

А.П. Андреев, Б.Ж. Битыев, Д.Л. Бастриков, С.С. Воевода
(Академия ГПС МЧС России; e-mail: osh@academygps.ru)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕНООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С ДОБАВКАМИ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Приведены результаты исследований влияния различных добавок на параметры пенообразующей способности поверхностно-активных веществ (кратности и дисперсности).

Ключевые слова: кратность и дисперсность пены, молекулы поверхностно-активных веществ.

A.P. Andreev, B.J. Bituev, D.L. Bastrikov, S.S. Voevoda **STUDY FOAMING PROPERTIES OF SURFACTANTS WITH ADDITIVES FOR SPECIAL PURPOSES**

The results of researches of influence of various additives on the parameters of foaming capacity of surfactants (multiplicity and dispersion) are given.

Key words: multiplicity and dispersion of foam, molecule surfactants.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 4 декабря 2015 г.

Согласно данным пожарной статистики, около 13 % пожаров связаны с химическими факторами: наличием токсичных горючих веществ и продуктов горения, опасностью воздействия химических веществ на людей, технику и окружающую среду. Среди отрицательных факторов при тушении возможен эффект увеличения интенсивности горения в начальный момент тушения за счёт выделения горючих продуктов гидролиза [1, 2].

Если ввести в пену добавки, нейтрализующие ядовитые и летучие горючие вещества, пена может стать универсальным средством тушения, изоляции проливов от попадания вредных паров в атмосферу и нейтрализации сточных вод. Очевидно, вводимые добавки не должны ухудшать процесс пенообразования.

Авторами поставлена задача исследовать пенообразующую способность ряда ПАВ с различными добавками, нейтрализующими сточные воды.

Исследования пенообразующей способности проводились на установке, разработанной А.Ф. Шароварниковым и другими исследователями его научной школы [3, 6].

Для получения пены используется лабораторный пеногенератор сеточно-го типа. В распылитель подается воздух и раствор пенообразователя по соосным трубкам; воздух является средством распыления. Соотношение воздуха и жидкости в процессе работы не меняется. Главной особенностью устройства пеногенератора является возможность эвакуировать часть воздуха из пеногенератора через боковой штуцер с вентилем. Это позволяет определить расход воздуха (V_m), при котором кратность пены максимальна (K_m). При $V > V_m$ и начинается процесс срыва пены с пакета сеток. Величина K_m является мерой пенообразующей способности. Для её определения необходимо построить график зависимости $K = f(V)$.

Кратность пены определялась весовым методом. Наряду с кратностью определялся средний диаметр пенных пузырьков (D) с использованием микроскопа.

Данные исследований представлены на рис. 1-12.

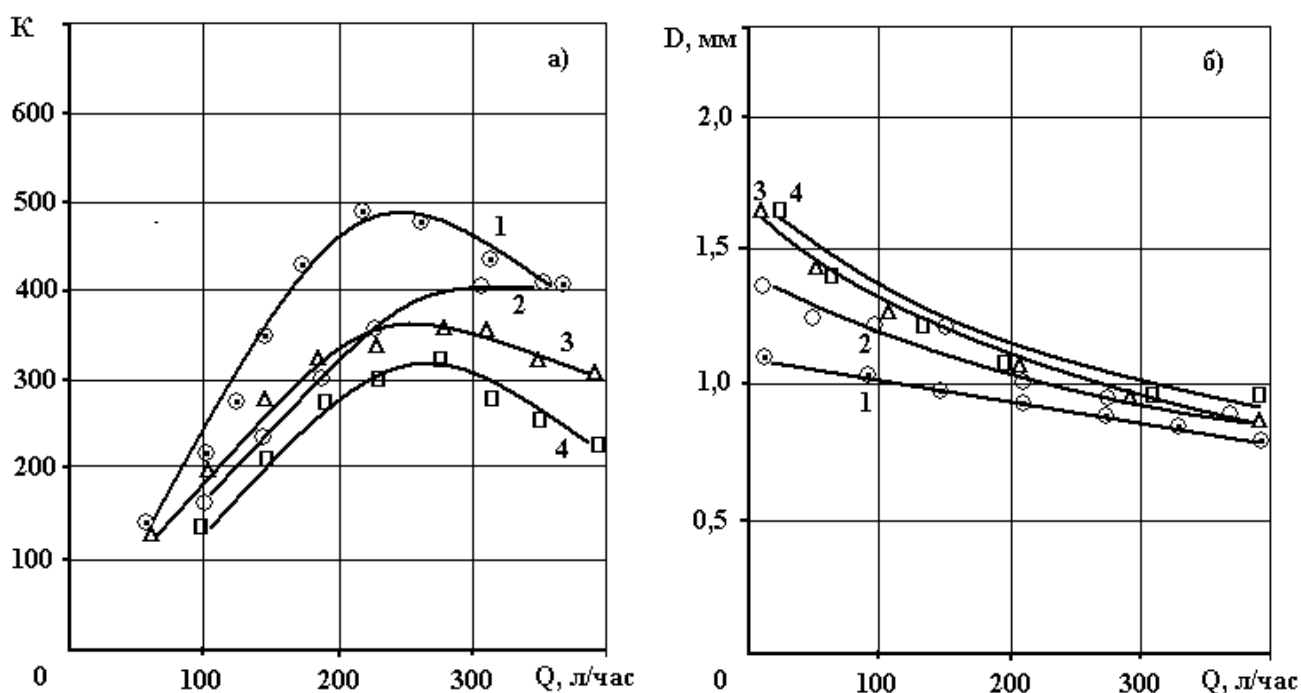


Рис. 1. Зависимость кратности (а) и дисперсности (б) пены на основе "Прогресс-20" от расхода воздуха при концентрации HCl:
1 – 0 %; 2 – 1 %; 3 – 5 %; 4 – 10 %

