

А.П. Андреев, В.П. Молчанов, А.Н. Фещенко
(Академия ГПС МЧС России; e-mail: osh@academygps.ru)

УСТОЙЧИВОСТЬ ОГНЕТУШАЩЕЙ ПЕНЫ С ДОБАВКАМИ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Изложены результаты исследований влияния добавок специального назначения, предназначенных для нейтрализации экологически опасных веществ, на структурную устойчивость пены.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, устойчивость пены.

A.P. Andreev, V.P. Molchanov, A.N. Feshchenko **STABILITY OF EXTINGUISHING FOAM WITH SPECIAL PURPOSE ADDITIVES**

It presents results of studies related to the impact of special purpose additives, designed to neutralize environmentally hazardous substances, on the structural stability of foam.

Key words: surfactants, stability of foam.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 12 июля 2016 г.

Повышение эффективности тушения пеной пожаров экологически опасных гидролизующихся горючих жидкостей путём введения в пенообразующий состав специальных добавок показано экспериментально [2, 3].

Устойчивость пены является решающим фактором обеспечения её огнетушащей и изолирующей способности. Различают два вида устойчивости: устойчивость собственно пенной структуры и устойчивость к воздействию агрессивной среды. Последняя называется "контактной устойчивостью пены".

Для успешного тушения пожаров и изоляции проливов горючих жидкостей, экологически опасных веществ необходимо обеспечить оба вида устойчивости пены. Авторами поставлена задача: исследовать влияние добавок специального назначения, предназначенных для нейтрализации экологически опасных веществ, на структурную устойчивость пены. Структурная устойчивость – это способность пены сохранять свои макропараметры, от которых зависит изолирующая способность пены.

Такими параметрами, прежде всего, являются:

- способность пены сохранять начальную высоту покрытия;
- неизменность начальной дисперсности (размера пенного пузырька).

Для выяснения механизма структурного разрушения (или стабилизации) пены необходимо исследование комплекса микро-параметров: давления жидкости в пенных каналах (каналах Плато-Гиббса), толщины пенных плёнок, распределения жидкости между плёнками и каналами. Необходимо также исследовать, как изменяется активность **ПАВ** (**поверхностно-активного вещества**) при наличии добавок специального назначения.

В качестве ПАВ использовались алкилсульфаты (моющее средство "Прогресс-20") и алкилсульфонаты (паста РАС). Специальные добавки: едкий натр, едкое кали, кислоты – серная, соляная, азотная и фосфорная.

Начальная кратность пены составляла 100. Для неё проводился контроль следующих параметров: капиллярное давление в пенных каналах, время разрушения половины столба пены, скорость роста среднего радиуса пенного пузырька.

Измерение капиллярного давления в пенных каналах проводилось с использованием установки, предложенной А.Ф. Шароварниковым [5]. Схема установки показана на рис. 1.

