаров классов А и В, а также резервуары для хранения ПО, дозирующие устройства и приборы подачи пены фирмы «ANSUL» (США), позволяющие создавать системы пожаротушения любой степени сложности в зависимости от назначения объектов. Пенные системы «ANSUL» применяют для защиты резервуарных парков с ЛВЖ (ГЖ), нефтеперерабатывающих заводов, химических производств, складских комплексов, производств и хранилищ СУГ, морских причалов и других объектов.

теперерабатывающих заводов, химических производств, складских комплексов, производств и хранилищ СУГ, морских причалов и других объектов.

ФТОРСИНТЕТИЧЕСКИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛИ



Пенообразователь ANSULITE AFFF 3% FREEZE PROTECTED предназначен для тушения пожаров горючих жидкостей класса В1 и твердых веществ класса А. Температурный режим хранения концентрата – от -29 °С. Кратность пены зависит от свойств воды и приборов подачи пены. При поверхностном расширении кратность пены достигает 16, при подслоном – от 2 до 4. Дозирование ПО может быть произведено обычными дозирующими системами. Срок хранения и пригодности в стандартной упаковке составляет 20-25 лет.



Пенообразователь ANSULITE 3x3 LOW VISCOSITY обладает резко уменьшенной вязкостью, которая делает его пригодным для использования со всеми видами оборудования дозирования. Его тактико-технические характеристики превосходят показатели других 3% ПО этого класса. ANSULITE 3x3 LOW VISCOSITY обладает многими преимуществами при тушении, как углеводородных топлив, так и различных полярных растворов, а также твердых веществ класса А. Пенные свойства ПО зависят от свойств воды, а также от типа приборов подачи пены. При поверхностном расширении кратность пены достигает 60. Дозирование производится любым оборудованием при температуре окружающей среды от 2 до 49 °С.

ANSULITE 3x3 LOW VISCOSITY не рекомендуется смешивать с другими пенообразователями.

НИЕ ДЛЯ ПЕННЫХ СИСТЕМ



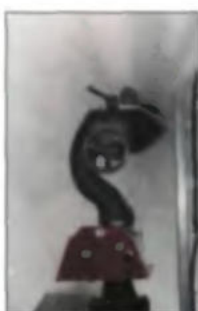
Корпусно-мембранный резервуар – один из компонентов систем дозирования, работающих по принципу сбалансированного давления, не требующих для своей работы дополнительных источников энергии кроме давления воды. Эти устройства могут быть использованы для работы с любыми ПО в системах дозирования как одиночного, так и группового применения, с любыми приборами подачи пены. Система представляет собой стальной резервуар, в котором расположена герметичная эластичная капсула с ПО. Под давлением воды ПО выдавливается из мембраны и поступает в дозирующее устройство с давлением равным давлению водяного потока. Данные резервуары имеют типоразмеры и выпускаются в вертикальном и горизонтальном испол-

фланцевые и фланцевые дозаторы сбалансированного давления используются с корпусно-мембранными резервуарами, обеспечивают минимальную подачу и поставляются 4 типоразмеров от 3 до 8" с производительностью 5 до 20819 л/мин. Дозаторы выполнены из коррозионно-устойчивой латуни и используются со всеми типами пенообразователей.

Сбалансированного давления ИВР используются с атмосферными и насосами дозаторами, обеспечивают точное дозирование пены при различных значениях расхода и давления водного потока, минимальные потери напора. Поставляются 6 типоразмеров от 2 до 8" с производительностью от 114 до 20820 л/мин. потока. Дозатор изготовлен из нержавеющей стали и дает возможность использовать систему в морской и других корабельных условиях.



Стационарные автоматические водо-пенные мониторы с качающимся соплом моделей WOM-3 и WOM-4 предназначены для формирования различных типов струи воды или пены. Угол качания мониторов предварительно настроен для защиты опасной зоны, заданной в техническом паспорте, но может быть перенастроен в полевых условиях. Для управления монитором используется энергия воды, что исключает необходимость в дополнительной электропроводке или источнике питания.



Мониторы могут снабжаться различными насадками, производящими струю, водяной туман или расширенную пену.



Универсальные водо-пенные мониторы моделей MM-1000, MM-3 и MM-4 с ручным управлением предназначены для формирования различных типов струи воды или пены. Мониторы могут снабжаться различными насадками, производящими прямую струю, водяной туман или расширенную пену. Производительность мониторов зависит от применяемого типа насадки.



Высокопроизводительный генератор Jet-X предназначен для образования пены высокой кратности, эффективен для тушения сжатых газов путем уменьшения зоны испарения. Генератор Rockwood Jet-X обеспечивает кратность пены от 200 до 1000. Производительность генератора Rockwood Jet-X может достигать 566 м³/мин. при давлении воды на входе в генератор около 7 атм. Все типы таких генераторов снабжены реактивным водяным сервомотором, приводящим в действие

струйный разбрызгиватель, а также вентилятор, создающий воздушный поток. Генератор Jet-X не требует дополнительных источников энергии (бензиновых или электрических двигателей). Перфорированный экран, выполненный из нержавеющей стали, обеспечивает образование пены высокой кратности и применение генератора в условиях воздействия огня. Генераторы поставляются для стационарного или мобильного применения.



Генератор высокого давления НВРФМ предназначен для подачи пены низкой кратности под слой горючих жидкостей класса В1, находящейся в резервуарах. Пена подается через специальный пенный трубопровод или через линию продукта в резервуар. Такие генераторы обеспечивают формирование пены, предназначенной для подслоного впрыска с кратностью от 2 до 10 и с противодавлением до 40% от входного расчетного давления генератора. Минимальное входное давление генератора в 6,8 атм. обычно вполне удовлетворяет предъявляемым требованиям. Такие генераторы могут быть использованы с различными типами дозирующих устройств. Производительность стационарных НВРФМ составляет от 379 до 2082 л/мин, передвижных – от 379 до 1136 л/мин. Датчик давления (до 20 атм.) позволяет контролировать входное давление воды. Генератор выполнен в виде единого металлического тела и не боится повреждений.

пользованы с различными типами дозирующих устройств. Производительность стационарных НВРФМ составляет от 379 до 2082 л/мин, передвижных – от 379 до 1136 л/мин. Датчик давления (до 20 атм.) позволяет контролировать входное давление воды. Генератор выполнен в виде единого металлического тела и не боится повреждений.

Генератор FLR-30(90)-FP со сливным устройством предназначен для защиты резервуаров с плавающей крышей. Специфической особенностью является то, что такие резервуары должны иметь открытую конструкцию крыши (понтонное или двухпалубное исполнение). Генераторы FLR также обеспечивают защиту обвалования резервуаров с горючими жидкостями или площади разлива топлива. Генераторы FLR могут быть использованы с



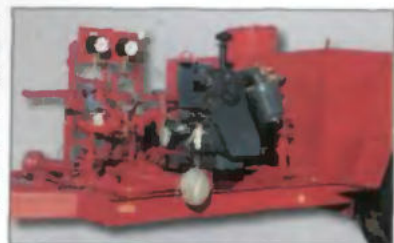
ими системами дозирования. Генераторы изготовлены из нержавеющей стали. Защищенный воздушный вход, модифицированное цилиндрическое исполнение камеры позволяют производить пену низкой кратности. Съёмный экран входа легко проверяется и очищается. Производительность генератора FLR-30 составляет от 26 до 223 л/мин., генератора FLR-90 – от 117 до 568 л/мин. при давлении от 2 до 6,9 атм.

