

А. П. Андреев, С. В. Дегтярев, С. А. Макаров, Р. Б. Битуев, И. А. Апанасенко
(Академия ГПС МЧС России; e-mail: apanasenkoig@yandex.ru)

РОЛЬ САМОЭМУЛЬГИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕНЫ С УГЛЕВОДОРОДАМИ

В настоящее время процессы разрушения жидкими углеводородами воздушно-механических пен, применяемых при тушении пожаров, недостаточно изучены. Существует ряд вопросов, требующих теоретической и экспериментальной проработки. В настоящей работе обоснованы пути формирования основных подходов к изучению механизма разрушения пены различными углеводородами.

Ключевые слова: углеводороды, пенообразователь, воздушно-механическая пена, разрушение пены, кратность, самоэмульгирование.

Введение

Исследование процесса разрушения пены *углеводородами (УВ)* началось почти 40 лет назад, но до сих пор осталось немало вопросов. Например, почему ароматические углеводороды агрессивнее предельных? Как объяснить влияние кратности пены на скорость её разрушения? Почему при контакте пены с углеводородом может происходить не разрушение, а стабилизация пены (что экспериментально установлено еще в 1941 г. [1])?

Рассмотрим сначала общепринятые представления о разрушении пенных плёнок УВ. Водные плёнки, граничащие с УВ, принято называть несимметричными, а процесс разрушения пены называют гетерогенным пеногашением [2-4]. В качестве критерия устойчивости несимметричных плёнок в модели гетерогенного пеногашения принят термодинамический фактор – коэффициент растекания раствора *пенообразователя (ПО)* по УВ: $S = \sigma_2 - \sigma_1 - \sigma_{1,2}$, где σ_2 , и σ_1 – поверхностные натяжения УВ и раствора ПО соответственно, а $\sigma_{1,2}$ – межфазное натяжение на границе раздела фаз вода/горючее.

Если коэффициент растекания раствора ПО по УВ больше нуля ($S > 0$), то водная плёнка будет термодинамически стабильной. Этому условию удовлетворяют только ПО на основе перфторированных *поверхностно-активных веществ (ПАВ)*. Пенообразователи, содержащие фторированные ПАВ, называются поэтому плёнкообразующими.

Принцип гетерогенного пеногашения и в настоящее время остаётся практически единственным критерием применимости пен для тушения углеводородов. [5-7]. Вместе с тем, этот принцип имеет серьёзные недостатки.

1. Не учтён массообмен между водной и углеводородной фазами. При контакте водной и углеводородной фаз происходит мицеллярное растворение углеводорода в растворе ПО (солюбилизация). Возможно протекание следующей стадии массопереноса – самоэмульгирование. Этот процесс имеет специальный термин "*самоэмульгирование при массопереносе*" (СМП) [8].

2. Принцип гетерогенного пеногашения лишь указывает, какие пенные плёнки будут нестабильными, но не говорит о причине, вызывающей разрушение плёнок. Если коэффициент растекания водного раствора по углеводороду отрицательный, $S < 0$, то это еще не значит, что пенные плёнки будут немедленно разрушаться при контакте с УВ. Если поверхностная активность молекул ПО на границе вода/УВ достаточно велика (о чём свидетельствует малое значение $\sigma_{1,2}$), пенная плёнка переходит в метастабильное состояние. Если разрушение пен всё же проходит, необходимо определить, какой процесс инициирует разрушение метастабильных пенных плёнок.

В работе поставлена задача выявить влияние массопереноса между водной и углеводородной фазами и последующее за ним СМП на процесс разрушения (или стабилизации) пены. С этой целью проведено исследование разрушения пен УВ при повышенных температурах, когда процесс массообмена активизируется.

1. Методы исследования

Основным методом исследования в данной работе было наблюдение за устойчивостью пены на поверхности углеводородов при различной температуре. Кроме этого проводилось измерение поверхностного и межфазного натяжения (метод Де-Нуи) в зависимости от температуры.

Углеводороды – гексан и бензол.