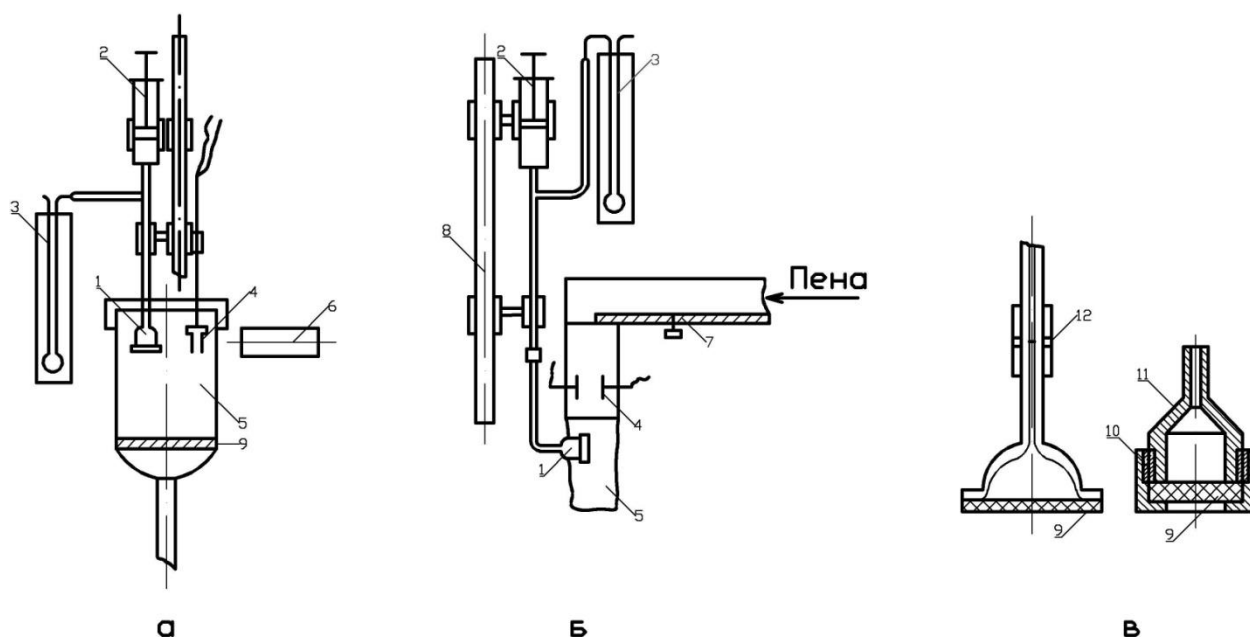


Рис. 1. Установка измерения параметров пены:

- а) – вариант стационарного измерения параметров пены;
- б) – измерение параметров пены в потоке; в) – варианты конструкции датчиков;
- 1 – датчик давления; 2 – шприц; 3 – манометр; 4 – датчик электропроводности;
- 5 – сборник пены; микроскоп; регулятор расхода пены; 8 – штатив; 9 – пористый фильтр;
- 10 – резьбовое соединение; 11 – корпус; 12 – указатель начала отсчёта

Пену помещают в сборник (5), при этом равновесие в датчике изменяется, мениск в капилляре понижается. Экспериментатор, перемещая шток в шприце, возвращает мениск к нулевой отметке. Искомое давление в каналах Плато-Гиббса равно разности давлений манометра до и после соприкосновения датчика с пеной.

Вариант (б) измерения параметров в потоке пены отличается тем, что измеряются свежие порции пены.

Для проведения расчётов необходимо ввести следующий параметр, характеризующий степень "плёночности" пены (отношение объёма жидкости, содержащейся в пенных плёнках, к объёму жидкости в пенных каналах):

$$\gamma = \frac{10,5 a \delta}{1,6 R^2} \quad (1)$$

где γ – степень плёночности пены;

a – дисперсность пены;

δ – толщина плёнок;

R – радиус кривизны пенных каналов.

Тогда формула, приведённая в работе [4] для расчёта кратности при условии, что $K \gg 1$, принимает вид:

$$K = \frac{7,66a^2}{1,6R^2(\gamma + 1)}, \quad (2)$$

а толщину плёнки можно вычислить по формуле:

$$\delta = \frac{0,15\gamma R^2}{a}. \quad (3)$$

На рис. 2, 3 представлены зависимости времени разрушения половины столба 100-кратной пены ($T_{1/2}$) на основе алкилсульфата ("Прогресс-20") и алкилсульфоната в зависимости от концентрации добавок.

Из представленных данных видно, что добавки в небольших количествах приводят к небольшому уменьшению устойчивости пены на основе алкилсульфата. Очевидно различие в действии на устойчивость пены едкого натра и едкого кали (рис. 2, кривые 1, 2). Итак, на устойчивость пены на основе анионноактивных ПАВ оказывает большое действие природа катиона соли. Кислоты в больших количествах способствуют уменьшению устойчивости пены (рис. 2, кривые 3, 4, 5).

Пена на основе алкилсульфоната (рис. 3) ведёт себя аналогично пене на основе алкилсульфата. На рисунке представлены данные по влиянию едкого натра на время вытекания пены из половины отсека (кривая 1'). Если судить по этой характеристике, можно заключить, что устойчивость пены значительно возрастает при добавлении едкого натра. Если оценивать стойкость пены по времени разрушения половины столба, то можно сделать вывод, что стойкость пены меняется мало. Противоречие устраняется, если учесть, что эти величины выражают различные аспекты устойчивости пены: время разрушения половины столба выражает устойчивость пенных плёнок, а вытекание отсека является суммарным показателем, который учитывает процессы вытекания жидкости из плёнок в каналы, уменьшения сечения каналов, изменения капиллярного разряжения в каналах.