ые камеры AFC предназначены для образования пены низкой кратности. Используются с любыми пенообразователями и дозирующими силами для защиты резервуаров с коническими и плавающими крышами. Производительность AFC составляет от 185 до 3079 л/мин. при давлении от 2,8 до 7 атм. Пенная камера может быть либо прикручена болтами, либо приварена к стенке резервуара при монтаже. Возможно крепление рефлектора на наружной стенке резервуара, если требуется частая очистка резервуара. Корпус пенной камеры выполнен из стали, паровое уплотнение – из тефлона и рассчитано на разрыв при давлении от 69 до 1013 Па. Для облегчения доступа к паровому уплотнению в корпусе пенной камеры предусмотрен смотровой люк, который крепится на болтах из нержавеющей стали.



Перевозочный трейлер Masterfoam предназначен для обеспечения мобильности и эффективности при тушении пожаров. Монитор с низкими потерями на трение оборудован 3-дюймовым клапаном с позиционным индикатором и формирует струю от сплошной до водяного тумана. Производительность насадка Masterfoam составляет 1325, 1893 или 2893 л/мин. при давлении 7 атм. Резервуар для перевозки пенообразователя емкостью 1041 л сконструирован из полиэтилена высокой плотности и защищен стальной сварной цилиндрической оцинкованной сеткой. Возможна замена стандартного резервуара на индивидуальный резервуар большей емкости. Общий вес стандартного трейлера составляет 268 кг.

Прицепные агрегаты пенного тушения моделей PFT-500, PFT-750, PFT-1000 с системой дозирования представляют собой передвижные средства пожаротушения для защиты взрывопожароопасных объектов. Прицепные агрегаты обеспечивают подачу раствора пенообразователя к приборам подачи пены, таким как ручные и лафетные стволы, пеногенераторы и пенные камеры. Резервуар емкостью 1893, 2839 или 3785 литров, выполнен из нержавеющей стали. Общий вес прицепа составляет 3085, 4332 и 5443 кг соответственно моделям. Встроенная дозирующая система сбалансированного давления со сдвоенными дозаторами, установленными параллельно, создает поток в широком диапазоне значений при минимальных потерях в результате трения – менее 69 кПа.



ЗАО "АРТСОК"

Разработка Производство Проектирование
Поставка Монтаж Техническое обслуживание
Гарантия на все оборудование - 3 года



Наш адрес:

Россия, 10019, Москва, ул. Производственная, 8

Тел./факс: 435-77-00, 435-26-74, моб. 435-30-23

<http://www.artsok.com>

E-mail: artsok@artsok.com, artsok@contra.ru

Иные представительства:

Россия

г. Волгоград, ул. Ворошилова, 23а, оф. 15,

моб./факс: (8442) 50-85-02 e-mail: artsok@omega.ru

г. Санкт-Петербург, моб./факс: (812) 527-54-00, 527-54-72

г. Уфа, моб./факс: (3472) 53-00-00, 53-01-33, 53-00-11

Казань

г. Алматы, моб. (3272) 00-01-70, 02-01-52

Вильнюс

Варшава, моб. (+4822) 0474502, 0474504, факс: 0474530

e-mail: artsok.resiochi@talocalarm.pl

Ватсон

Рига, моб. (+371) 727-09-43, 727-00-00

Модули АГП-10, емкостью от 2 до 100 л, АГП-35 и АГП-50, емкостью от 60 до 100 литров и батарей на их основе, предназначены для хранения и выпуска всех газовых огнетушащих веществ, разрозненных и применению.

Модули изотермические для жидкой двуокиси углерода (МЖИУ) емкостью резервуаров от 3 до 25

Весады с датчиком посадочный мест от 3/8 до 2 дюймов.

Распределительные устройства (РУ) для централизованной ЭГПТ с Ду от 20 до 200 мм.

Стойки с весовыми устройствами для модулей АГП-10 и АГП-35. Комплексы для монтажа ЭГПТ.

Дымососы ДДЗ-В-Ч(7) для удаления газодымозадымной среды после ликвидации пожара.

Сиренкооры и дренчеры для систем водяного пожаротушения.



Система менеджмента качества сертифицирована независимым органом BVQI как соответствующая требованиям ISO9001(2), сертификат N 133824.



Запорно-пусковое устройство (ЗПУ) DN - 16, 35, 50 сертифицировано Bureau Veritas,

как соответствующее требованиям директивы безопасности Европейского Союза PED 87/23/ЕС.



ООО "ЗАВОД ТЕХНОХИМСИНТЕЗ"

ПРЕДЛАГАЕТ

Пенообразователи:

ПО-«Ялан» синтетический, углеводородный, биоразлагаемый пенообразователь общего назначения, предназначен для тушения пожаров классов А и В с применением пены низкой и средней кратности, а также для приготовления раствора смачивателя.

ПО-6ЦБТ целевого назначения, синтетический, биоразлагаемый с повышенной огнетушащей способностью, предназначен для тушения пожаров классов А и В с применением пены низкой и средней кратности

ПО-6ЦБФ целевого назначения, синтетический фторсодержащий, предназначен для тушения пожаров классов А и В с применением пены низкой и средней кратности.

Проведены полевые испытания на полигоне ОГПС МЧС РФ, г. Альметьевска. ПО-6ЦБТ показал отличный результат при тушении горячей нефти на площади 400 м²

Пламя было полностью локализовано за три минуты.

ООО «Завод ТехноХимСинтез» был основан на базе ГУП ОЗ АН РБ (Опытный Завод Академии Наук Республики Башкортостан) в 2003 году. Обладая современным технологическим оборудованием и высоким научным потенциалом начал производить пенообразователи для пожаротушения, общего и целевого назначения.

Пенообразователи нашего производства зарекомендовали себя как, качественный и надежный продукт у многих потребителей по Республике Башкортостан и по многим регионам Российской Федерации.

В 2005 году организовано производство ПО-6ЦБТ-Н марки 1 и 2 и ПО-3БТ (т-ра зам. -20°C до -30°C).

Общество с ограниченной ответственностью
«Завод ТехноХимСинтез»

450029, г. З.фи. ул. Заводская, д. 65, тел./факс (3472) 64-94-27

Пена НЗСП: огню – враг, природе – друг



ОАО «Новочеркасский завод синтетических продуктов» предлагает

ПЕНООБРАЗОВАТЕЛИ:

ПО-6ВАС – новый пенообразователь общего назначения по уникальной цене. Лучшее предложение в России по соотношению цена/качество.

ПО-6НПС – новый пленкообразующий пенообразователь целевого назначения. Устойчивость пены до 5 часов!

ПО-3НП – пенообразователь общего назначения. Концентрация в рабочем растворе всего 3%. Самый экономный из всех производимых в России. Единственный пенообразователь, который использовался на космической станции «Мир».

ПО-6НП – пенообразователь целевого назначения. Устойчивость пены 45 минут!

Все пенообразователи соответствуют ГОСТ и НПБ и их биоразлагаемость 95-98%.