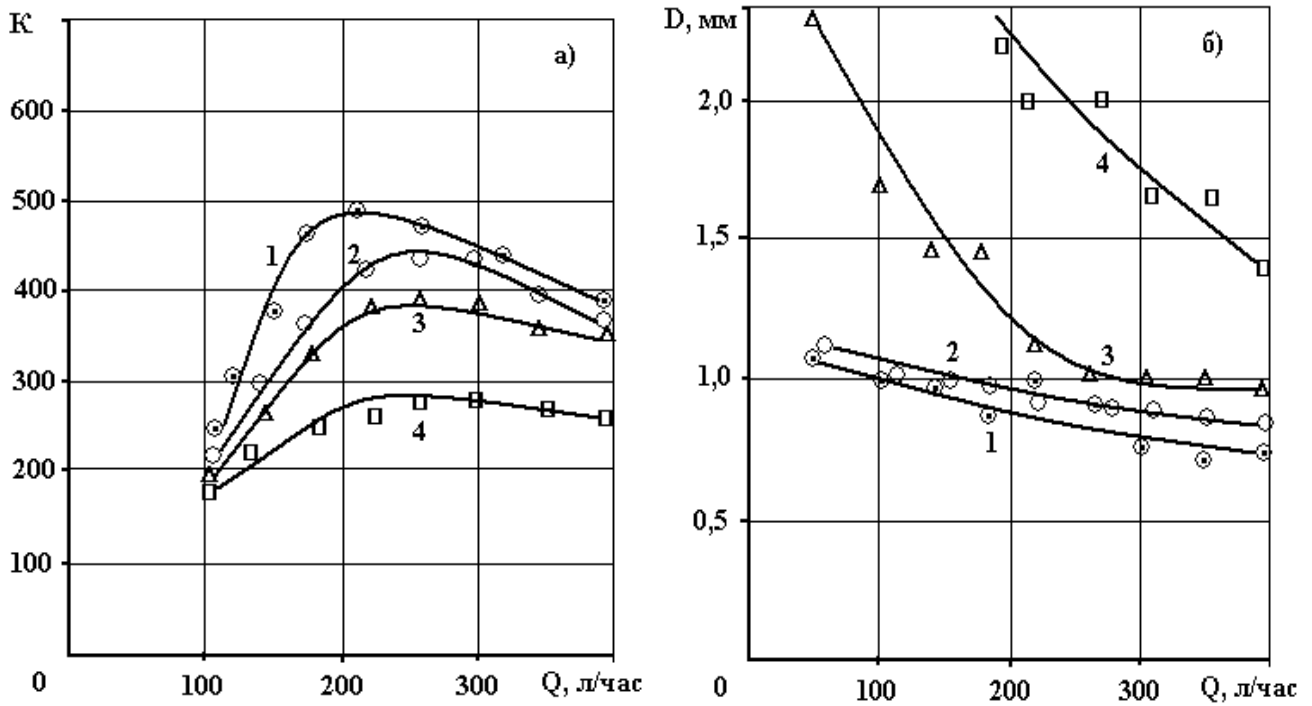


Рис. 2. Зависимость кратности (а) и дисперсности (б) пены на основе "Прогресс-20" от расхода воздуха при концентрации H_2SO_4 :
1 – 0 %; 2 – 1 %; 3 – 5 %; 4 – 10 %

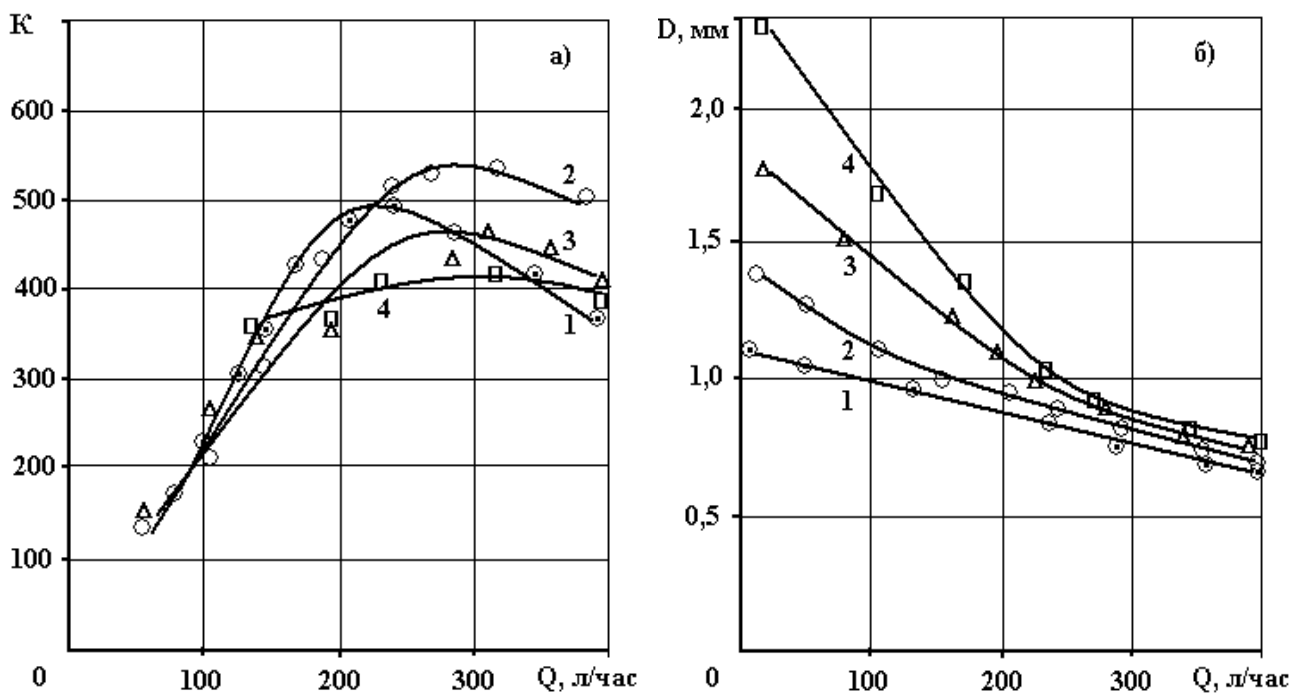


Рис. 3. Зависимость кратности (а) и дисперсности (б) пены на основе "Прогресс-20" от расхода воздуха при концентрации H_3PO_4 :
1 – 0 %; 2 – 1 %; 3 – 5 %; 4 – 10 %

