

Введение Известен ряд составов пенообразователей на основе фторсодержащих ПАВ (ФПАВ), используемых для тушения пожаров жидких углеводородов. Преимуществом таких составов является образование относительно устойчивой пены на поверхности горючей жидкости и их достаточно высокая огнетушащая эффективность. Это достигается тем, что перфторированные ПАВ, попадая на горящую жидкость, образуют тонкую, непроницаемую для паров горючей жидкости плёнку на границе раздела фаз жидкость-газ и предохраняющую пену от разрушения [1]. Индивидуальные ФПАВ могут обеспечить водному раствору поверхностное натяжение ниже натяжения углеводорода. Однако, растворы ФПАВ обладают высоким межфазным натяжением. Добавки некоторых углеводородных ПАВ к фторированным позволяют снизить межфазное натяжение и получить положительный коэффициент растекания. Поэтому, все пенообразователи, образующие водную плёнку на поверхности углеводородов, содержат, наряду с ФПАВ, и углеводородные. Начиная с 1995 года потребность во фторсодержащих плёнообразующих пенообразователях удовлетворялась преимущественно за счёт импорта. В связи с этим, целесообразной является разработка фторсодержащих пенообразующих композиций для подслоного и поверхностного тушения пожаров углеводородных жидкостей с применением отечественных компонентов. Основными компонентами разрабатываемых композиций являются, во-первых, ФПАВ, в качестве которых могут использоваться производные (амиды, аммонийные соли) перфторкарбоновых кислот или перфтороксоалкилкарбоновых кислот, например, ПАВ под торговой маркой «Фарофак», а во-вторых, триэтаноламинные соли высших алкилсульфатов, которые являются действующими веществами пенообразователя «Ялан», производимого на ООО «ЗаводТехноХимСинтез» (г. Уфа). Таким образом, один из компонентов в разрабатываемом составе является доступным и дешёвым. Экспериментальная часть Композиции фторсодержащих пенообразователей готовятся простым смешением компонентов при 40 - 500С. Полученные пенообразующие составы представляют собой легкоподвижную, нераслаивающуюся однородную и прозрачную жидкость без кристаллического осадка со слабым специфическим запахом. Были приготовлены и испытаны водные рабочие растворы (6% объёмных, 3% объёмных и 1% объёмных) при подаче пены. Получение воздушно-механической пены из каждого состава и её испытания проводились в соответствии требованиями ГОСТ Р 50588-93 «Пенообразователи для тушения пожаров. Общие технические требования и методы испытаний» [2]. Обсуждение результатов Соотношение основных компонентов во фторсодержащем пенообразователе должно быть таким, чтобы пенообразующий раствор показывал высокие показатели огнетушащей эффективности, кратности и устойчивости пены. Предполагается, что стабильной является пенная плёнка, поверхность которой покрыта плотным монослоем молекул ПАВ, поэтому максимальная поверхность, которую может