346416, Россия, Ростовская область,
г. Новочеркасск, Харьковское шоссе, 10
Тел.: (86352) 9-72-80, 9-71-60
Факс: (86352) 3-31-15, 9-70-19
www.nzsp.ru



ООО «ОГОНЬ И ВОДА – НИЖНИЙ НОВГОРОД»

ПЕНООБРАЗОВАТЕЛИ И ПОЖАРНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ

Применение современных технологий тушения пожаров горючих жидкостей на объектахивно-энергетического комплекса возможно только при использовании пленкообразующих фторсодержащих пенообразователей и пожарно-технического оборудования для получения и подачи пены на горящую поверхность.

ООО «ОГОНЬ И ВОДА – НИЖНИЙ НОВГОРОД» производит и поставляет такие пенообразователи и необходимое оборудование.

Фторпротеиновый пленкообразующий пенообразователь «Нижегородский FFFP» предназначен для получения пены, сочетающей в себе повышенную огнетушащую эффективность, присущую пене из пленкообразующих составов, и надежность, характерную для пены из фторпротеиновых пенообразователей. Пена из пенообразователя «Нижегородский FFP» имеет хорошую текучесть, высокую устойчивость к загрязнению нефтепродуктами, а также, сопротивляемость к повторному воспламенению топлива, образует устойчивую лирующую пленку на поверхности углеводородных топлив, в том числе и при наличии ячих поверхностей, прочно прилипает к металлическим конструкциям.

Кроме того, достоинствами фторпротеинового пенообразователя является умеренная стоимость, длительный гарантийный срок хранения (до 20 лет), низкая температура замерзания (до минус 400°С), возможность получения пены низкой и средней кратности с водой бой жесткости, в том числе морской.

Фторпротеиновый пленкообразующий пенообразователь «Нижегородский FFFP» являясь аналогом ранее выпускавшегося пенообразователя «Петрофилм РНН», но в отличие последнего, имеет большое преимущество – образует пену не только низкой, но и средней кратности. Это позволяет использовать его для получения пены из генераторов типа С, которые находятся на вооружении пожарной охраны и которыми оснащены многие промышленные предприятия.

Пену из пенообразователя «Нижегородский FFFP» рекомендуется использовать при тушении пожаров нефти и нефтепродуктов с подачей непосредственно на горящую поверхность или под слой горючей жидкости.

Для тушения пожаров нефти и нефтепродуктов, в том числе и подслоным способом, предлагается также фторсинтетический пленкообразующий пенообразователь «Нижегородский AFFF». Из этого пенообразователя получается пена, которая имеет высокую сопротивляемость загрязнению углеводородами, высокую стойкость, препятствующую повторному воспламенению топлива, образует пленку на поверхности углеводородных жидкостей. С учетом высокой эффективности и безопасности воздействия, пенообразователь «Нижегородский AFFF» пригоден для тушения пожаров жидких углеводородов и горючих веществ. Этот пенообразователь имеет длительный срок хранения (до 10 лет), температуре замерзания – до минус 150°С., образует пену на пресной и морской воде.

Отличительной особенностью пенообразователя «Нижегородский AFFF» является то, что при использовании соответствующего оборудования он позволяет получать пену не только низкой и средней кратности, но и высокой кратности. Пена высокой кратности эффективна при тушении пожаров в насосных и компрессорных станциях, складских помещениях и других зданиях и помещениях большого объема.

порную или всасывающую линии водяных насосов для подачи раствора пенообразователя в систему пенотушения или другие виды дозирующей аппаратуры. Емкость представляет собой металлический сосуд. Внутри которого имеется изготовленный из специальной резины эластичный мешок для хранения пенообразователя в концентрированном виде. Вытеснение пенообразователя из емкости производится давлением воды, подаваемой в линию системы пожаротушения, поэтому эти емкости обеспечивают дозирование пенообразователя в достаточно широких пределах производительности установки по раствору пенообразователя. Емкости выпускаются в модификациях от 1000 л до 12000 л (вертикальные и горизонтальные).

9. Модульный пеногенератор типа ВКГ 200 с вращающимися распылителями служит для получения и подачи в защищаемые помещения пены высокой кратности. Этот тип пеногенераторов предназначен для работы со специальными пенообразователями, позволяющими получать пену высокой кратности. Производительность генератора по раствору пенообразователя при давлении 8 атм. составляет 200 л/мин, а кратность пены при этом давлении – не менее 500.

«Технические характеристики пожарно технического оборудования и пенообразователей» рассмотрены и рекомендованы для использования в практической деятельности специалистами пожарной охраны, предприятий топливно-энергетического комплекса России и других ведомств:

- ГУГПС МВД России (письмо № 20/3.1/4488 от 06.12.01);
- Приволжско-Уральским региональным Центром МЧС России (информационное письмо от 17.02.2004 г.);
- Дальневосточным региональным Центром МЧС России (письмо № 14/3-921 от 06.08.02.);
- УГПС МЧС ХМАО (письмо № 85/5-866 от 01.06.02.);
- УГПС МЧС Республики КОМИ (письмо № 11/10.2-866 от 01.04.02.);
- УГПС МЧС Самарской области (письмо № 14/1-964 от 04.06.02.);
- Центром пожарной безопасности и аварийно-спасательных работ НК «ЮКОС» (письмо № 268-474 от 25.12.01.);
- Главным управлением капитального строительства, проектирования и корпоративных служб ОАО «ЛУКОЙЛ» (письмо № 15/ВП-16 Л от 28.01.02.);
- Управлением по экологической и промышленной безопасности НК «Роснефть».
- РАО ЕЭС России (информационное письмо № ИП-50-2003 (ПБ) от 17.10.2003 г.

«Рекомендации по применению синтетических пенообразователей «Урал Стандарт» и «Урал Стандарт ННП» согласованы ГУГПС МЧС России (письмо № 18/10/1106 от 28.04.03.) и ФГУ ВНИИПО МЧС России (21.04.03.).

По вопросам применения и приобретения пенообразователей и пожарнотехнического оборудования следует обращаться по адресам:

**ООО «Огонь и вода – нижний Новгород», 603029, г. Н. Новгород,
ул. Памирская, 11, тел./факс: (8312) 58 15 62, 58 94 11, 58 94 37.**

**Представительство в г. Москве: 123007, г. Москва, Хорошевское шоссе,
д.32-А, стр. 22., тел./факс: (495) 247 27 89, сот. (495) 106 24 81.**

Вместе с мониторами типа ANTENOR могут использоваться стволы пожарные лафетные типа AUTOKADOR 3000 позволяющие получать кроме компактной также и распыленную струю.

Для тушения пожаров в резервуарах большой емкости (PBC – 30 000, PBC -50000) или разливов горючих жидкостей на больших площадях поставляются водопенные мониторы DOMINATOR 9000. Производительность по воде или раствору пенообразователя данного ствола составляет 150 л/с (9000 л/мин), дальность подачи струи воды достигает 100 м., рабочее давление 8 – 10 атм. Угол поворота ствола по горизонтали составляет 360°, по вертикали – от 0° до 75°.

Мониторы этого типа выпускаются на тележках (в передвижном варианте), а для стационарных установок на поворотном основании лафетного ствола.

Ручные пожарные стволы TURBOKADOR 150, TURBOKADOR 500, TURBOKADOR 1000, обеспечивающие расход 150, 500 и 1000 л/мин при номинальном давлении 6 атм. Данные стволы позволяют получать струи трех видов – прямую, распыленную конусообразную и водяной экран, а также пену низкой кратности.