Воздушно-механические пены (ВМП) низкой кратности для исследования получали с помощью лопастной мешалки РТ-1. Пенообразователи: алкилсульфонат (ПО-6ТЦ), алкилсульфат (ПО-3НП), "Лёгкая вода". Для сравнения эксперименты по разрушению ВМП на поверхностях исследовались как на собственном растворе ПО, так и на УВ при температурах 20, 50, 75 °С. Температура УВ в опытах поддерживалась постоянной термостатом и контролировалась термопарой. Количество ПО в растворе составляло 3 %. Разрушение оценивалось по двум параметрам – изменению высоты столба пены и скорости синерезиса.

2. Экспериментальные данные

В табл. 1 представлены данные измерений межфазных натяжений $\sigma_{1/2}$ и расчётные значения, S в зависимости от температуры.

Из данных табл. 1 видно, что термодинамическая стабильность присуща только пенным плёнкам на основе пенообразователей, содержащих фторорганические ПАВ ("Лёгкая вода") в контакте с УВ (за исключением гексана).

Пенообразователи ПО-6ТЦ, ПО-3НП на границе раздела с углеводородами могут образовывать метастабильные плёнки: термодинамической стабильности нет ($S < 0$), но поверхностная активность достаточно велика (межфазное натяжение в присутствии ПАВ в 8-10 раз ниже, чем в отсутствие ПАВ).

Таблица 1

Межфазные натяжения, значения S_1 и S_2 в зависимости от температуры

Поверхность раздела	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{1/2}, \text{мДж/м}^2$	$S, \text{мДж/м}^2$
Вода / Гексан	19,0	45,1	
	37,0	41,2	
	51,5	42,3	
Раствор ПО-6ТЦ / Гексан	35,0	2,8	-18,9
	54,0	2,8	-18,5
Вода / Бензол	14,5	31,9	
	37,0	29,6	
	52,0	25,8	
	69,0	17,2	
Раствор ПО-3НП / Бензол	38,5	3,8	-4,2
	58,0	3,5	-9,0
	68,0	2,2	-7,2
Раствор ПО-6ТЦ / Бензол	38,5	1,9	-7,4
	56,0	1,7	-10,2
	68,0	1,6	-11,4
Раствор ОП-7 / Бензол	37,0	8,3	-13,0
	58,5	9,3	-16,7
	70,0	10,7	-21,6
Раствор пенообразователя "Легкая вода" / Бензол	39,0	6,2	6,0
	58,5	5,0	2,9
	70,0	4,8	2,7

Если трактовать процесс разрушения пен только с позиций гетерогенного пеногашения, то из полученных данных по значениям S и $\sigma_{1/2}$ следовало ожидать, что:

- предельные УВ должны быть агрессивнее к пене, чем ароматические;
- скорость разрушения пен предельными УВ должна быть достаточно велика при низких температурах и уменьшаться с повышением температуры.

Экспериментальные данные по контактному разрушению пены противоречат этим ожиданиям (рис. 1-6).

Как видно, разрушение пены на основе алкилсульфоната кратностью $K = 6$ на бензоле ускоряется с повышением температуры (рис. 1).

Пена на основе алкилсульфата при $K = 6$ ведёт себя иначе: например, бензол замедляет её разрушение, причем, тем сильнее, чем выше его температура (рис. 2, кривые 2, 3).

Та же пена на основе алкилсульфата, но при $K = 8$ на бензоле не стабилизируется: скорость её разрушения практически такая же, как на собственном растворе (рис. 3).

Итак, незначительное изменение структуры ПАВ и кратности пены могут заметно изменить поведение пены на поверхности бензола. Феномен повышения устойчивости пены на поверхности горючего давно известен [1], но не может быть вписан в модель гетерогенного пеногашения.