стабилизировать пенообразователь, определяется концентрацией ПАВ, величиной критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и величиной адсорбции молекул в плотном монослое и на границе раздела фаз [2]. Значит, оптимальное содержание ПАВ (углеводородного и фторсодержащего) должно быть больше ККМ. Определение ККМ может осуществляться при изучении практически любого свойства растворов в зависимости от изменения их концентрации [4]. Считается, что при концентрациях, меньших ККМ, в растворах ПАВ присутствуют лишь индивидуальные молекулы, и зависимость любого свойства определяется именно концентрацией молекул. При образовании мицелл в растворах свойство будет претерпевать резкое изменение в связи со скачкообразным увеличением размера растворённых частиц. В связи с этим, определены ККМ растворов индивидуальных ПАВ и их смесей в различных соотношениях по точкам перегиба зависимостей вязкости раствора от концентрации ПАВ. Результаты представлены на рис. 1-3. Рис. 1 - Зависимость относительной вязкости растворов триэтаноламинных солей алкил (C8-C10 и C12-C14) сульфатов от концентрации ($t=20^{\circ}\text{C}$) Рис. 2 - Зависимость относительной вязкости растворов фторсодержащих ПАВ под торговой маркой «Фарофак» (в присутствии бутилцеллозоля и кокоамидоглицината) от концентрации ($t=20^{\circ}\text{C}$) Как следует из данных, приведённых на рисунках 1-2, ККМ растворов триэтаноламинных солей алкил (C8-C10 и C12-C14) сульфатов составляет примерно 0,8 - 0,9 мас. %, а величины ККМ растворов фторсодержащих ПАВ под торговой маркой «Фарофак» в присутствии компонентов, улучшающих совместимость данных веществ с водой, лежат в области 0,9 - 1,1 мас. %. Для анализа явлений, происходящих при образовании пены из растворов смесей различных ПАВ и определения оптимального соотношения их в составе композиции пенообразователя использована зависимость ККМ растворов смесей триэтаноламинных солей алкил (C8-C10 и C12-C14) сульфатов и фторсодержащих ПАВ под торговой маркой «Фарофак» от их соотношения в пенообразующем растворе (рис. 3). Рис. 3 - Зависимость ККМ растворов смесей триэтаноламинных солей алкил (C8-C10 и C12-C14) сульфатов и фторсодержащих ПАВ под торговой маркой «Фарофак» от их соотношения в пенообразующем растворе ($t=20^{\circ}\text{C}$, суммарная концентрация ПАВ в растворе 1,2 мас. %) Как следует из данных, приведённых на рисунке 3, зависимость ККМ от состава смеси ПАВ имеет минимум, отвечающий соотношению содержания триэтаноламинных солей алкил(C8-C10 и C12-C14)сульфатов и фторсодержащих ПАВ в пенообразующем растворе, равному 1:1 при суммарной концентрации этих ПАВ в растворе 1,2 мас. %. Этот минимум лежит ниже, чем значение ККМ растворов индивидуальных ПАВ. Значит, в процессе пенообразования состав раствора будет обогащаться тем веществом, на стороне которого от минимума взята изучаемая концентрация. Например, если пенообразующий раствор представляет собой смесь, в которой отношение содержания фторсодержащих

ПАВ к содержанию триэтаноламинных солей алкил(C8-C10 и C12-C14)сульфатов меньше единицы, то в процессе пенообразования раствор будет обогащаться углеводородным ПАВ, а в пену будет переходить смесь ПАВ, соответствующая минимуму зависимости ККМ от соотношения ПАВ. Минимальная концентрация каждого из компонентов определяется их целевым назначением.

Пенообразование, а точнее стабилизация пенной системы, осуществляется, в основном, молекулами триэтаноламинных солей алкил (C8-C10 и C12-C14) сульфатов, а снижение межфазного поверхностного натяжения, обеспечение растекания водной плёнки на поверхности углеводородной жидкости - это функция ФПАВ. Исходя из этих соображений, а также основываясь на исследованиях по определению оптимального содержания и соотношения углеводородного и фторсодержащего ПАВов в пенообразующем растворе, решено, что концентраты разрабатываемых пенообразователей должны содержать 2,5 - 5,2 мас. % ФПАВ и 7,5 - 30,9 триэтаноламинной соли алкил (C8-C10 и C12-C14) сульфатов. Кроме основных ПАВ - стабилизаторов пены, подавляющее большинство синтетических составов содержит различные добавки. Эти добавки улучшают либо эксплуатационные свойства, такие как температура замерзания, вязкость, коррозионная неактивность, либо целевые, т.е. огнетушащую и пенообразующую способность. В данной работе в качестве антифризов использованы гликоли и их производные. Эти соединения одновременно являются соразработителями остальных компонентов и увеличивают стабильность композиции при хранении. Для придания пене устойчивости применены неионогенные ПАВ (неонолы).

