

Использование водорастворимых полимеров для повышения устойчивости противопожарных пен

В.Н. Любимов, аспирант,

А.И. Скушникова, д-р хим. наук, профессор

Иркутский государственный университет путей сообщения

e-mail: victorlub@yandex.ru

Ключевые слова:

пенообразователь, поверхностно-активные вещества, полимерные добавки, устойчивость пены, кратность пены, время полного разрушения пены, поливинилтриазол, N-винилимидазол, натриевая соль метакриловой кислоты, полиакриламид.

Исследовано влияние природы полимерных стабилизирующих добавок на устойчивость, кратность и время полного разрушения пены, полученной из водных растворов поверхностно-активных веществ. Установлено, что при использовании в качестве добавок поливинилтриазола, полиэтиленоксида, полиметакриловой кислоты устойчивость пены и время её полного разрушения зависит от природы полимера и его молярной массы. Использование полимеров акриламида в качестве добавки к промышленным, биологически мягким пенообразователям приводит к значительному повышению устойчивости противопожарных пен. Установлено, что наибольшее стабилизирующее действие на противопожарные пены оказывает полиакриламид (ПАА) с молярной массой $M = 107$. Время тушения горючей жидкости пенообразующим составом с добавкой полиакриламида сокращается в пять раз по сравнению со временем тушения без его добавки.

1. Введение

Проблема борьбы с пожарами становится всё более актуальной. Противопожарная защита в нефтяной и нефтехимической промышленности, объектов транспорта и хранения нефти и нефтепродуктов во многом обеспечивается за счёт применения в качестве средства тушения пожаров нефтепродуктов пены различной кратности, эффективность которой определяется составом пенообразующей композиции.

Огнетушащая эффективность пены определяется комплексом её физико-химических свойств, позволяющих придать пене высокую устойчивость, огнестойкость и изолирующую способность. [1]. Обеспечить эти свойства можно при применении специального состава пенообразующего раствора. Использование полимеров акриламида в качестве добавки к пенообразователям приводит к значительному увеличению устойчивости пены и времени её разрушения [2]. Задача заключается в установлении наилучшего количественного и вещественного состава добавок для обеспечения максимальной устойчивости пены, повышения скорости и эффективности ликвидации чрезвычайной ситуации, возникающей при пожаре.

2. Результаты исследования

Исследование эффективности влияния полимерных добавок на свойства водопенных огнетушащих составов проводилось с использованием эмульгатора Е-30. Суммарная концентрация эмульгатора Е-30 и полимера в пенообразующем растворе составляла 1%, поскольку в используемых промышленных пенообразующих составах концентрация поверхностно-активных веществ (ПАВ) составляет примерно 1%.

В качестве полимерных добавок использованы поливинилтриазол, полиметакриловая кислота, полиэтиленоксид, сополимер винилтриазола с натриевой солью метакриловой кислоты с содержанием последней 25,7% и 57,6%, сополимер винилимидазола с натриевой солью метакриловой кислоты с содержанием последней 50%. Результаты проведённого лабораторного исследования свидетельствуют о том, что среди использованных полимерных добавок менее эффективен поливинилтриазол (рис. 1). Применение полиэтиленоксида приводит к повышению в 1,2 раза устойчивости и времени полного разрушения пены. При добавлении полиметакриловой кислоты устойчивость пены повышается в 1,3 раза.

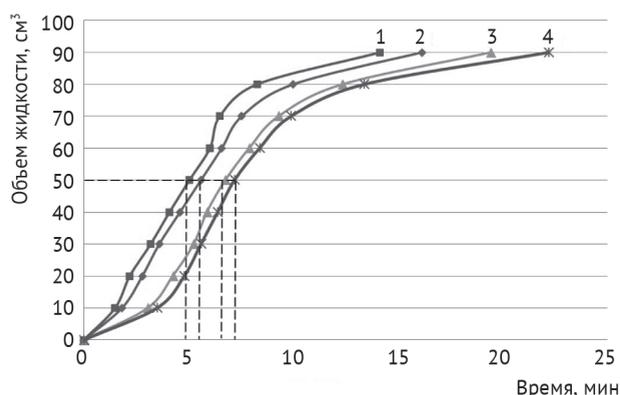


Рис. 1. Зависимость устойчивости низкократной пены, полученной на основе ПАВ Е-30 (алкилмоносульфонат, Германия), от природы и молярной массы полимерных добавок: 1 – 1% раствор ПАВ Е-30; 2 – 1% раствор ПАВ Е-30 + 0,05% поливинилтриазола, $M = 200\ 000$ (ПВТ); 3 – 1% раствор ПАВ Е-30 + 0,05% полиэтиленоксида, $M = 2\ 100\ 000$ (ПЭО); 4 – 1% раствор ПАВ Е-30 + 0,05% полиметакриловой кислоты, $M = 600\ 000$ (ПМАК)