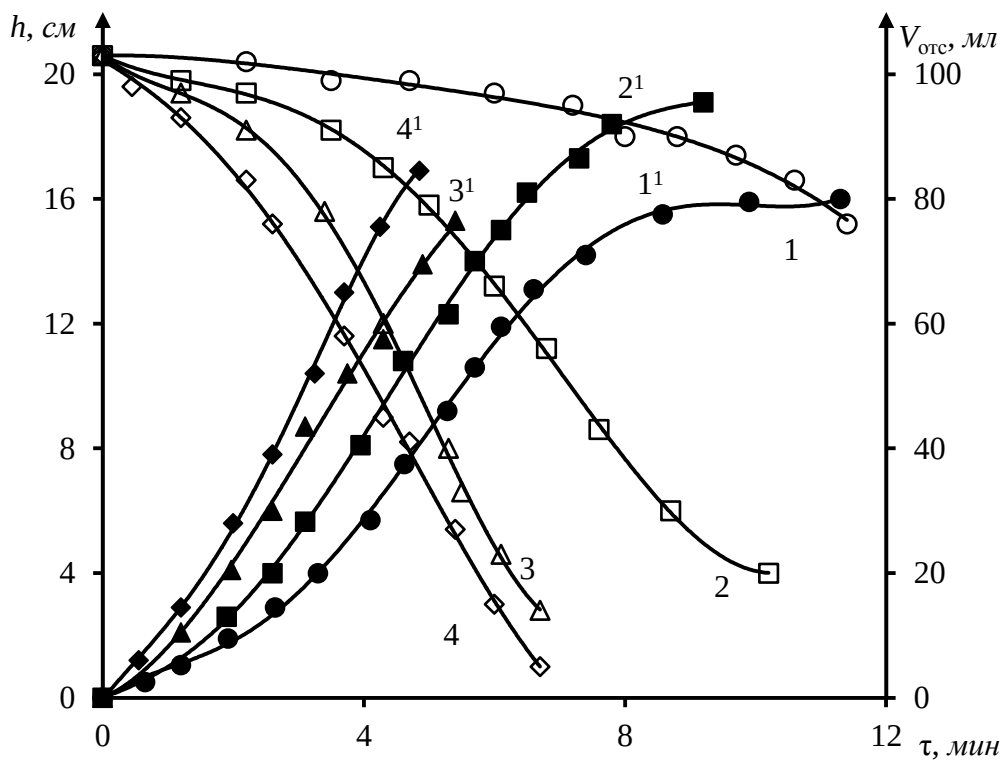


Рис. 1. Зависимость высоты столба пены (1, 2, 3, 4) и количества отсека (1^1 , 2^1 , 3^1 , 4^1) пены из алкилсульфоната (ПО-6ТЦ) от времени контакта пены с поверхностью:

1, 1^1 – собственного раствора; 2, 2^1 – бензола при 20 °C;
3, 3^1 – бензола при 50 °C; 4, 4^1 – бензола при 75 °C

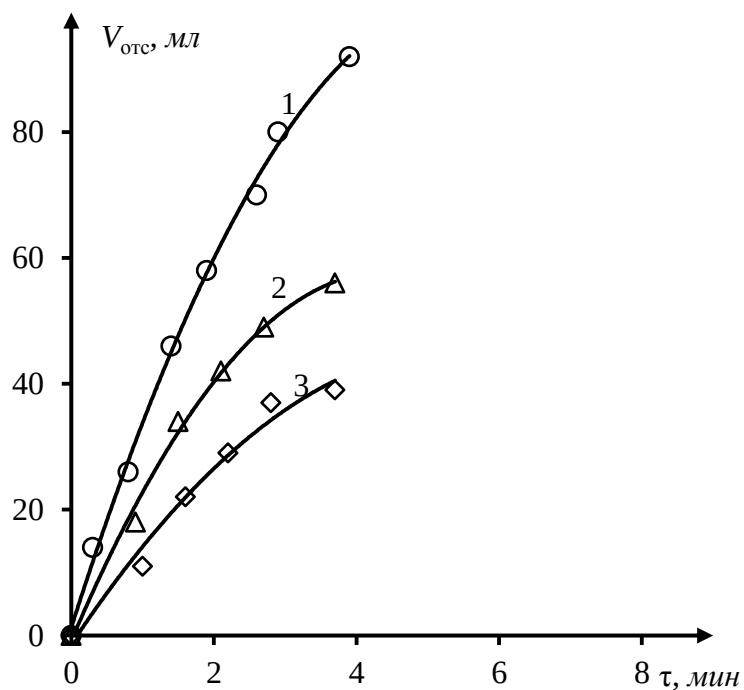


Рис. 2. Количество отсека из пены $K = 6$ на основе алкилсульфата (ПО-3НП) на поверхности:
1 – собственного раствора; 2 – бензола при 20 °C; 3 – бензола при 50 °C
в зависимости от времени контакта