Кокоамидоалкилглицинат необходим для совместимости фторированного ПАВ с остальными компонентами и с водой. На основании проделанной работы предложены пенообразующие составы при следующем содержании компонентов, мас. %: фторированное ПАВ, 2,5 - 5,2; триэтаноламинные соли алкилсульфатов первичных жирных спиртов C8 - C10, 7,5 - 30,9; кокоамидоалкилглицинат, 5,0 - 10,3; неионогенное ПАВ, 0,3 - 0,6; этиленгликоль, 0 - 10,0; бутилцеллозольв, 7,5 - 15,5; вода - остальное. Из испытанных составов для иллюстрации изобретения ниже приведены 5 примеров. Содержание компонентов в примерах приведено в мас.%. Пример 1 (концентрат для приготовления 6%-го рабочего раствора, дающего пену низкой кратности): Перфторированное ПАВ 2,5 алкилсульфаты натрия первичных жирных спиртов C8 - C10 7,5 кокоамидоалкилглицината 5,0 неонол 9-10 0,3 бутилцеллозольв 7,5 вода остальное Пример 2 (концентрат для приготовления 6%-го рабочего раствора, дающего пену низкой и средней кратности): Перфторированное ПАВ 2,5 алкилсульфаты натрия первичных жирных спиртов C8 - C10 15,0 кокоамидоалкилглицината 5,0 неонол 9-10 0,3 этиленгликоль 5,0 бутилцеллозольв 7,5 вода остальное Пример 3 (концентрат для приготовления 3%-го рабочего раствора, дающего пену низкой кратности): перфторированное

ПАВ 4,0 алкилсульфаты натрия первичных жирных спиртов C8 - C10 15 15,0
кокоамидоалкилглицината 8,0 неонол 9-10 0,6 этиленгликоль 0 - 10,0
бутилцеллозольв 15,0 вода остальное Пример 4 (концентрат для приготовления
3%-го рабочего раствора, дающего пену низкой и средней кратности):
перфторированное ПАВ 5,0 алкилсульфаты натрия первичных жирных спиртов
C8 - C10 30 30,0 кокоамидоалкилглицината 10,0 неонол 9-10 0,6 этиленгликоль
10,0 бутилцеллозольв 15,0 вода остальное Пример 5 (концентрат для
приготовления 1%-го рабочего раствора, дающего пену низкой и средней
кратности): перфторированное ПАВ 5,2 алкилсульфаты натрия первичных
жирных спиртов C8 - C10 30,9 амфотензид G 2009 10,0 неонол 9-10 0,6
бутилцеллозольв 15,5 вода остальное Из данных таблицы 1 следует, что
предложенное оптимальное соотношение компонентов обеспечивает высокие
показатели огнетушащей эффективности, кратности и устойчивости пены для
рабочих растворов с объёмной долей 6% и 3% и имеют предположительно
низкую коррозионную активность. Таблица 1 - Физико-химические свойства
композиций фторсодержащих пенообразователей № при-мера Крат-ность пены
Устойчивость пены (время выделения 50%-ного объёма жидкости из пены
средней кратности), с рН 11 7 210 7,3 22 52 225 8,0 33 6 194 7,4 44 49 220 7,5 55
45 210 7,2 Предлагаемые составы несложны в приготовлении. Их можно
готовить на существующем оборудовании. Для получения пены может быть
использована стандартная аппаратура. Выводы Предложены пенообразующие
составы при следующем содержании компонентов, мас. %: фторированное ПАВ,
2,5 - 5,2; триэтаноламинные соли алкилсульфатов первичных жирных спиртов C8
- C10, 7,5 - 30,9; кокоамидоалкилглицинат, 5,0 - 10,3; неионогенное ПАВ, 0,3 - 0,6;
этиленгликоль, 0 - 10,0; бутилцеллозольв, 7,5 - 15,5; вода - остальное.
Оптимальное содержание данных компонентов даёт синергетический эффект,
приводящий к существенному повышению кратности, устойчивости пены и
снижению температуры застывания концентрата до - 150С.