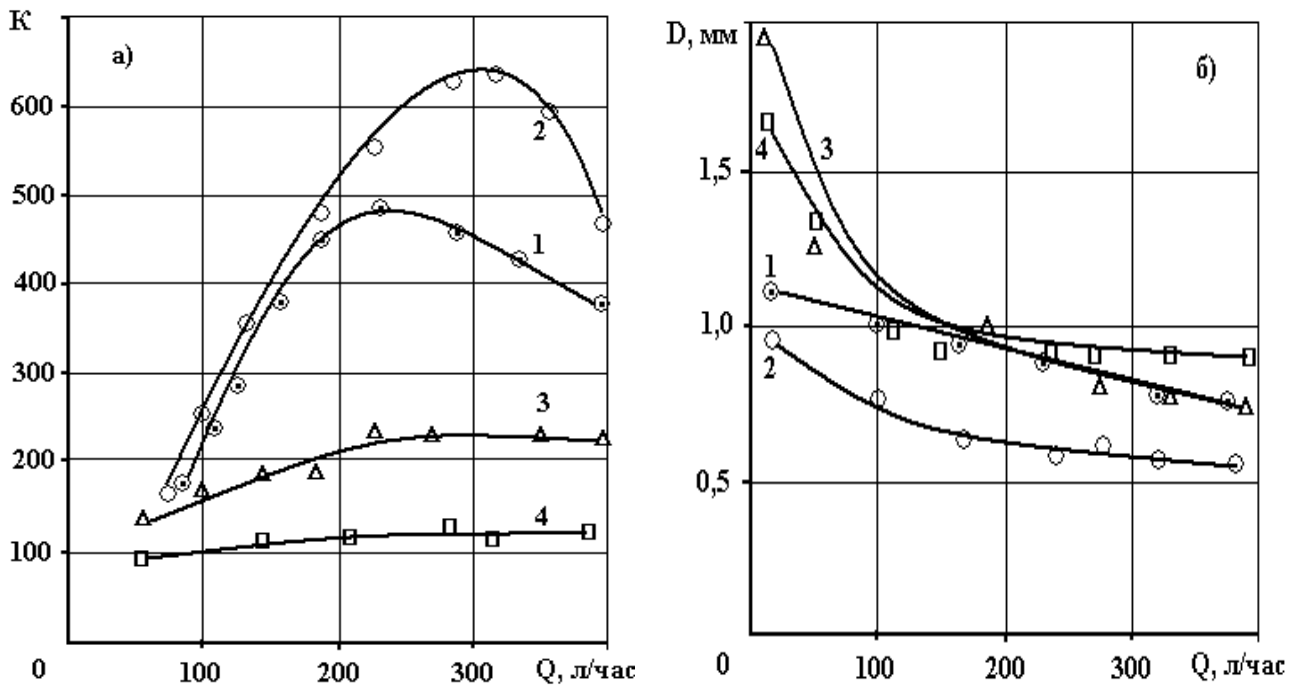


Рис. 4. Зависимость кратности (а) и дисперсности (б) пены на основе "Прогресс-20" от расхода воздуха при концентрации NaOH:
1 – 0 %; 2 – 1 %; 3 – 5 %; 4 – 10 %

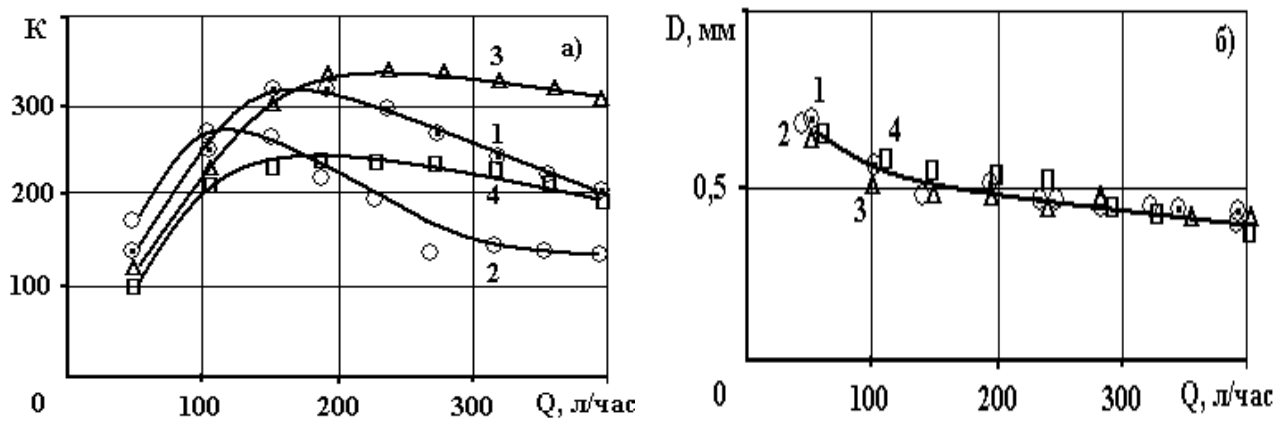


Рис. 5. Зависимость кратности (а) и дисперсности (б) пены на основе ОП-10 от расхода воздуха при концентрации HCl:
1 – 0 %; 2 – 1 %; 3 – 5 %; 4 – 10 %