- Высоконапорные пеногенераторы «HIGH BACK PAK PRESSURE FOAM GENERATOR» (HBPГ m) предназначены для подачи пены низкой кратности подслоным способом в резервуары. Поставляется четыре модели пеногенераторов с производительностью от 900 до 3400 л/мин (от 15 до 57 л/с) при рабочем давлении от 8 до до 16 атм.

Для исключения возможности утечки горючей жидкости через пеногенератор и для эффективного использования рабочего давления в него встроены обратный клапан.

Для изготовления пеногенераторов используются материалы, соответствующие международным нормам нефтяной и нефтехимической промышленности, пригодные для использования в условиях низких температур.

Высоконапорные пеногенераторы обеспечивают надежное тушение пожаров легковоспламеняющихся и горючих жидкостей при использовании фторпротеиновых и фторсинтетических пенообразователей.

- Стационарные пеногенераторы для подачи пены низкой кратности в верхний пояс резервуара (генератор типа TPS). Для получения пены с помощью этих пеногенераторов используются фторированные пленкообразующие пенообразователи, позволяющие получать устойчивую огнетушащую пену низкой кратности.

Генератор крепится снаружи резервуара выше уровня жидкости. Пенослив оборудуется отражателем для подачи пены на стенку резервуара, что обеспечивает плавное стекание пены на поверхность горючей жидкости. Пенокамера оборудована крышкой, что позволяет проводить периодические испытания без подачи пены в резервуар.

Выпускается четыре модели пеногенераторов с производительностью от 700 до 3000 л/мин при рабочем давлении от 3 до 10 атм.

- Дозаторы. Для приготовления раствора пенообразователя в стационарных установках пожаротушения поставляются дозаторы эжекционного типа РОК 2000. Каждый дозатор изготавливается в соответствии с индивидуальным заказом, в котором учитываются следующие параметры: расход раствора пенообразователя и рабочее давление после дозатора.

- Емкости для хранения пенообразователя и приготовления раствора пенообразователя типа USD используются вместо традиционных насосных станций пенотушения. Их применение позволяет исключить насосы-дозаторы для подачи пенообразователя в на-

ЗАВОД ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ «СПО ЩИТ»

ГЛАВНЫЕ ПРИОРИТЕТЫ:

КАЧЕСТВО И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

В настоящее время на долю «СПО Щит» приходится 30% выпускаемых в России пенообразователей. Предприятие производит широкий ассортимент ПО, которые находят применение как в России, так и в странах СНГ и дальнего зарубежья.

«СПО Щит» создано в 1992 году как первое в России предприятие по производству био-разлагаемых пенообразователей различного назначения. С первых дней работы коллективом предприятия была поставлена задача – стремиться быть первыми в своей отрасли.

В условиях жесткой конкуренции с наводнившими за многие годы страну биологически неразлагаемыми (жесткими) пенообразователями, наносящими непоправимый вред экологии, «СПО Щит» вело разъяснительную работу среди потребителей ПО об отказе от применения вредных продуктов, тем самым, пропагандируя бережное отношение к окружающей среде. Подготовка рынка к переходу на более дорогие, но экологически безвредные продукты – несомненная заслуга «СПО Щит».

Ведя постоянную работу по изучению рынка потребления пенообразователей, реальных условий их применения, учитывая пожелания и рекомендации потребителей, «СПО Щит» разрабатывает продукты с требующимися тактико-техническими характеристиками. Результатом такой работы в разные годы явились разработка и выпуск пенообразователей, ранее не выпускавшихся в России.

1994 год – пенообразователь для пожаротушения общего назначения с температурой застывания не выше -20°C , нашедший широкое применение в службах и на предприятиях, работающих в условиях Крайнего Севера, Сибири и Дальнего Востока (будет освоен через 5 лет в конце 1999 года ОАО «Ивхимпром»).

1995 год – пенообразователь, используемый в производстве строительных материалов – пенобетон, дорожные бетоны, ж/б изделия; появившийся в результате совместной работы «СПО Щит» и «Строминноцентр», предложившего на рынок установки различной производительности для производства изделий из пенобетона (пенообразователь аналогичного назначения будут освоены в 1997 году ОАО «НЗСП», в 2000 году ОАО «Ивхимпром»).

1999 год – пенообразователь для пожаротушения целевого назначения с температурой застывания -30°C (до настоящего момента выпускается только «СПО Щит»).

2000 год – пенообразователь для пожаротушения целевого назначения с высокой устойчивостью пены (не более 60 минут), рекомендован для тушения пожаров классов А (жидкие) и В (твердые) горючих веществ в аэропортах и для покрытия взлетно-посадочных полос.

Производство пенообразователей за последние годы в России приняло широкие масштабы, в чем несомненная заслуга «СПО Щит». Осваивается выпуск пенообразователей, ранее выпускавшихся предприятием и завоевавших популярность среди потребителей, но в процессе постоянного повышения требований и в борьбе за новое качество замененных другими марками. Инновационная деятельность «СПО Щит» явилась примером для российских производителей пенообразователей, осваивавших производство пенообразователей уже предложенных рынку предприятием.

В настоящее время готовятся к серийному выпуску четыре типа пенообразователей, два из которых не имеют аналогов на российском рынке. Стремление быть первыми, борьба за качество, соответствующее требованиям времени, тесное сотрудничество с потребителями продукции, забота об охране окружающей среды – вот принципы работы «СПО Щит».

Предприятие занимает одно из ведущих положений на рынке производства ПО, а по его отдельным позициям является единственным производителем. «СПО Щит» производит исключительно важную для современного общества продукцию. Это, прежде всего, пено-

образователи для пожаротушения: общего назначения – ПО-6ОСТ марок 1 и 2, целевого назначения – «Морпен», ПО-6ЦНТ, ПО-6ЦВУ, ПО-6ЦСТ; пенообразователь для технологических процессов добычи нефти и газа СПО-1-НГ; пенообразователь, используемый для производства пенобетона и др. строительных материалов «Пеностром».

Сегодня предприятие предлагает новые пленкообразующие пенообразователи. ПО-6ЦФ TV №2412-010-22299560-2003 фторсинтетический биоразлагаемый пенообразователь целевого назначения, предназначенный для тушения пожаров классов А и В с применением пены низкой и средней кратности. ПО-6ЦФ оптимально подходит для предотвращения возгораний аварийных разливов нефтепродуктов и тушения резервуаров с нефтью, в т.ч. подслоным способом.

ПО-6ЦФП TV №2412-011-22299560-2003 фторсинтетический биоразлагаемый пенообразователь целевого назначения, предназначенный для тушения пожаров классов А и В с применением пены низкой и средней кратности, включая тушение в классе В углеводородных топлив и водорастворимых (полярных) жидкостей.

Одним из структурных подразделений «СПО Щит» является отдел технического контроля, в состав которого входят лаборатория физико-химических испытаний и лаборатория гидравлических испытаний. Они осуществляют контроль качества поступающего сырья; операционный контроль на различных стадиях производства; контроль качества готовой продукции; проверку качества ПО сторонними организациями; разработку новых составов ПО.

Лаборатории оснащены современным оборудованием, позволяющим осуществлять стоящие перед ним задачи, сочетать научную деятельность с практической работой по созданию новых видов продукции. Квалифицированные специалисты, имеющие ученые степени и звания, заняты совершенствованием существующей выпускаемой продукции для более полного удовлетворения потребностей рынка.