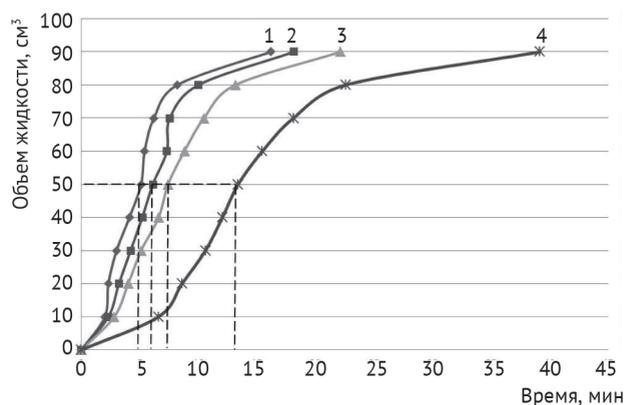


Рис. 2. Изменение устойчивости пены, полученной на основе ПАВ Е-30 и полимерных солей: 1 – 1% раствор ПАВ Е-30; 2 – 1% раствор ПАВ Е-30 + 0,05% сополимера винилтриазола с натриевой солью метакриловой кислоты (ВТ – Na – МАК), с содержанием натриевой соли 25,7%; 3 – 1% раствор ПАВ Е-30 + 0,05% сополимера винилтриазола с натриевой солью метакриловой кислоты с содержанием натриевой соли 57,6%; 4 – 1% раствор ПАВ Е-30 + 0,05% сополимера N-винилимидазола с натриевой солью метакриловой кислоты (ВИМ – Na – МАК), с содержанием натриевой соли 50%

Устойчивость пены зависит от молярной массы полимера.

Установлено, что использование сополимеров винилтриазола с натриевой солью метакриловой кислоты различного состава приводит к незначительному повышению устойчивости пены. Устойчивость пены возрастает с увеличением содержания соли в сополимере. Время полного разрушения пены можно увеличить в 3,5 раза (рис. 2, кривые 2 и 3).

Использование сополимера винилимидазола с натриевой солью метакриловой кислоты в качестве стабилизирующей добавки приводит к существенному повышению устойчивости пены — в 2,4 раза, а время полного разрушения увеличивается в 3,8 раза (рис. 2, кривая 4).

Полученные результаты можно объяснить тем, что поливинилимидазолы и их сополимеры обладают более сильными донорными свойствами по сравнению с полимерами винилтриазола. А это может привести к образованию более прочных струк-

турированных адсорбционных слоёв и увеличению времени жизни плёнок [3]. Результаты лабораторных исследований приведены в табл. 1.

При выборе рецептуры многокомпонентных пенообразующих составов можно использовать полимеры акриламида и его сополимеры [4]. Результаты, полученные в ходе исследований, свидетельствуют об эффективности внедрения и применения полимеров и сополимеров акриламида в области пожаротушения из-за их экологической безопасности, а также широкого применения в качестве флокулянтов в химической, нефтяной, горнорудной промышленности, на целлюлозно-бумажных предприятиях, при изготовлении медицинских препаратов. Будучи флокулянтом, полиакриламид адсорбируется на взвешенных веществах и, таким образом, удаляется из водной фазы. Чувствительность полиакриламида к ультрафиолетовым лучам приводит к разрушению полимерной цепи с образованием более низкомолекулярных макромолекул (олигомеров), которые ста-

Таблица 1
Стабилизация пен, полученных на основе ПАВ Е-30, водорастворимыми полимерами

Вид полимера	Концентрация полимера, %	Кратность пены, К	Устойчивость пены (τ_{50}), мин	Время разрушения пены, ч
ПАВ Е-30	–	7,5	5,25	1,23
ПВТ ($M = 200000$)	0,05	6,5	5,45	1,30
ПЭО ($M = 2100000$)	0,05	7,5	6,40	2,28
ПМАК ($M = 600000$)	0,05	5,5	6,76	1,57
ВТ – Na – МАК (содержание натриевой соли 25,7%)	0,05	7	6,15	2,20
ВТ – Na – МАК (содержание натриевой соли 57,6%)	0,05	5,5	7,6	4,20
ВИМ – Na – МАК (содержание натриевой соли 50%)	0,05	5,6	13,4	4,54