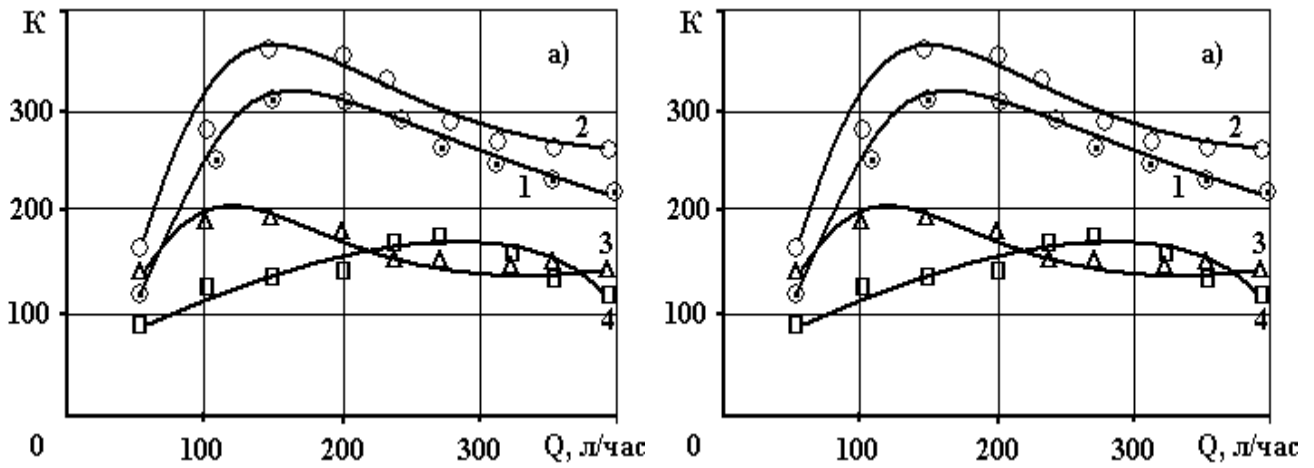


Рис. 6. Зависимость кратности (а) и дисперсности (б) пены на основе ОП-10 от расхода воздуха при концентрации H_3PO_4 :
1 – 0 %; 2 – 1 %; 3 – 5 %; 4 – 10 %

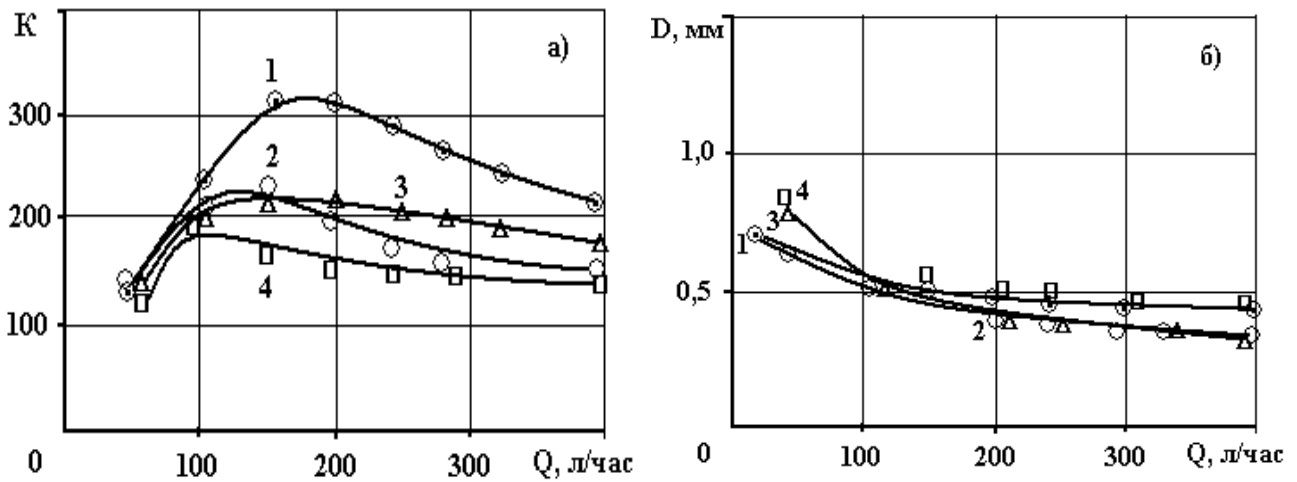


Рис. 7. Зависимость кратности (а) и дисперсности (б) пены на основе ОП-10 от расхода воздуха при концентрации H_2SO_4 :
1 – 0 %; 2 – 1 %; 3 – 5 %; 4 – 10 %