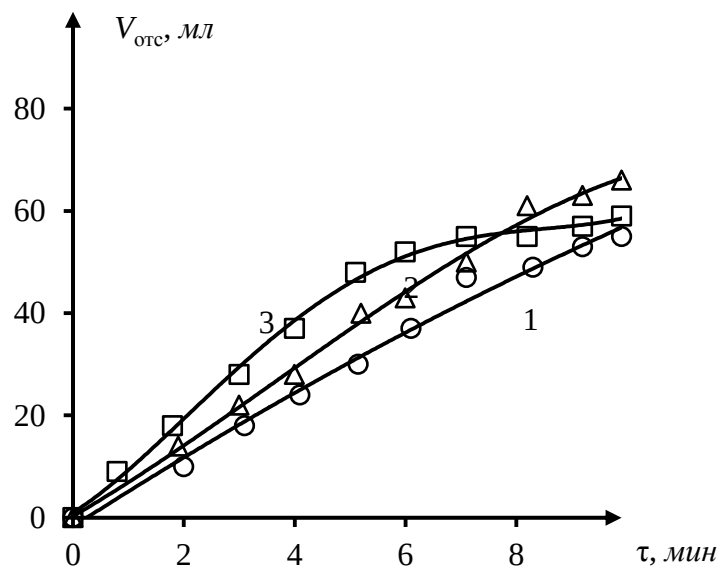


Рис. 3. Синерезис пены $K = 8$ из алкилсульфоната (ПО-6ТЦ) на поверхности:
1 – собственного раствора; 2 – бензола при 20 °C; 3 – бензола при 75 °C

ВМП на основе "Легкой воды" более устойчива на бензоле, чем на собственном растворе (рис. 4). Устойчивость повышается с ростом температуры.

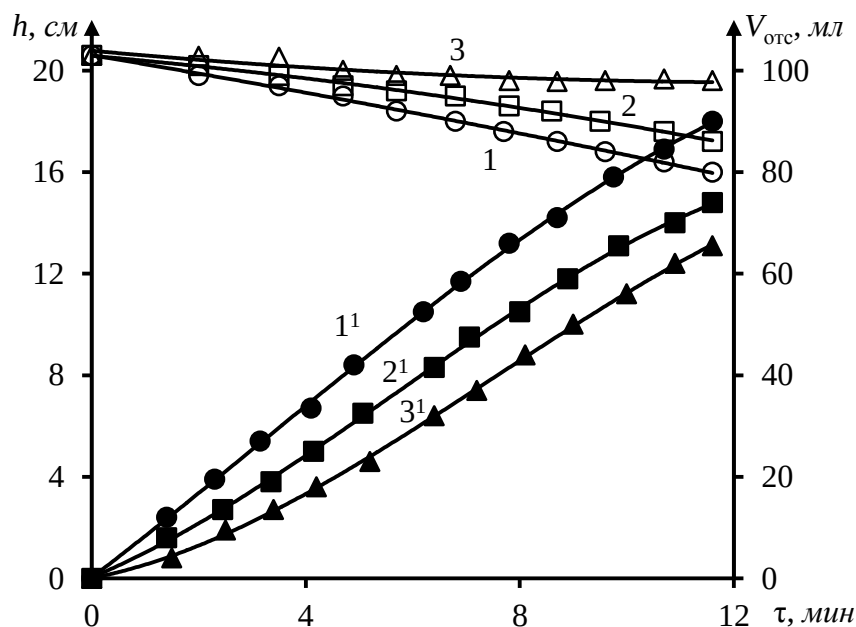


Рис. 4. Зависимость высоты столба пены (1, 2, 3) и количества отсека (1¹, 2¹, 3¹) из пены на основе "Легкой воды" от времени контакта с поверхностью:
1, 1¹ – собственного раствора; 2, 2¹ – бензола при 20 °C; 3, 3¹ – бензола при 60 °C

В случае гексана картина сложнее (рис. 5).