С целью более четкого управления качеством продукции и непрерывного его улучшения, в начале 2001 года руководством предприятия было принято решение о разработке и внедрении Системы Менеджмента Качества в соответствии с требованиями Международного Стандарта ИСО 9001:2000. Восемнадцать месяцев напряженной работы завершилось аудиторской проверкой, проведенной в августе 2002 года Российским Морским Регистром Судоходства. Вывод экспертов – Система Менеджмента Качества на предприятии соответствует требованиям Международного Стандарта 9001:2000.

«СПО Щит» поставляет свою продукцию во все регионы РФ, активно сотрудничает с предприятиями стран СНГ, зарубежными фирмами. Возможность организации любых объемов поставок, применение гибкой системы скидок, низкие цены при требуемом качестве дают возможность найти правильное решение по поставке продукции.

Потребителями продукции «СПО Щит» являются подразделения МЧС РФ, МО РФ, ВМФ РФ, службы МЧС РФ, Минтранс РФ, а также предприятия Министерства энергетики РФ, ОАО «Газпром», АО «Лукойл», АО «Роснефть», ОАО «КамАЗ», АО «МАЗ», ОАО «Обь-Иртышское пароходство», ОАО «Дальневосточное морское пароходство», «Северо-Каспийское морское пароходство» и многие другие.

«СПО Щит» открыто для сотрудничества и имеет партнерские отношения с ключевыми поставщиками и заказчиками внутри страны и за рубежом. Вместе с ними предприятие постоянно нацелено на создание новых технологий и продуктов, ориентированных на перспективные потребности рынка.

ООО «СПО Щит»

309296, Белгородская обл., г. Шебекино, ул. Московская, 14

Телефон (07248) 4-26-72, 2-25-61, 2-31-24, тел/факс (07248) 2-25-61, 4-26-72

E-mail: pena@belgts.ru Интернет: http://spo.ru



НАИМЕНОВАНИЕ	Цена руб./экз.
для ПОДПИСЧИКОВ ТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДАНИЙ!	
Научно-технический журнал «Пожаровзрывобезопасность» Практическое приложение «Пожарная безопасность в строительстве» Специализированное издание о последних достижениях в сфере предупреждения и тушения пожаров с приложением по проблемам пожарной безопасности в строительстве. Периодичность выхода комплекта – 6 раз в год 1 комплект I полугодия 2006 г. Полугодовая подписка комплекта I полугодия 2006 г.	349 1047
Журнал «Пожаровзрывобезопасность» (архив на CD-диске) №№ 2002 г., 2003 г., 2004 г. Стоимость электронной версии одного журнала	204
Журнал «Пожаровзрывобезопасность» с приложением «Пожарная безопасность в строительстве» (архив на CD-диске) №№ 2005 г. Стоимость электронной версии одного комплекта	324
УЧЕБНЫЕ И СПРАВОЧНЫЕ ИЗДАНИЯ	
А.Я. Корольченко, Д.А. Корольченко «Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов и средства их тушения» Справочник в двух томах / 2004 г.	1850
Н.Н. Брушлинский, А.Я. Корольченко «Моделирование пожаров и взрывов» / 2000 г.	300
Л.П. Пилюгин «Обеспечение взрывоустойчивости зданий с помощью предохранительных конструкций» Монография / 2000 г.	200
В.М. Ройтман «Инженерные решения по оценке огнестойкости проектируемых и реконструируемых зданий» / 2001 г.	250
А.Я. Корольченко, Д.В. Трушкин «Пожарная опасность строительных материалов» Справочник / 2006 г.	200
А.Ф. Зайцев «Методы расчета прогрева строительных конструкций при пожарах» Монография / 2006 г.	250
А.Я. Корольченко, О.Н. Корольченко «Средства огнезащиты» Справочник / 2006 г.	150
Н.А. Тычино «Огнезащита и биозащита строительной древесины посредством капиллярной пропитки» Монография / 2004 г.	175
В.Н. Баранин «Экономика чрезвычайных ситуаций и управление рисками» Учебное пособие / 2004 г.	120
А.Ф. Шароварников, В.Л. Молчанов, С.С. Воевода, С.А. Шароварников «Тушение пожаров нефти и нефтепродуктов» Учебное пособие / 2006 г.	350
А.Ф. Шароварников, С.А. Шароварников «Пенообразователи и пены для тушения пожаров. Состав. Свойства. Применение» Справочник / 2006 г.	250
М.М. Любимов, С.В. Собоурь «Пожарная и охранно-пожарная сигнализация» Справочник в двух томах / 2005 г.	380

В.А. Грачев, Д.В. Поповский, В.В. Тербнев «Газодымозащитная служба» Учебник / 2006 г.	Март 2006
В.А. Грачев «Средства и защита органов дыхания» Справочник / 2006 г.	Март 2006
В.В. Тербнев «Пожарная безопасность. Аварийно-спасательные работы» Справочник в двух томах / 2006 г.	Июнь 2006
В.С. Родин, О.Н. Найденов, С.В. Собурь «Справочник инспектора пожарного надзора» Справочник в двух томах / 2005 г.	350
Сборник официальных материалов по пожарной безопасности Выпуск 2005 г.	300
СЕРИЯ «СОВРЕМЕННАЯ ПРОТИВОПОЖАРНАЯ ЗАЩИТА ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ»	
А.Я. Корольченко, Д.А. Корольченко «Основы пожарной безопасности предприятия. Полный курс пожарно-технического минимума» Учебное пособие / 2006 г.	Февраль 2006
СЕРИЯ «ПРОТИВОПОЖАРНАЯ ЗАЩИТА И ТУШЕНИЕ ПОЖАРОВ»	
В.В. Тербнев «Справочник руководителя тушения пожара» Тактические возможности пожарных подразделений. Справочник / 2004 г.	120
В.В. Тербнев «Общественные здания и сооружения» Справочник / 2006 г.	Февраль 2006
В.В. Тербнев «Промышленные здания и сооружения» Справочник / 2006 г.	Февраль 2006
В.В. Тербнев «Здания повышенной этажности» Справочник / 2006 г.	Февраль 2006
В.В. Тербнев «Объекты добычи, переработки и хранения горючих жидкостей и газов» Справочник / 2006 г.	Февраль 2006
В.В. Тербнев «Леса, торфяники, лесосклады» Справочник / 2006 г.	Февраль 2006
В.В. Тербнев «Транспорт: наземный, морской, речной, воздушный, метро» Справочник / 2006 г.	Февраль 2006
Электронная версия серии В.В. Тербнева «ПРОТИВОПОЖАРНАЯ ЗАЩИТА И ТУШЕНИЕ ПОЖАРОВ» В сборник входят семь справочников + комплект типовых инструкций по пожарной безопасности	Март 2006
Электронные версии «Комплект типовых инструкций по пожарной безопасности для руководителя предприятия»	1000
СЕРИЯ «БИБЛИОТЕКА НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКОГО РАБОТНИКА»	
С.В. Собурь «Пожарная безопасность» Справочник / 2004 г.	120
С.В. Собурь «Пожарная безопасность промпредприятий» Справочник / 2004 г.	100
С.В. Собурь «Пожарная безопасность складов» Справочник / 2004 г.	100
С.В. Собурь «Пожарная безопасность общественных и жилых зданий» Справочник / 2004 г.	100
С.В. Собурь «Пожарная безопасность нефтегазохимических предприятий» Справочник / 2004 г.	120
С.В. Собурь «Пожарная безопасность сельскохозяйственных предприятий» Справочник / 2004 г.	45