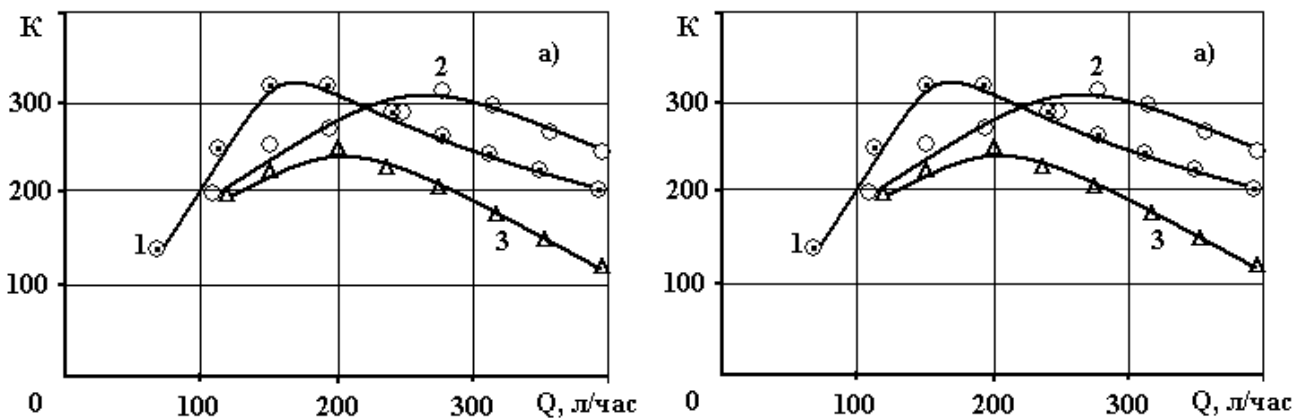


Рис. 8. Зависимость кратности (а) и дисперсности (б) пены на основе ОП-10 от расхода воздуха при концентрации $NaOH$:
1 – 0 %; 2 – 1 %; 3 – 5 %; 4 – 10 %

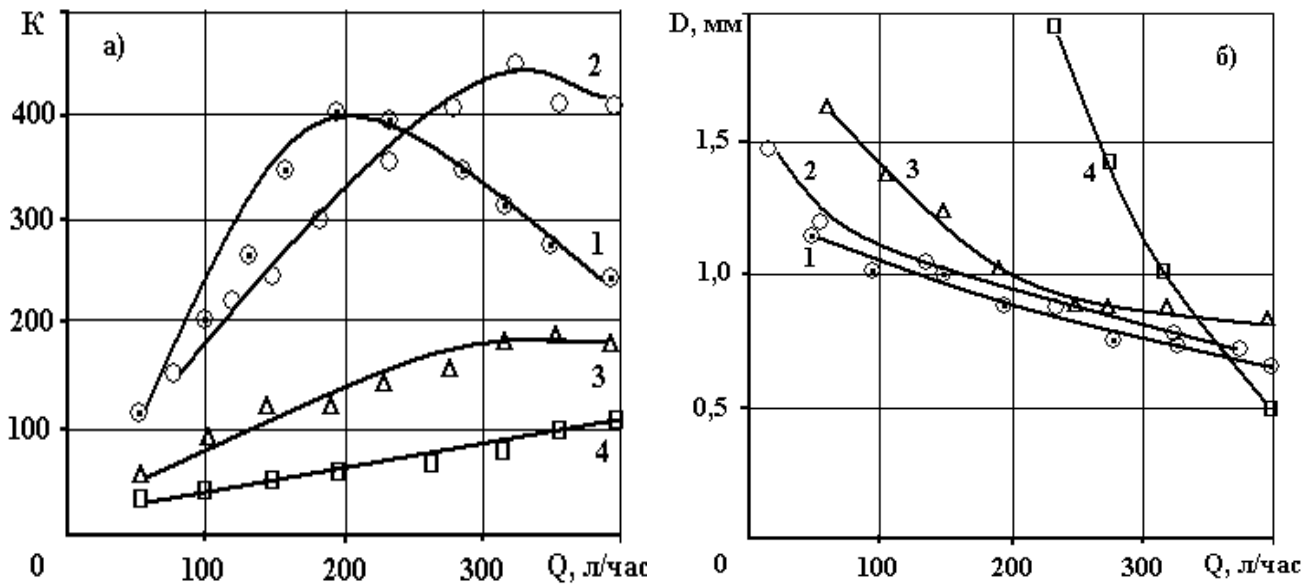


Рис. 9. Зависимость кратности (а) и дисперсности (б) пены на основе алкилсульфоната от расхода воздуха при концентрации HCl:
 1 – 0 %; 2 – 1 %; 3 – 5 %; 4 – 10 %

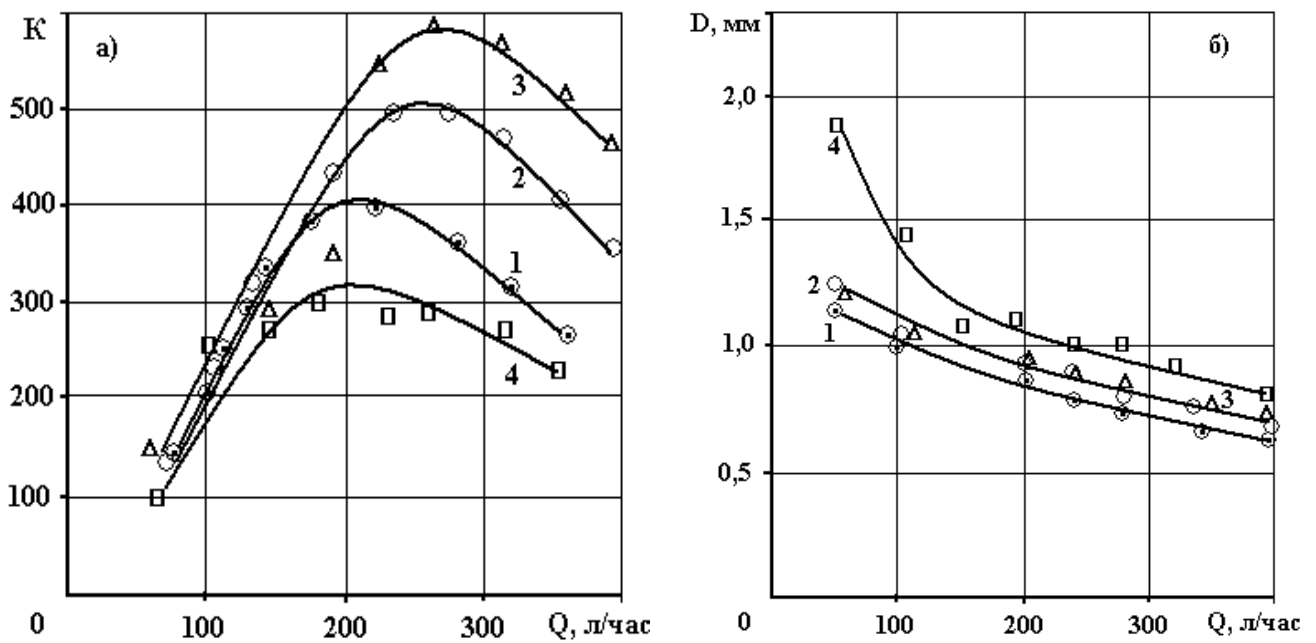


Рис.10. Зависимость кратности (а) и дисперсности (б) пены на основе алкилсульфоната от расхода воздуха при концентрации H₃PO₄:
 1 – 0 %; 2 – 1 %; 3 – 5 %; 4 – 10 %