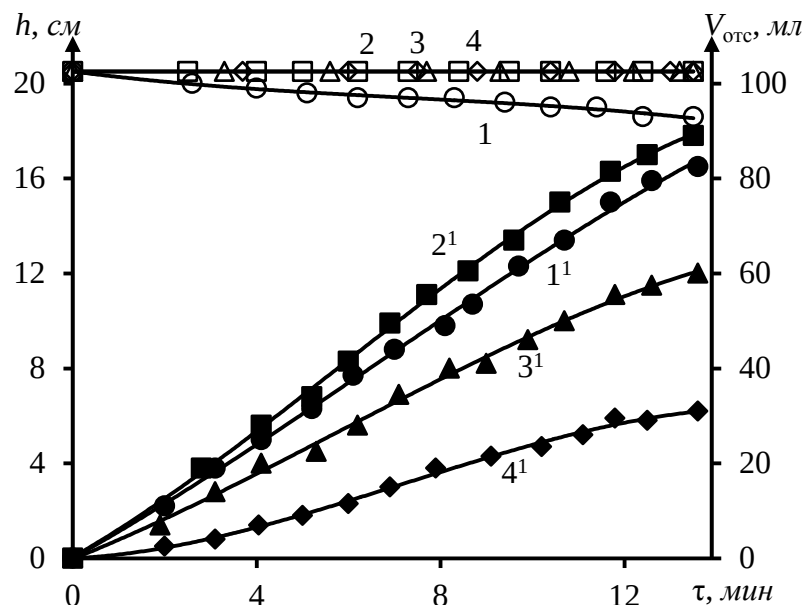


Рис. 5. Зависимость высоты столба пены (1, 2, 3, 4) и количества отсека (1¹, 2¹, 3¹, 4¹) из пены на основе "Легкой воды" от времени контакта с поверхностью:
1, 1¹ – собственного раствора; 2, 2¹ – гексана при 20 °C;
3, 3¹ – гексана при 50 °C; 4, 4¹ – гексана при 68 °C

При температуре 20 °C ВМП разрушается быстрее, чем на собственном растворе. При повышении температуры гексана наблюдается стабилизация пены, причем тем более заметная, чем выше температура УВ.

Пена на основе ОП-7 на бензоле разрушается с большой скоростью. При повышении температуры УВ разрушение пены ускоряется (рис. 6).

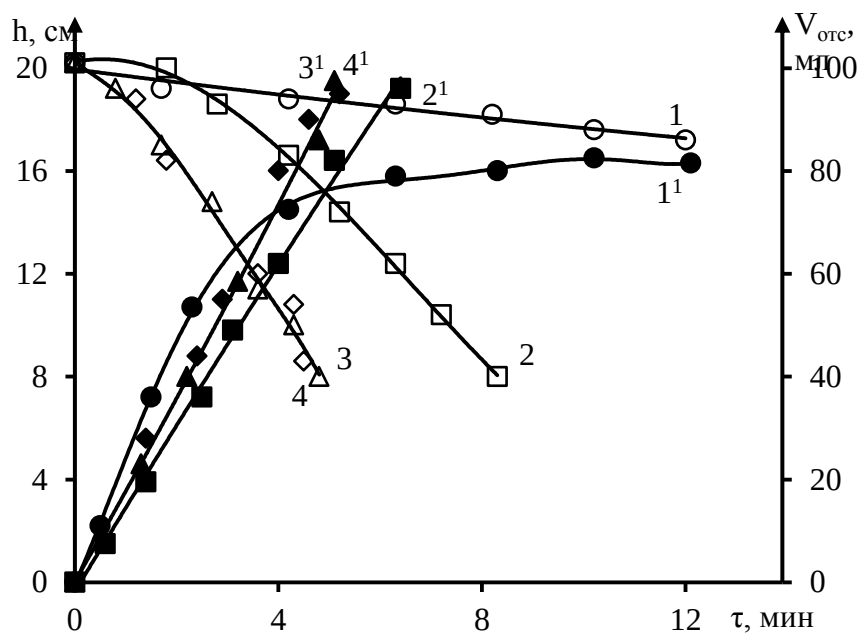


Рис. 6. Зависимость высоты столба пены (1, 2, 3, 4) и количества отсека (1¹, 2¹, 3¹, 4¹) из пены на основе ОП-7 от времени контакта с поверхностью:
1, 1¹ – собственного раствора; 2, 2¹ – бензола при 20 °C;
3, 3¹ – бензола при 52 °C; 4, 4¹ – бензола при 78 °C

Таким образом, экспериментально показано, что повышение температуры углеводорода в целом ряде случаев приводит к стабилизации пены. Особенно это характерно для ароматических углеводородов.