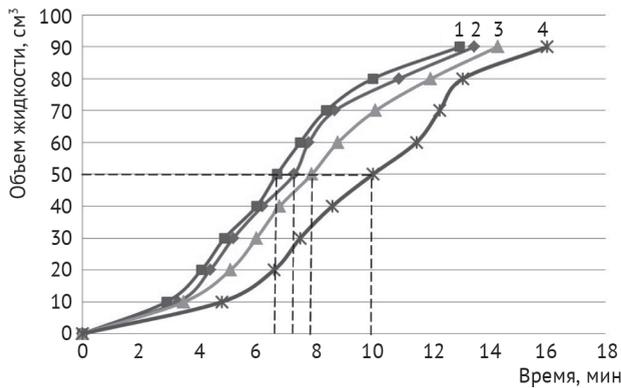


Рис. 3. Зависимость устойчивости пены, полученной на основе бинарной композиции ПАВ Е-30 – сополимер акриламида с акриловой кислотой (АА-АК) от концентрации добавок сополимера АА-АК: 1 – 1% раствор ПАВ Е-30; 2 – 1% раствор ПАВ Е-30 + 0,01% сополимера АА-АК; 3 – 1% раствор ПАВ Е-30 + 0,03% сополимера АА-АК; 4 – 1% раствор ПАВ Е-30 + 0,05% сополимера АА-АК

новятся доступными для бактериального усвоения. Последние исследования продемонстрировали, что акриламид и акрилат натрия в аэробных условиях легко разлагаются на 90% за 28 дней. Даже при высоких применяемых дозировках — 50 мг/л — концентрация остаточного мономера, попадающего в окружающую среду, никогда не достигнет критического для водной жизнедеятельности уровня [4, 5]. Поэтому разработка огнетушащих составов с использованием данных полимеров перспективна и актуальна.

Наиболее подробно были изучены свойства пенообразующих составов на основе ПАВ Е-30 с добавлением растворов полиакриламида и сополимера акриламида с акриловой кислотой ($M = 10^6$). В экспериментальных исследованиях определено влияние концентрации добавок полимеров акриламида на свойства вспененных растворов (устойчивость пены и время её полного разрушения). Исследование зависимости кратности, устойчивости пены и времени её полного разрушения от количества сополимера акриламида с акриловой кислотой (АА-АК) в пенообразующем растворе на основе ПАВ Е-30 показало, что введение сополимера даже в небольшой концентрации (0,01–0,05%) приводит к повышению устойчивости пены в 1,7 раза (рис. 3). Время полного разрушения пены возрастает в 6 раз.

Для получения сравнительных данных о влиянии добавок сополимера АА-АК на свойства огнетушащих водопенных составов были проведены исследования растворов промышленных пенообразователей с добавлением сополимера АА-К. Для испытаний использовали биологически мягкие пенообразователи: ПО-6-ЦБТ-Н, ПО-6УМ и ПО-6МТ, находящиеся в оснащении пожарных частей города Иркутска. В ходе исследования изучено влияние природы пенообразователя, полимера

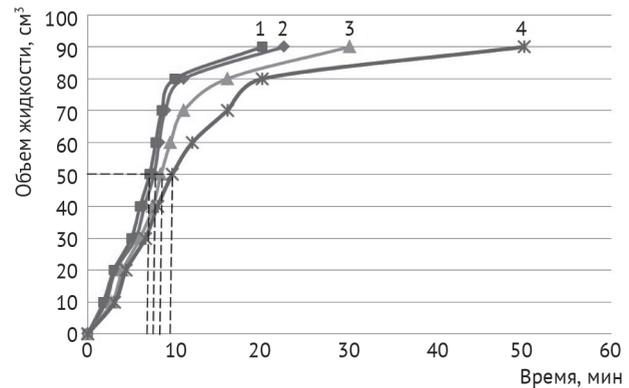


Рис. 4. Зависимость устойчивости пены, полученной на основе ПО-6-ЦБТ-Н, от концентрации добавок сополимера акриламида с акриловой кислотой (АА-АК): 1 – 6% раствор ПО-6-ЦБТ-Н; 2 – 6% раствор ПО-6-ЦБТ-Н + 0,01% АА-АК; 3 – 6% раствор ПО-6-ЦБТ-Н + 0,03% АА-АК; 4 – 6% раствор ПО-6-ЦБТ-Н + 0,05% АА-АК

и его концентрации на кратность, устойчивость и разрушение низкократных пен.