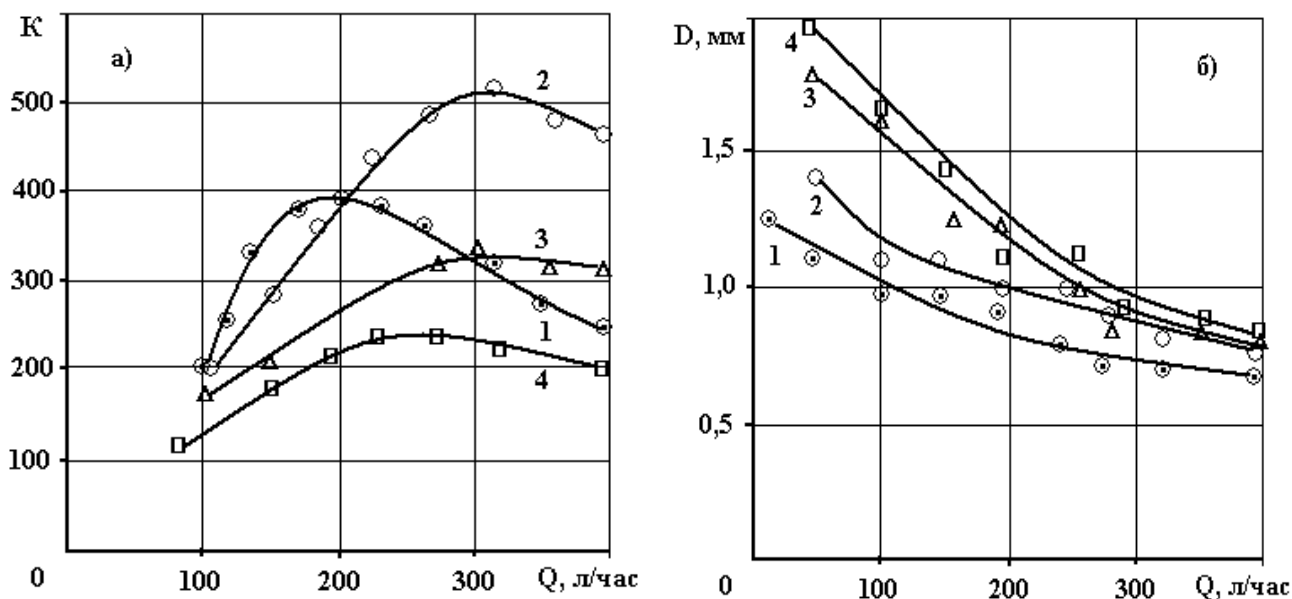


Рис. 11. Зависимость кратности (а) и дисперсности (б) пены на основе алкилсульфоната от расхода воздуха при концентрации H_2SO_4 :
1 – 0 %; 2 – 1 %; 3 – 5 %; 4 – 10 %

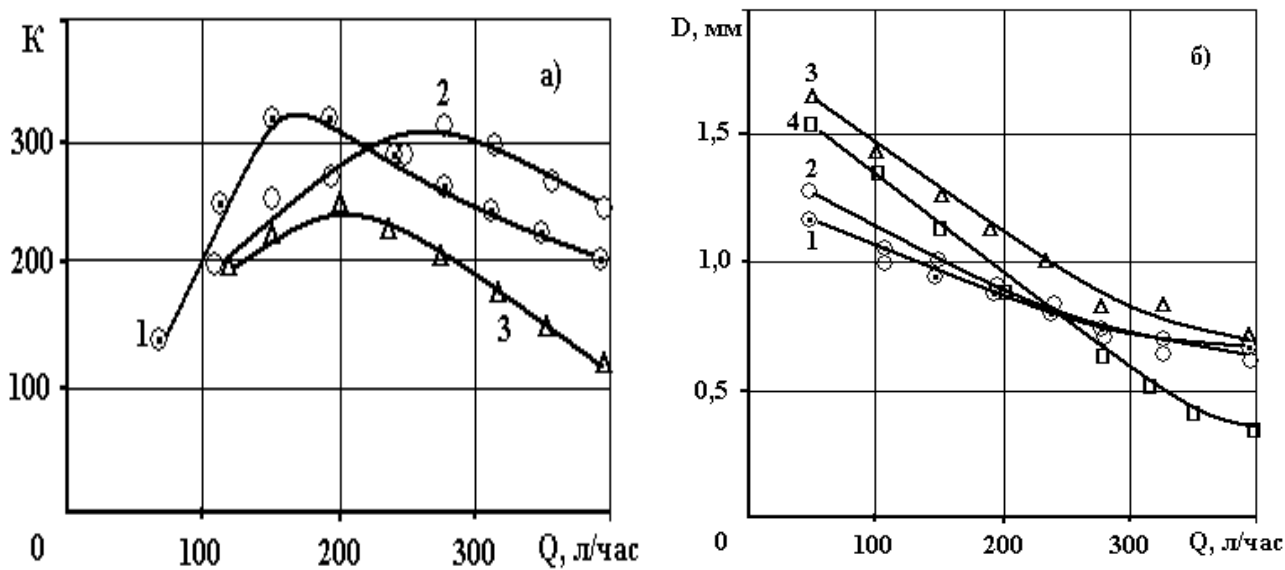


Рис. 12. Зависимость кратности (а) и дисперсности (б) пены на основе алкилсульфоната от расхода воздуха при концентрации NaOH :
1 – 0 %; 2 – 1 %; 3 – 5 %; 4 – 10 %