СЕРИЯ «ПОЖАРНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ПРЕДПРИЯТИЯ»

С.В. Сობурь «Пожарная безопасность предприятия». Курс пожарно-технического минимума Справочник / 2004 г.	190
С.В. Сობурь «Краткий курс пожарно-технического минимума» Справочник / 2004 г.	80
С.В. Сობурь «Огнетушители» Справочник / 2006 г.	60
С.В. Сობурь «Заполнение проемов в противопожарных преградах» Справочник / 2002 г.	90
С.В. Сობурь «Установки пожаротушения автоматические» Справочник / 2004 г.	120
С.В. Сობурь «Установки пожарной сигнализации» Справочник / 2004 г.	100
С.В. Сობурь «Пожарная безопасность электроустановок» Справочник / 2004 г.	120
С.В. Сობурь «Огнезащита материалов и конструкций» Справочник / 2004 г.	120
С.В. Сობурь «Предпринимателю о пожарной безопасности предприятия» Справочник / 2004 г.	100
С.В. Сობурь «Доступно о пожарной безопасности» Брошюра / 2004 г.	20
ДЛЯ НАШИХ РАСПРОСТРАНИТЕЛЕЙ СУЩЕСТВУЕТ ГИБКАЯ СИСТЕМА СКИДОК!	

**ОБРАЗЕЦ ЗАЯВКИ ДЛЯ ОФОРМЛЕНИЯ ЗАКАЗА
НА ЛИТЕРАТУРУ ИЛИ ЭЛЕКТРОННЫЕ ВЕРСИИ**

Заявку направить в отдел распространения издательства ООО НТЦ «ПожНаука»:

- по почте: 109652, г. Москва, ул. Смирновская, д. 1А;
- по тел./факсу: (095) 918-03-11, 918-03-60, 918-18-90 (многоканальные);
- по e-mail: firescience@pisem.net.

Название организации, реквизиты (ИНН/КПП обязательно)	Вниманию заказчиков! Электронные версии высылаются по электронной почте!
Наименование и количество заказываемой литературы (электронных версий)	
Вид доставки: самовывоз, почтовая (+20% от стоимости заказа)	
Почтовый адрес, тел./факс, контактное лицо, e-mail	

СОВРЕМЕННЫЕ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛИ, ВЫПУСКАЕМЫЕ ЗАО «ЭГИДА ПТВ»

ЗАО «Эгида ПТВ» организовано 18 октября 1998 года и уже более семи лет работает на рынке пенообразователей целевого и общего назначения.

За указанный период времени специалистами ЗАО «Эгида ПТВ» проведена определенная работа. Выпускаемые нами пенообразователи имеют сертификаты, обязательные для получения, а также сертификат о типовом одобрении Российского морского регистра судоходства, сертификат соответствия требованиям гражданской авиации, свидетельство об аттестации для объектов электроэнергетики. Разветвленная региональная сеть производства и сбыта продукции позволяет обеспечить высококачественными пенообразователями многочисленные объекты на территории России и СНГ.

НАИМЕНОВАНИЕ

Фторсинтетический пленкообразующий пенообразователь ПО-6А3Ф, выпускается с 1998 года в модификациях: 1,5%, 3%, 6%.

ОПИСАНИЕ

ПО-6А3Ф является эффективным фторсинтетическим пленкообразующим пенообразователем, разработанным для тушения нефти и нефтепродуктов. Пенообразователь ПО-6А3Ф обеспечивает быстрое тушение пожаров класса А и Б путем формирования на горячей поверхности тонкой водной пленки, подавляющей испарение и окисление горючего. Эта пленка надежно предотвращает повторное возгорание даже при повреждении слоя пены, а также позволяет защищать от возможного возгорания разливы пожароопасных жидкостей. Пенообразователь ПО-6А3Ф не предназначен для тушения пожаров водорастворимых жидкостей (спиртов, ацетонов и т.д.).

ПРИМЕНЕНИЕ

Пенообразователь ПО-6А3Ф может применяться при различных способах тушения: при подаче пены навесными струями; подслоном способе подачи пены; в ручных огнетушителях; спринклерных системах и других видах пожарной техники. Для образования пены может использоваться стандартное пожарное оборудование: стволы пожарные ручные; лафетные; высоконапорные генераторы для подслоного тушения; генераторы пены средней и высокой кратности. Кратность пены зависит от типа пенообразующего устройства и давления.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

№	Наименование показателя	ПО-6А3Ф	
		3%	6%
1	Внешний вид	Однородная жидкость без осадка и расслоений	
2	Плотность при 20 °С, кг/м ³	1025	1021
3	Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	3,2	2,94
4	Водородный показатель (рН)	7,42	7,43
5	Температура замерзания, °С	-10	-10
6	Кратность пены низкой кратности: - пресная вода - морская вода	10	10
		7,5	7,5
7	Кратность пены средней кратности: - пресная вода - морская вода	60	60
		60	60

НАИМЕНОВАНИЕ

Фторсинтетический пленкообразующий пенообразователь «Меркуловский», выпускается с 2001 года в модификациях: 1%, 3%, 6%.

ОПИСАНИЕ

«Меркуловский» является эффективным фторсинтетическим пленкообразующим пенообразователем, разработанным для тушения нефти и нефтепродуктов. «Меркуловский» является идеальным сочетанием параметров цена/качество. При наименьшей отпускной цене для пленкообразующих пенообразователей, имеющих действующий сертификат установленного образца, во время многочисленных натуральных испытаний «Меркуловский» показал наилучшие результаты.

Для получения рабочей смеси, концентрат пенообразователя «Меркуловский» (3%) смешивается с водой в пропорции: 3 объемные части концентрата и 97 объемных частей воды. Соответственно для «Меркуловский» (6%), 6 объемных частей концентрата и 94 объемных части воды. Пенообразователь «Меркуловский» обеспечивает быстрое тушение пожаров класса А и Б путем формирования на горящей поверхности тонкой водной пленки, подавляющей испарение и окисление горючего. Эта пленка надежно предотвращает повторное возгорание даже при повреждении слоя пены, а также позволяет защищать от возможного возгорания разливы пожароопасных жидкостей. Пенообразователь «Меркуловский» не предназначен для тушения пожаров водорастворимых жидкостей (спиртов, ацетонов и т.д.).

ПРИМЕНЕНИЕ

Пенообразователь «Меркуловский» может применяться при различных способах тушения: при подаче пены навесными струями; подслоном способе подачи пены; в ручных огнетушителях; спринклерных системах и других видах пожарной техники. Для образования пены может использоваться стандартное пожарное оборудование: стволы пожарные воздушно-пенные; генераторы пены низкой кратности для подслоного тушения; лафетные.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

№	Наименование показателя	«Меркуловский»	
		3%	6%
1	Внешний вид	Однородная жидкость без осадка и расслоений	
2	Плотность при 20 °С, кг/м ³	1023	1022
3	Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	2,9	2,65
4	Водородный показатель (рН)	7,5	7,5
5	Температура замерзания, °С	-10	-10
6	Кратность пены низкой кратности: - пресная вода - морская вода	10 7,5	10 7,5

НАИМЕНОВАНИЕ

Фторсинтетический пленкообразующий пенообразователь «Меркуловский», выпускается с 2001 года в модификациях: 3%, 6%.