При проведении экспериментов было замечено, что контакт пен с горючей жидкостью часто сопровождается появлением большого количества эмульсии УВ в растворе ПО, стекающей вместе с отсеком. Появление эмульсии при контакте пены с углеводородами отмечали многие исследователи, однако этот факт ранее не связывали с разрушением пены. Очевидно, образование эмульсии относится к вышеупомянутому процессу СМП. Из литературы известно, что эмульсия, образующаяся в процессе СМП (особенно микроэмульсия), может стабилизировать макроэмульсию [9]. Весьма вероятно, что микроэмульсия является стабилизирующим фактором пены, обнаруженным авторами в проведённых экспериментах.

Таким образом, можно считать обоснованным предположение, что процесс образования эмульсии, который наблюдался в эксперименте, является недостающим звеном в модели гетерогенного пеногашения.

Чтобы подтвердить это предположение, поставлен следующий эксперимент.

В рабочие растворы пенообразователей ПО-6ТЦ, ПО-3НП и ОП-7 добавляли предварительно приготовленные эмульсии бензола в воде. Приготовление эмульсий проводили на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-1. Из полученных смесей получали пену низкой кратности и оценивали её стойкость. Исходное количество эмульсии в пенообразующем растворе варьировали. Зависимость стойкости пен от объёмной концентрации эмульсии представлена на рис. 7.

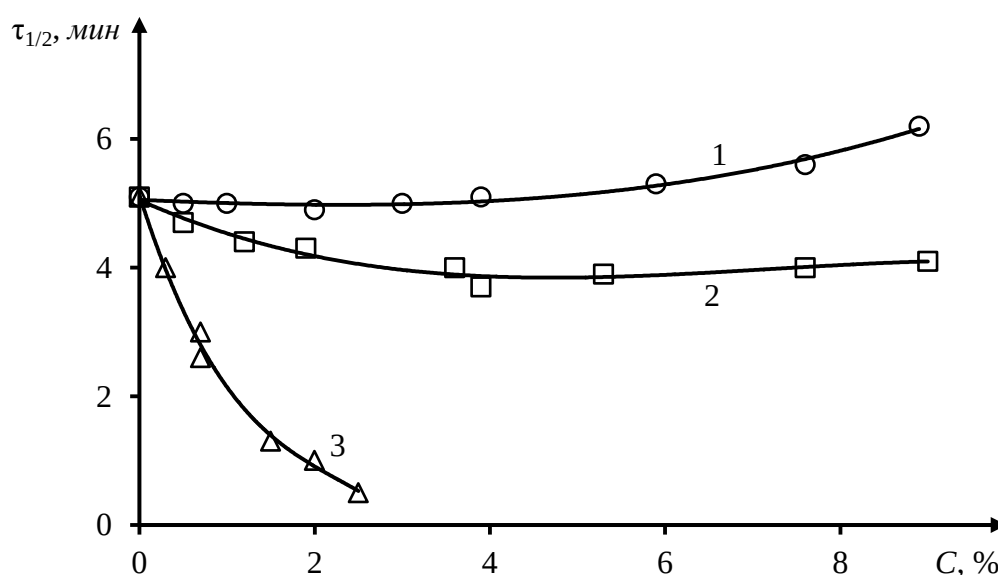


Рис. 7. Зависимость устойчивости низкократной пены от количества в ней эмульсии.
Пенообразователи: 1 – ПО-3НП; 2 – ПО-6ТЦ; 3 – ОП-7

Оценить дисперсность получаемой эмульсии не представляется возможным из-за влияния на дисперсность массопереноса.