Алкилсульфаты ("Прогресс-20", рис. 1-4) сохраняют высокую пенообразующую способность с небольшим количеством добавок (до 1 %). H_3PO_4 и NaOH даже повышают величину максимальной кратности K_m . Положение максимума кратности сдвигается в область более высоких расходов воздуха. Особенно заметно увеличение K_m для композиции с NaOH (рис. 4, кривая 2).

Серная кислота способствует аномальному увеличению диаметра воздушного пузыря D_m (рис. 2б, кривые 3, 4).

Оксиэтилированное ПАВ ОП-10 (рис. 5-8) с HCl, обладающей высаливающим эффектом [8], способствует повышению K_m при концентрации до 5 % (рис. 5а, кривая 3). Диаметр воздушного пузырька практически не зависит от концентрации добавок (рис. 5б, кривые 1-4). Наоборот, NaOH, обладая высаливающим действием, способствует понижению кратности и сильному увеличению начального диаметра пенного пузырька.

Использование H_2SO_4 не даёт такого положительного эффекта, как HCl (рис. 7). Хотя небольшое содействие пенообразованию можно отметить по тому факту, что диаметр воздушного пузырька практически не зависит от добавления H_2SO_4 вплоть до 10 %. Очевидно, в данном случае сказывается разнонаправленное действие аниона и катиона. Наличие ионов водорода оказывает высаливающее действие, а сульфат-ионов – высаливающее.

Влияние H_3PO_4 (рис. 6) на пену на основе ОП-10 можно считать промежуточным между высаливающим влиянием едкого натра и серной кислоты.

Пенообразование композиций на основе алкилсульфонатов (рис. 9-12) улучшается при небольших количествах соляной, серной и, особенно, фосфорной кислот. Добавление едкого натра вызывает сдвиг K_m в сторону больших скоростей, но на дисперсности пены сказывается мало. Соляная кислота в концентрации 10 % делает практически невозможным получение пены (рис. 9, кривая 4). С фосфорной кислотой пенообразование увеличивается до концентрации 5 %. Лишь при 10 % H_3PO_4 кратность пены ниже, чем для пены без добавок.

Полученные данные можно интерпретировать с учётом влияния на процесс пенообразования трех основных факторов.

1. Как установлено ранее А.Ф. Шароварниковым [7], основную роль в образовании пены и её устойчивости играют электроповерхностные свойства. На пенообразующую способность основное влияние оказывает электроосмотический перенос. Чем выше электроосмотический перенос, тем больше подвижность, эластичность пенной пленки (и пузырька), формирующейся на поверхности сетки пеногенератора. В связи с этим становится понятно, почему пенообразующая способность ионогенных ПАВ, таких как алкилсульфаты и алкилсульфонаты, значительно выше, чем неионных ПАВ (ОП-10).

Согласно этому фактору, влияние кислот и щелочей на пенообразующую способность проявляется через изменение степени диссоциации молекул ПАВ. Добавление кислоты должно подавлять диссоциацию анионактивных ПАВ, что приведет к снижению потенциала поверхности и снижению пенообразующей способности. И, наоборот, добавление щелочи усиливает диссоциацию молекул ПАВ и, как следствие, возрастание максимальной кратности (для алкилсульфонатов) и сдвиг положения максимума в сторону больших скоростей (для алкилсульфонатов и алкилсульфатов).

2. Следующим фактором, влияющим на поверхностную активность ПАВ с добавками, является изменение поверхностной активности молекул ПАВ под действием добавок [4].

Это предположение подтверждается данными измерений поверхностного натяжения раствора "Прогресс-20" в зависимости от концентрации добавок, представленными на рис. 13.

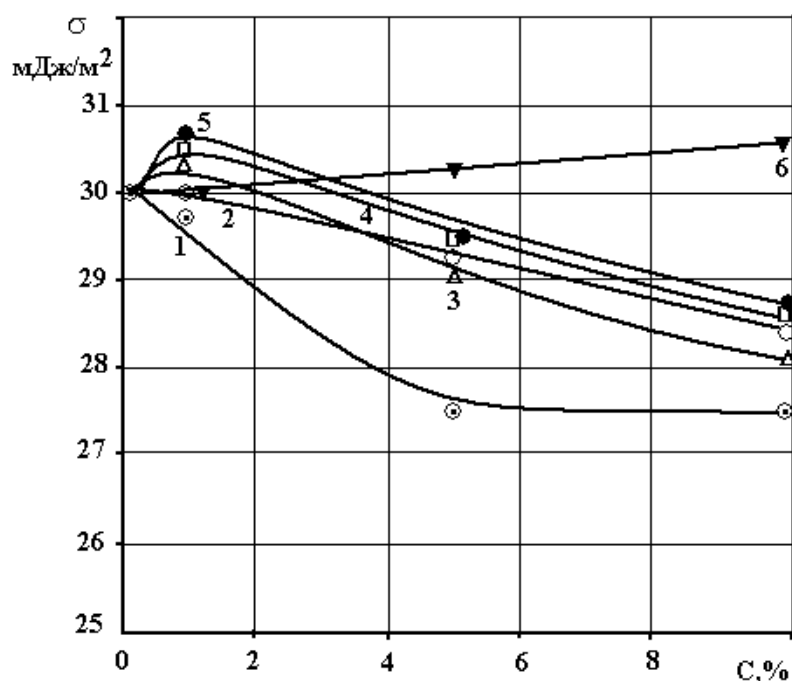


Рис. 13. Зависимость поверхностного натяжения раствора "Прогресс-20" от концентрации добавок:
1 – KOH; 2 – NaOH; 3 – HCl; 4 – H₂SO₄; 5 – HNO₃; 6 – H₃PO₄

Как видно, HCl, H₂SO₄, HNO₃ в концентрации 1 % приводят к небольшому увеличению поверхностного натяжения. Это означает, что в указанной концентрации эти вещества являются поверхностно-инактивными. При концентрации более 2 % они проявляют небольшую поверхностную активность. NaOH и, особенно, KOH проявляют поверхностную активность, а H₃PO₄ – небольшую поверхностную инактивность во всех интервалах концентраций.