ОПИСАНИЕ

«Меркуловский-ТН» является синтетическим, фторсодержащим пенообразователем левого назначения и предназначен для тушения темных нефтепродуктов. Используется; подачи пены под слой горючего. Применяется с пресной, морской и оборотной водой в де пены низкой кратности.

Для получения рабочей смеси, концентрат пенообразователя «Меркуловский-ТН» (3 смешивается с водой в пропорции: 3 объемные части концентрата и 97 объемных частей воды. Соответственно для «Меркуловский-ТН» (6%), 6 объемных частей концентрата и объемных частей воды. Пенообразователь «Меркуловский-ТН» обеспечивает быстрое шение пожаров класса А и Б путем формирования на горячей поверхности тонкой вод пленки, подавляющей испарение и окисление горючего. Эта пленка надежно предотвращает повторное возгорание даже при повреждении слоя пены, а также позволяет защищ от возможного возгорания разливы пожароопасных жидкостей. Пенообразователь «Меркуловский-ТН» не предназначен для тушения пожаров водорастворимых жидкостей (спирты, ацетоны и т.д.).

ПРИМЕНЕНИЕ

Пенообразователь «Меркуловский-ТН» может применяться при различных способах тушения: при подаче пены навесными струями; подслоном способе подачи пены; в ручных огнетушителях; спринклерных системах и других видах пожарной техники. Для образования пены может использоваться стандартное пожарное оборудование: стволы пожарные ручные; фетные; высоконапорные генераторы для подслоного тушения.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

№	Наименование показателя	«Меркуловский-ТН»	
		3%	6%
1	Внешний вид	Однородная жидкость без осадка и расслоений	
2	Плотность при 20 °С, кг/м ³	1011	1012
3	Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	2,85	2,8
4	Водородный показатель (рН)	7,78	7,7
5	Температура замерзания, °С	-9	-9
6	Кратность пены низкой кратности: - пресная вода - морская вода	9 7,7	10 8,3

НАИМЕНОВАНИЕ

Синтетический фторсодержащий пенообразователь «Полярный», выпускается с 2001 г. модификации: 3%, 6%.

ОПИСАНИЕ

Пенообразователь «Полярный» первый пенообразователь для тушения водорастворимых ГЖ, начавший серийно выпускаться в России. С не меньшим успехом тушит и обычные углеводородные ГЖ. Основных заказчиков «Полярный» нашел в химической промышленности. Для получения рабочей смеси концентрат пенообразователя «Полярный» (3%) смешивается с водой в пропорции: 3 объемные части концентрата и 97 объемных частей воды. Соответственно для пенообразователя «Полярный» (6%), 6 объемных частей концентрата и 94 объемных части воды.

Пенообразователь «Полярный» обеспечивает быстрое тушение пожаров класса А и Б с образованием на горячей поверхности тонкой водной пленки, подавляющей испарение и окисление горючего. Эта пленка надежно предотвращает повторное возгорание даже при повреждении слоя пены, а также позволяет защищать от возможного возгорания разливы пожароопасных жидкостей. Пенообразователь «Полярный» предназначен для тушения пеной низкой кратности пожаров водорастворимых (полярных) горючих жидкостей.

ПРИМЕНЕНИЕ

Пенообразователь «Полярный» может применяться при различных способах тушения: подаче пены навесными струями; спринклерных системах и других видах пожарной техники. Для образования пены могут использоваться стволы пожарные ручные и лафетные.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Наименование показателя	«Полярный»	
	3%	6%
Внешний вид	Однородная жидкость без осадка и расслоений	
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1200	1090
Водородный показатель (рН)	8,9	8,8
Температура замерзания, °С	-10	-8
Кратность пены низкой кратности: - пресная вода - морская вода	10 7,2	10 7,5

ХРАНЕНИЕ ФТОРСИНТЕТИЧЕСКИХ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Пенообразователи ПО-6А3Ф, «Меркуловский», «Меркуловский-ТН», «Полярный» хранятся в емкостях изготовленных из алюминия, нержавеющей стали или полимерных материалов.

Гарантийный срок хранения указанных пенообразователей в таре производителя при температуре от -10 до +40 °С составляет не менее 10 лет.

Примечание: в настоящее время ЗАО «Эгида ПТВ» совместно с заинтересованными организациями решает вопрос по созданию антикоррозийного покрытия с целью дальнейшего хранения всех типов пенообразователей в обычных металлических емкостях.

ЗАО «Эгида ПТВ» находится по адресу: 127299, г. Москва, ул. Клары Цеткин, д. 18
Тел.: (095) 787-42-81, 787-42-82; факс: (095) 154-41-41
Http://www.egida-ptv.ru; e-mail: info@egida-ptv.ru



Dr. STHAMER HAMBURG



**СОВРЕМЕННЫЕ
ПРОТИВОПОЖАРНЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ**



ПЕНООБРАЗОВАТЕЛИ ДЛЯ ПОЖАРОТУШЕНИЯ

Шторм-Ф и Шторм-М

Пленкообразующие синтетические фторсодержащие пенообразователи целевого назначения для получения пены низкой и средней кратности. Используются для тушения пожаров классов А и В. Основная область применения: химическая и нефтехимическая промышленность, аэродромы.

Штамекс AFFF (STHAMEX AFFF 3/6),

Штамекс многоцелевой (STHAMEX-Multiform AFFF 3/6)

Высокоэффективные пленкообразующие синтетические фторсодержащие пенообразователи целевого и специального назначения для получения пены низкой, средней и высокой кратности. Служат для тушения пожаров классов А и В. Могут использоваться для тушения подслоного пожаротушения.

Штамекс F-15 (STHAMEX F-15)

Углеродородный пенообразователь на основе синтетических ПАВ с широким спектром применения.

109052, Москва, Смирновская ул., 1-А.

Тел./факс: (095) 918-03-11, 918-03-60, 918-18-90. E-mail: spt@pisem.net

**Фторсинтетический
пленкообразующий
пенообразователь**

ПЕНОФОР



www.penofor.ru

Пенообразователь "Пенофор" является результатом более чем 25-летней работы ведущих научных учреждений страны (ГИПХ, ВНИПО).

Выпускается из российского сырья на основе фтор-ПАВов. Имеет пожарный и гигиенический сертификаты, относится к 4-му классу опасности.

Быстро и гарантированно тушит пожары

нефти и нефтепродуктов, водорастворимых и полярных горючих жидкостей, высокоэнергетических топлив

Высокоэффективен для тушения

лесных пожаров и торфяников, инженерных сооружений, сетей, твердых горючих веществ

Эффективен при радиоактивной и химической дезактивации зданий, сооружений и техники

ООО "ПОЛИФЕН-ТРЭЙД"
191119, САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
УЛ. ЧЕРНЯХОВСКОГО, Д.49 А

ТЕЛ.: (+7 812) 320 90 41
E-MAIL: PENOFOR@PENOFOR.RU
WWW: PENOFOR.RU

ООО "Завод моющих средств"

Пенообразователи для пожаротушения:
общего назначения – ТЭАС ТУ 2481-005-45811049-01,
целевого назначения – МОРПЕН ТУ 0258-001-01013393-94.