Как видно, раствор ПО, содержащий эмульсию, способен образовать пену. Эмульсия бензола оказывает на стойкость пены исследованных ПО воздействие, аналогичное контакту с самим бензолом. Причем, в зависимости от ПО эмульсия может как стабилизировать пену (для ПО-ЗНП), так и способствовать её разрушению (для ОП-7). Таким образом, сделанное авторами предположение о влиянии на стойкость пены образующейся эмульсии может быть использовано в качестве рабочей гипотезы для последующих исследований.

Выводы

1. При исследовании взаимодействия пены с УВ необходимо учитывать массоперенос между УВ и раствором ПО и самопроизвольное образование эмульсии УВ в воде.

2. Образующаяся эмульсия может служить фактором как разрушения пенных плёнок, так и стабилизации.

Литература

1. Розенфельд Л. М. Физико-химия стойких воздушно-механических пен, применяемых в пожаротушении. М.-Л.: Наркомхоз РСФСР, 1941. 77 с.
2. Кругляков П. М., Корецкая Т. А. К механизму гетерогенного пеногашения // Матер. всесоюз. науч.-техн. конф. "Пены. Получение и применение". Ч. 1. Москва: ВНИИПО МВД СССР, 1974. С. 124-134.
3. Кожанов Б. П., Плетнев М. Ю., Власенко И. Г. Корреляция пенообразования и устойчивость смешанных водно-углеводородных пен с коэффициентом растекания // Коллоидный журнал. Т. 45. № 3. 1983. С. 563-566.
4. Корецкая Т. А. Закономерности предупреждения пенообразования в растворах ПАВ и разработка слабопенящихся моющих средств для очистки электрических машин от загрязнений: дисс. ... канд. хим. наук. Мурманск, 1984. 204 с.
5. Хиль Е. И. Тушение пламени нефтепродуктов пеной на основе пенообразователей различной природы: дисс. ... канд. техн. наук. М.: Академия ГПС МЧС России, 2016.
6. Хиль Е. И., Саутиев М. И., Шароварников А. Ф., Бастриков Д. Л. Сравнительная огнетушащая эффективность углеводородных и фторсинтетических пенообразователей // Пожаровзрывобезопасность. 2015. Т. 24. № 2. С. 71-75.
7. Корольченко Д. А., Волков А. А. Тушение горючих жидкостей пеной из пленкообразующих пенообразователей // Пожаровзрывобезопасность. 2017. Т. 26. № 8. С. 45-55. DOI: 10.18322/PVB.2017.26.08.45-55.
8. Островский М. В., Баренбаум Р. Х., Абрамзон А. А. Условия возникновения эмульсии при массопереносе // Коллоидный журнал. Т. 32. № 4. 1970. С. 565-572.
9. Никитина С. А., Симакова Г. А. Эмульгирующее действие оксиэтилированных жирных спиртов (синтанолов) // Коллоидный журнал. Т. 31. № 5. 1969. С. 730-734.

Материал поступил в редакцию 13 мая 2019 г.

Для цитирования: Андреев А. П., Дегтярев С. В., Макаров С. А., Битуев Р. Б., Апанасенко И. А. Роль самоэмульгирования в процессе контактного взаимодействия пены с углеводородами // Технологии техносферной безопасности. – Вып. 4 (86). – 2019. – С. 28-36. DOI: 10.25257/TTS.2019.4.86.28-36.

A. P. Andreev, S. V. Degtyaryov, S. A. Makarov, R. B. Bituev, I. A. Apanasenko
THE ROLE OF SELF-EMULSING IN THE PROCESS
OF THE CONTACT INTERACTION OF FOAM WITH HYDROCARBONS

Currently, the processes of destruction by liquid hydrocarbons of the air-mechanical foams used in extinguishing fires are not well studied. The generally accepted notions of heterogeneous defoaming imply only thermodynamic instability, do not indicate the reasons for the destruction of foam films, do not take into account mass transfer between the hydrocarbon and aqueous films, and therefore do not explain some experimental data. For example, why is it possible not only to destruct the foam, but to stabilize it as well? The task is to identify the effect of mass transfer between the aqueous and hydrocarbon phases and the subsequent self-emulsification on the process of destruction (or stabilization) of the foam. To this end, a study was made of the destruction of foams by hydrocarbons at elevated temperatures, when the mass transfer process is activated. A correlation was established between the stability of the foam on the surface of benzene and the stability of the foam containing a pre-prepared emulsion of benzene in water, which indicates that the hydrocarbon emulsion in water is one of the factors determining the behavior of the foam in contact with the hydrocarbon. When studying the interaction of foam with hydrocarbons, it is necessary to take into account the mass transfer between the hydrocarbons and the foam agent solution, as well as the stability of the emulsion formed in the zone of contact of the foam with hydrocarbon.