Этот фактор позволяет объяснить небольшое различие таких, казалось бы, идентичных добавок, как NaOH и KOH. Как видно из рис. 13, с KOH поверхностное натяжение ниже, чем с NaOH. Следовательно, поверхностная активность вещества "Прогресс-20" в первом случае выше.

Повышение максимальной кратности растворов алкилсульфатов при добавлении H₃PO₄ можно объяснить немного другим механизмом. Многозарядные анионы фосфорной кислоты формируют более мощный электрический слой противоионов, что способствует электроосмотическому переносу.

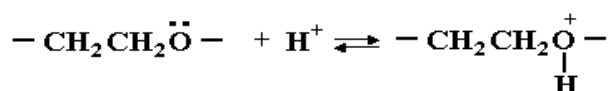
Итак, на основе первого и второго факторов можно сформулировать следующую схему:

1. Добавки влияют на строение *двойного электрического слоя (ДЭС)* на границе раздела вода/воздух. Это влияние может включать, по меньшей мере, несколько факторов:

- а) небольшое изменение адсорбции ПАВ и, как следствие, изменение общего потенциала поверхности;
- б) изменение структуры ДЭС (например, сжатие диффузной части) за счёт большой ионной силы раствора.

2. Увеличение общего потенциала поверхности может приводить к возрастанию ζ -потенциала и, как следствие, возрастанию электроосмотического переноса. Сжатие диффузной части ДЭС, наоборот, может приводить к тому, что электроосмотический перенос уменьшается, несмотря на то, что общий потенциал поверхности увеличивается.

3. Ещё один фактор, влияющий на формирование пенных пленок – сольватация молекул ПАВ. Особенно это важно для молекул оксиэтилированных ПАВ ОП-7 или ОП-10. Сольватация молекул ОПАВ может сопровождаться ионизацией за счет образования оксониевых соединений [8]:



Очевидно, с увеличением концентрации водородных ионов можно ожидать смещения равновесия вправо и возрастания заряда ПАВ. Таким образом, неионное ОПАВ становится ионным. А это, в свою очередь, ведет к возрастанию электроосмотического переноса.

Н. Шенфедом [8] было также замечено, что разные кислоты обладают различным всаливающим эффектом. Всаливающий эффект можно представить себе как увеличение растворимости. Применительно к растворам ПАВ, можно говорить, что это – процесс уменьшения размера мицелл наряду с увеличением их заряда. Очевидно, что этот процесс также будет способствовать увеличению электроосмотического переноса и, как следствие, росту пенообразующей способности. В наибольшей степени эффект всаливания выражен для соляной кислоты, наименьший – для серной. Это вполне соответствует полученным экспериментальным данным. Так, введение серной кислоты уменьшает пенообразующую способность ОП-10, а добавление соляной кислоты в количестве 5 %, наоборот, приводит к её заметному увеличению.

Выводы для практического применения

1. Кислые пены мягкого действия можно компоновать на основе фосфорной кислоты (1-5 %) и ПАВ – алкилсульфонатов и алкилсульфатов.
2. Кислые пены жесткого действия допускается составлять с использованием соляной кислоты (до 10 %) и оксиэтилированного ПАВ ОП-7 (или ОП-10).
3. Щелочные пены мягкого или жесткого характера получают на основе едкого натра и ПАВ – алкилсульфонатов или алкилсульфатов.

Литература

1. *Беляев С.В., Долгов Э.И., Назаров Н.И., Сухов И.Я.* Влияние гидролиза кремнийорганических соединений на их тушение // Матер. VII Всесоюзной науч.-практ. конф. "Горение и проблемы тушения пожаров". М.: ВНИИПО МВД СССР, 1981 С. 15-18.
2. *Родионов Е.С., Сухов И.Я., Протасов Е.М., Беляев С.В.* Механизм возникновения пламенного разгорания при тушении кремнийорганических соединений водопенными средствами // Средства и способы пожаротушения: сб. научн. тр. М.: ВНИИПО МВД СССР, 1988. С. 49-57.
3. *Шароварников А.Ф.* Пожарная техника и тушение пожаров. Вып. 15. М.: ВНИИПО МВД СССР, 1975.
4. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: АН СССР, 1957.
5. *Воевода С.С., Макаров С.А., Китик С.С., Матвеев Д.В., Шароварников А.Ф.* Влияние концентрации поверхностно-активных веществ на свойства пенообразователей // Пожаровзрывобезопасность. 2004. № 2. С. 77-79.
6. *Воевода С.С.* Определение пенообразующей способности пенообразователей для тушения пожаров // Пожаровзрывобезопасность. 2004. № 6. С. 75-77.
7. *Шароварников А.Ф., Корольченко А.Я.* Механизм флегматизации горючих газовых смесей водными пенами // Пожарная профилактика: сб. трудов. М.: ВНИИПО МВД СССР, 1981. С. 151-168.
8. *Шенфельд Н.* Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена // Пер. с нем. под ред. Н.Н. Лебедева. М.: Химия 1982. 757 с.