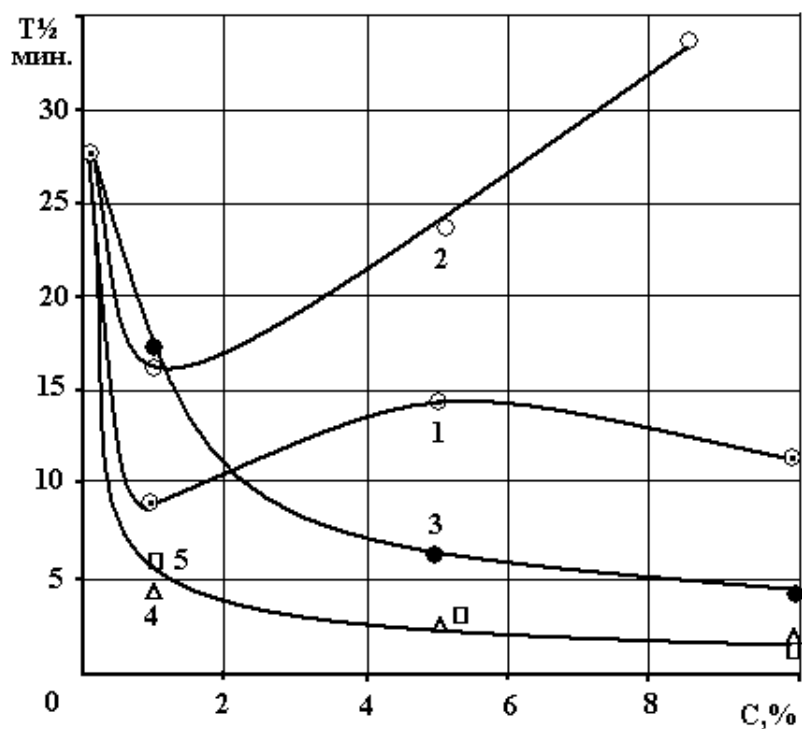


Рис. 2. Зависимость времени разрушения половины столба 100-кратной пены на основе "Прогресс-20" от концентрации добавок:
 1 – NaOH; 2 – KOH; 3 – H₃PO₄; 4 – HCl; 5 – H₂SO₄

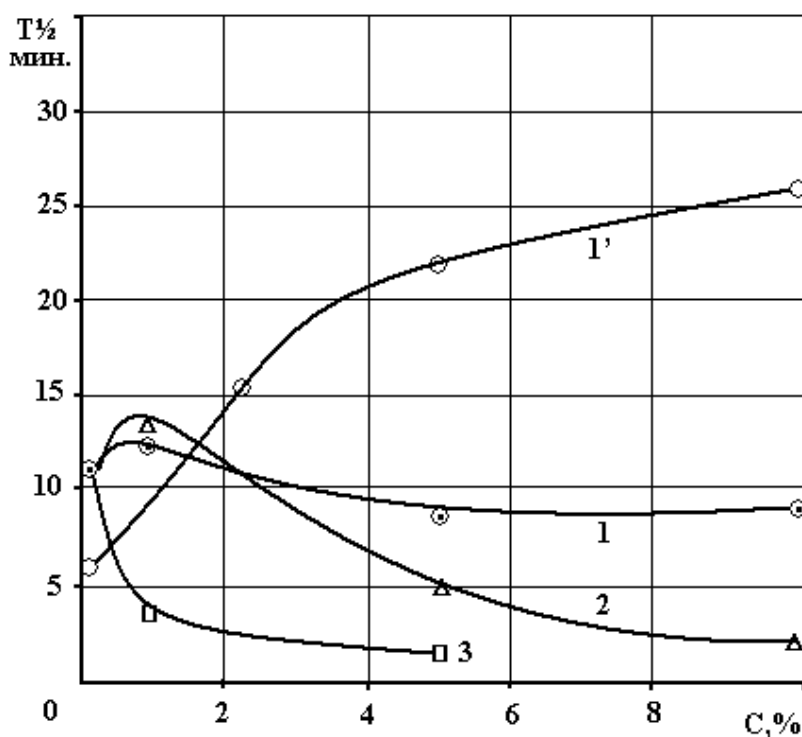


Рис. 3. Зависимость времени разрушения половины столба (1, 2, 3) и времени вытекания половины отсека (1') 100-кратной пены на основе алкилсульфоната от концентрации добавок:
 1, 1' – NaOH; 2 – H₃PO₄; 3 – HCl

Таким образом, изменения параметров пены представляют собой сложную картину, в которой переплетаются различные факторы структуры пены. В связи с этим целесообразно рассмотреть, как изменяются во времени параметры пены, содержащей добавки.

В таблице для пены на основе алкилсульфата ("Прогресс-20") представлены результаты измерений во времени величины капиллярного разрежения в пенных каналах (P_c), дисперсности пены (D) и параметры пены: радиуса кривизны пенных каналов (R), толщины пенных плёнок (δ) и степени плёночности пены (γ).

Как видно из представленных данных, скорость роста диаметра пенных пузырьков мало зависит от введения кислот и щелочей.