Key words: hydrocarbons, foaming agent, air-mechanical foam, foam destruction, expansion, self-emulsification.

References

1. Rozenfel'd L. M. *Fiziko-himiya stojkih vozdušno-mekhanicheskikh pen, primenyaemyh v pozharotushenii* [Physical chemistry of persistent air-mechanical foams used in fire fighting]. Moscow, Leningrad, People's Commissar of the RSFSR, 1941, 77 p.
2. Kruglyakov P. M., Koreckaya T. A. *K mekhanizmu geterogennogo penogasheniya* [On the mechanism of heterogeneous defoaming]. Mater. vsesoyuzn. nauch.-tekhn. konf. "Peny. Poluchenie i primeneniye" [Proceed. of the All-Union Scientific and Technical Conference "Foams. Production and Use"], part 1, Moscow, All-Russian Research Institute for Fire Protection of Internal Affairs of Russia of USSR Publ., 1974, pp. 124-134.
3. Kozhanov B. P., Pletnev M. Yu., Vlasenko I. G. *Korrel'yaciya penoobrazovaniya i ustojchivost' smeshannyh vodno-uglevodorodnyh pen s koeffitsientom rastekaniya* [Correlation of foaming and stability of mixed water-hydrocarbon foams with a spreading coefficient]. *Kolloidnyy zhurnal / Colloid Journal*, vol. 45, no. 3, 1983, pp. 563-566.
4. Koreckaya T. A. *Zakonomernosti preduprezhdeniya penoobrazovaniya v rastvorah PAV i razrabotka slabopenyashchihsya moyushchih sredstv dlya ochistki elektricheskikh mashin ot zagryaznenij* [Patterns of preventing foaming in surfactant solutions and the development of low-foaming detergents for cleaning electrical machines from pollution]. PhD in Chemical Sci. diss., Murmansk, 1984, 204 p.
5. Khil E. I. *Tushenie plameni nefteproduktov penoj na osnove penoobrazovatelej razlichnoj prirody* [Extinguishing the flame of oil products with foam based on foaming agents of various nature]. PhD in Tech. Sci. diss., Moscow, Academy of State Fire Service of Emercom of Russia Publ., 2016.
6. Khil E. I., Sautiev M. I., Sharovarnikov A. F., Bastrikov D. L. Comparative extinguishing efficiency of hydrocarbon and fluorinated foaming agents. *Pozharovzryvbezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2015, vol. 24, no. 2, pp. 71-75 (in Russian).
7. Korolchenko D. A., Volkov A. A. Extinguishing of flammable liquids by film forming foaming agents. *Pozharovzryvbezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2017, vol. 26, no. 8, pp. 45-55 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2017.26.08.45-55.
8. Ostrovskij M. V., Barenbaum R. H., Abramzon A. A. *Usloviya vznikenoveniya emul'sii pri massoperenose* [Emulsion conditions during mass transfer]. *Kolloidnyy zhurnal / Colloid Journal*, vol. 32, no. 4, 1970, pp. 565-572.
9. Nikitina S. A., Simakova G. A. *Emul'giruyushchee dejstvie oksietilirovannyh zhirnyh spirtov (sintanolov)* [Emulsifying effect of ethoxylated fatty alcohols (syntanolols)]. *Kolloidnyy zhurnal / Colloid Journal*, vol. 31, no. 5, 1969, pp. 730-734.

For citation: Andreev A. P., Degtyaryov S. V., Makarov S. A., Bituev R. B., Apanasenko I. A. The role of self-emulsing in the process of the contact interaction of foam with hydrocarbons. *Tekhnologii tekhnosfernoj bezopasnosti / Technology of technosphere safety*, vol. 4 (86), 2019, pp. 28-36 (in Russian). DOI: 10.25257/TTS.2019.4.86.28-36.