Лицензия ГУ ГПС № 11003492, реестровый № 0002237;
сертификат пожарной безопасности № ССПБ.RU.ОП002.В.00895, реестровый
№ 005553; сертификат соответствия № РОСС RU.ББ05.Н00453, реестровый
№ 0146511; одобрение Российского морского регистра судоходства – письмо 009-
6.6.5/1-4114 от 17.02.2003.

Наши пенообразователи – экологически биоразлагаемые продукты, трудногорючи,
невзрывоопасны, малотоксичны (соответствует IV классу малоопасных веществ
по ГОСТ 12.1007-76).

Тактико-технические данные:

Показатели	ТЭАС	ТЭАС-Н	ТЭАС-С	Морпен
Плотность при 20°C, кг/м ³ , в пределах	1000-1200	1000-1200	1000-1200	1050-1200
Кинематическая вязкость при 20°C мм ² /сек, не более	100	100	100	
Кинематическая вязкость при 20°C м ² /сек, не более				2·10 ⁻⁴
Показатель концентрации водородных ионов (рН), в пределах	7,5-10,0	7,5-10,0	7,5-10,0	7,5-10,0
Температура застывания, °С, не выше	минус 3	минус 20	минус 30	минус 10
Показатель смачивающей способности 2% раствора, сек, не боле	9	9	9	
Кратность пены: низкая, не более	20	20	20	20
средняя, не менее	60	60	60	65
высокая, не менее	200	200	200	950
Устойчивость пены средней кратности, сек, не менее:				
• разрушение 50 % объема пены в 200 литровой емкости, сек;	720	720	720	1200
• разрушение 50 % объема на установке, сек;	450	450	450	
• выделение из объема 50% жидкости, сек.	170	170	170	
Устойчивость пены высокой кратности, сек, не менее:				600
Время тушения, сек, не более	300	300	300	300
Гарантийный срок хранения, месяцев	36	36	36	36

Производим отгрузку в бочкотаре емкостью 200 л железнодорожными контейнерами, вагонами, ж/д и автоцистернами.

309250 г. Шебекино Белгородской обл., ул. Московская, 16А.

E - mail: zms@belgts.ru Наш сайт в интернете: <http://shebekino.bel.ru/zms>

Менеджер по продажам
Сидоренко Олег Викторович тел. (07248) 3-95-38, 4-38-48; тел/факс 2-30-75.

(ранее Шебекинский химзавод) первым в России освоил промышленное производство синтетических моющих средств технического назначения и других препаратов на основе синтетических ПАВ, в том числе пенообразователей

Настоящий ТЭАС – только у нас!

Лицензия ГУ ГПС № 11003492

Реестровый № 0002237 "Производство, проведение испытаний, поставка пожарной техники и огнетушащих средств"

20 лет на рынке пенообразователей

В 1982 году совместно с ВНИИПО МВД РФ освоено промышленное производство биологически "мягкого" пенообразователя для пожаротушения.

С 2001 года заводом производится целая гамма синтетических пенообразователей на основе триэтаноламиновых солей алкилсульфатов с зарегистрированной торговой маркой "ТЭАС®" – эффективных, надежных, широко апробированных при тушении пожаров категории А и Б в нефте-, газодобывающей промышленности, на НПЗ и предприятиях химической промышленности, в авиации, на железнодорожном и водном транспорте при производстве стройматериалов (пенобетоны), для интенсификации нефтегазодобычи.

35 лет на рынке пожаробезопасных технических моющих средств

В настоящее время производятся:

- Темп 100Д – для струйной очистки с/х техники от масляно-грязевых и асфальтово-смолистых загрязнений;
- Лабомид – для очистки деталей и механизмов при ремонте с/х техники и горно-транспортных машин;
- Вимол – для молочной промышленности;
- Синвал – для очистки газотурбинных установок;
- КМ-1 – для подготовки поверхностей под покрытие ЛКМ;
- МС-15 – для обезжиривания перед хромированием.

Вся продукция сертифицирована и широко известна в России и ближнем зарубежье.

ООО "ТМС": Россия, 309296, г. Шебекино Белгородской обл., ул. Московская, 18А,
тел. (07248) 4-50-90, тел/факс 3-15-80; отдел продаж ТМС: 4-04-16, 2-29-08, факс 2-30-75;
отдел продаж пенообразователей: тел/факс: 4-38-48, 3-95-38;



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
ОГОНЬ И ВОДА - Нижний Новгород

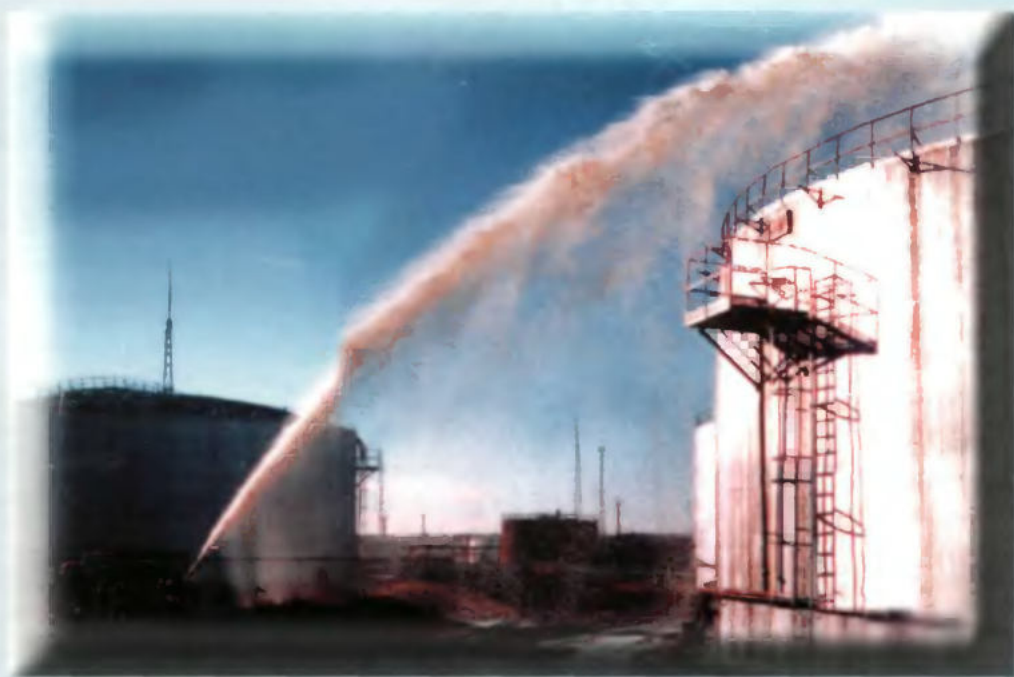
"ДОМ КНИГИ" 500.00




Шаровар
ников А
.Ф. и д
р. Пено
обра...

0 338370 490016

ВОДСТВО И ПОСТАВКА фторсодержащих пленкообразующих пенообразователей и пожарно-технического оборудования для тушения пожаров на объектах ТЭК



603129, Нижний Новгород,
ул. Памирская, 11
Т/ф: (8312) 58-1562, 58-9411, 58-9437.
Представительство в Москве:
Т/ф: 247-2789, сот. 106-2481
www.ogonvoda.ru



**А.Ф. ШАРОВАРНИКОВ
С.А. ШАРОВАРНИКОВ**

**ПЕНООБРАЗОВАТЕЛИ И ПЕНЫ
ДЛЯ ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ
СОСТАВ. СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ**

Москва
2005