Введение 1 % КОН приводит к увеличению темпа роста кратности пены. Таким образом, небольшое снижение времени разрушения половины столба пены (рис. 2, кривая 1) сопровождается ускорением синерезиса. Добавление КОН 5 % и 10 % приводит к значительному замедлению роста кратности, что соответствует (на рис. 2) увеличению времени разрушения столба пены.

Введение добавок практически во всех случаях приводит к замедлению уменьшения толщины пенных плёнок и более медленному убыванию во времени параметра γ . Степень плёночности пены может даже расти в первые 2-3 мин.

Итак, характер разрушения пены, содержащей добавки, отличен по механизму от разрушения пены без добавок. Для пены "Прогресс-20" характерно перетекание жидкости из плёнок в каналы с дальнейшим её вытеканием из пены по системе каналов.

Для пены на основе составов "Прогресс-20" + КОН (до 10 %); "Прогресс-20" + 5 % NaOH; "Прогресс-20" + 1 % H_3PO_4 – картина иная. Обезвоживание пены проходит, главным образом, путём вытекания жидкости из пенных каналов. Вытекание жидкости из плёнок в первые минуты либо не проходит вовсе, либо протекает незначительно. В результате этих процессов степень плёночности пены γ не уменьшается, как для пены без добавок, а немного возрастает. Таким образом, можно говорить о том, что при введении указанных добавок происходит стабилизация пенных плёнок.

Возможным механизмом такой стабилизации может быть, согласно выводам А.Ф. Шароварникова [5], возрастание электроосмотического давления в пене.

Это предположение косвенным образом подтверждается зависимостью поверхностного натяжения раствора "Прогресс-20" от концентрации добавок (рис. 4).

Изменения параметров пены во времени

Состав пенообразующего раствора	τ , мин.	K	P_0 , кПа	D , мм	R , мкм	δ , мкм	γ
Прогресс-20	0	100	0,196	1,5	121	7,7	3,2
	1	220	0,245	1,6	102	2,9	1,8
	2	340	0,309	1,7	84	1,8	1,8
	3	440	0,343	1,7	77	1,4	1,7
	4	530	0,372	1,9	72	1,0	1,5
	6	680	0,421	2,1	65	0,8	1,6
	8	830	1,571	2,3	59	0,7	1,8
	10	970	1,731	2,4	54	0,6	2,0
Прогресс-20+ 1 % KOH	0	99	0,23	1,5	102	9,62	5,8
	1	150	0,32	1,7	80	5,54	6,3
	2	350	0,36	2,0	72	2,06	3,3
	3	600	0,39	2,3	68	0,99	1,9
	4	850	0,43	2,5	63	0,61	1,6
	5	1050	0,46	2,7	59	0,48	1,6
Прогресс-20 + 5 % KOH	0	100	0,196	1,3	110	8,3	3,7
	1	110	0,235	1,4	96	7,8	4,9
	2	170	0,274	1,5	86	4,7	4,0
	3	240	0,313	1,7	77	3,1	3,6
	4	320	0,353	1,8	70	2,0	3,4
	5	390	0,382	1,9	66	1,7	3,4
	7	510	0,416	2,0	61	1,3	2,9
	9	630	0,461	2,1	56	1,0	2,9
	0	110	0,117	1,5	166	3,7	0,85
Прогресс-20 + 10 % KOH	1	100	0,161	1,6	133	6,1	2,3
	2	140	0,196	1,8	116	4,9	2,7
	4	250	0,255	2,1	95	2,7	2,6
	6	350	0,304	2,3	81	1,8	2,5
	8	460	0,333	2,3	75	1,3	2,2
	10	560	0,353	2,3	71	1,0	1,9
	12	650	0,372	2,3	68	0,86	1,8
	15	740	0,407	2,4	63	0,77	1,9
	Прогресс-20+ 1 % NaOH	0	130	0,215	1,5	112	5,8
1		180		1,7			
2		400		2,0			
4		820		2,5			
6				2,7			
Прогресс-20+ 5 % NaOH		0	98	0,157	1,5	141	6,6
	1	100	0,254	1,6	101	6,9	5,6
	2	160	0,313	1,7	82	4,1	5,1
	4	360	0,422	2,0	64	1,9	4,0
	6	490	0,490	2,3	56	1,4	4,4
	Прогресс-20 + 1 % H ₃ PO ₄	0	99	0,196	1,5	121	9,3
1		120	0,309	1,8	85	6,6	6,8
2		200	0,402	2,0	68	4,0	7,3
3		290	0,436	2,3	63	2,6	5,9
4		380	0,465	2,5	60	1,9	5,5
5		470	1,660	2,6	57	1,5	4,9
6		560	1,774	2,6	53	1,2	4,7
Прогресс-20 + 5 % H ₃ PO ₄	0	100	0,192	1,5	122	7,8	3,2
	1	160		1,7			
	2	280		1,9			
	3	450		2,2			
	4	620		2,4			

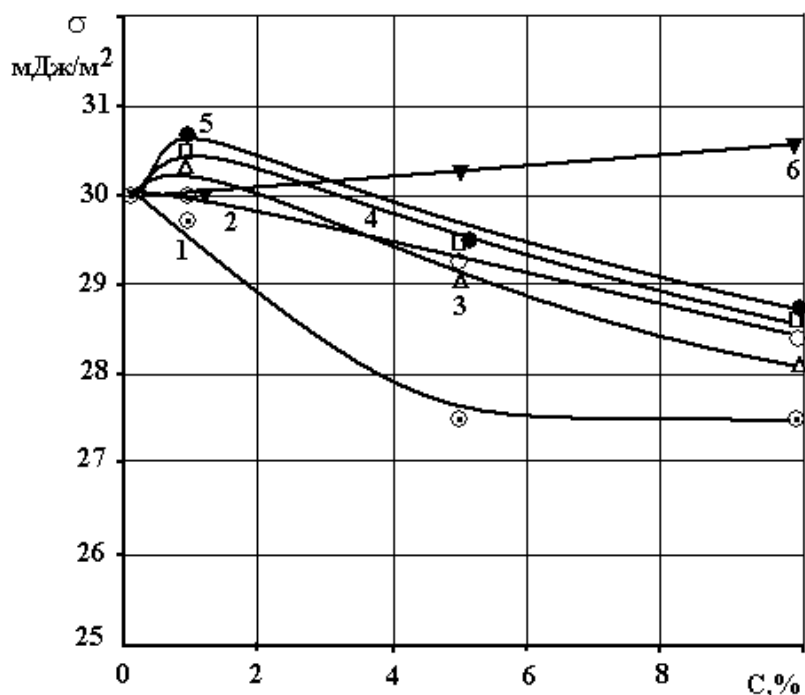


Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения раствора "Прогресс-20" от концентрации добавок:
 1 – KOH; 2 – NaOH; 3 – HCl; 4 – H₂SO₄; 5 – HNO₃; 6 – H₃PO₄.

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 KOH проявляют поверхностную активность, а H₃PO₄ – поверхностную инактивность во всех интервалах концентраций.

Сопоставление данных рис. 4 и таблицы позволяет заключить, что в целом соблюдается следующая закономерность: добавки, повышающие поверхностную активность, способствуют стабилизации пены.

Очевидно, добавки влияют на строение *двойного электрического слоя (ДЭС)* на границе раздела вода/воздух. Это влияние может включать по меньшей мере два фактора:

1. Небольшое изменение адсорбции ПАВ и, как следствие, изменение общего потенциала поверхности.
2. Изменение структуры ДЭС (например, сжатие диффузной части) за счет большой ионной силы раствора.

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

Увеличение ζ -потенциала приводит к тому, что стабильность пенных плёнок увеличивается. При этом процесс вытекания жидкости из пенных каналов не изменяется, поскольку в крупных порах электроосмотический перенос не наблюдается.

Литература

1. **Андреев А.П., Битуев Б.Ж., Бастриков Д.Л., Воевода С.С.** Исследование пенообразующей способности поверхностно-активных веществ с добавками специального назначения // Технологии техносферной безопасности. 2016. № 1. 10 с. <http://ipb.mos.ru/ttb/2016-1>.
2. **Андреев А.П., Архипов Е.Е., Тощев Н.А., Родионов Е.С.** К механизму тушения галлоидзамещенных элементарорганических соединений пеной // Исследование процессов горения и тушения жидкостей, полимерных материалов и металлов: сборник трудов. М.: ВНИИПО МВД СССР, 1990. С. 27-34.
3. **Андреев А.П., Тощев Н.А., Каабак Л.В.** Пенное тушение гидролизующихся соединений фосфора // Теоретические и экспериментальные основы пожаротушения: сборник трудов. М.: ВНИИПО МВД России, 1992. С. 42-52.
4. **Шароварников А.Ф., Корольченко А.Я.** Механизм флегматизации горючих газовых смесей водными пенами // Пожарная профилактика: сборник трудов. М.: ВНИИПО МВД СССР, 1981. С. 151-168.
5. Шароварников А.Ф. Электрокинетические свойства пен // Колл. журн. Т. 46. № 1. 1984. С. 97-102.