Изучение основных характеристик пенообразующего раствора, полученного из ПО-6-ЦБТ-Н и добавок сополимера АА-АК в концентрации 0,01–0,05%, показало увеличение устойчивости пены в 1,8 раза (рис. 4). Введение в пенообразователь полиакриламида в концентрации менее 0,01% не приводит к значительному повышению устойчивости пен. Добавление данного полимера в пенообразующий состав ПО-6-ЦБТ-Н в концентрации 0,5% приводит к повышению устойчивости пены в 5,5 раза.

Установлено, что добавление сополимера АА-АК оказывает наибольшее влияние на устойчивость пены, полученной на основе ПО-6УМ. Введение в пенообразующий состав сополимера АА-АК в концентрации 0,01% приводит к увеличению устойчивости пены в 2,8 раза, времени её полного разрушения в 1,2 раза и не влияет на кратность пены ($K = 7-8$). При повыше-

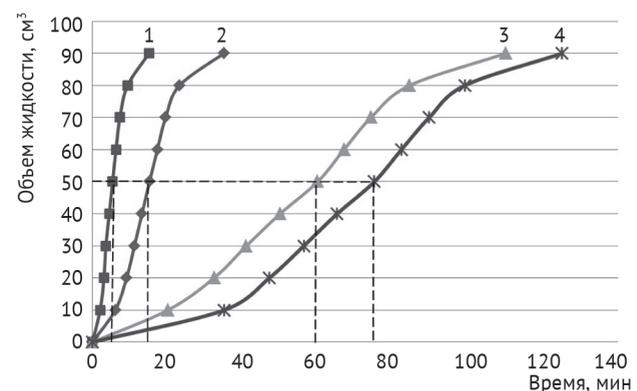


Рис. 5. Влияние концентрации добавок сополимера АА-АК на устойчивость пены, полученной на основе ПО-6УМ: 1 – раствор ПО-6УМ; 2 – 6% раствор ПО-6УМ + 0,01% АА-АК; 3 – 6% раствор ПО-6УМ + 0,1% АА-АК; 4 – 6% раствор ПО-6УМ + 0,5% АА-АК

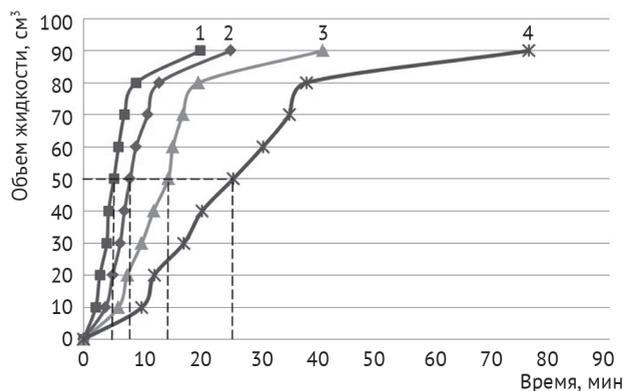


Рис. 6. Зависимость устойчивости пены, полученной на основе ПО-6МТ, от концентрации добавок сополимера акриламида с акриловой кислотой (AA-АК): 1 – 6% раствор ПО-6МТ; 2 – 6% раствор ПО-6МТ + 0,05% AA-АК; 3 – 6% раствор ПО-6МТ + 0,1 г AA-АК; 4 – 6% раствор ПО-6МТ + 0,5% AA-АК

нии концентрации сополимера AA-АК до 0,5% устойчивость пены увеличивается в 14 раз (рис. 5).

Исследовано влияние концентрации сополимера AA-АК на параметры водопенных составов, полученных на основе ПО-6МТ. Показано, что при увеличении концентрации полимеров от 0,05 до 0,5% в исследуемом растворе устойчивость воздушно-механической пены повышается в 1,6 раза (рис. 6).

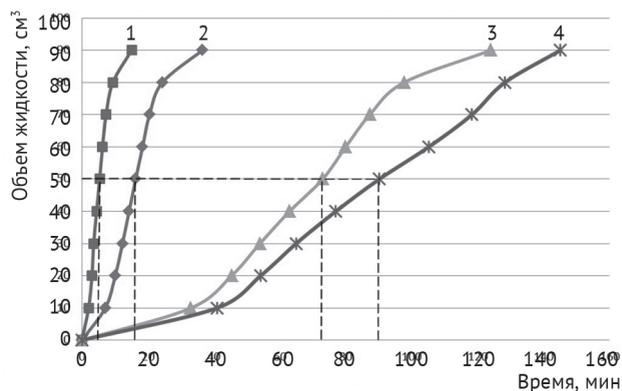


Рис. 7. Зависимость устойчивости пены, полученной на основе ПО-6УМ, от концентрации добавок полиакриламида молярной массой $M = 10^7$: 1 – 6% раствор ПО-6УМ; 2 – 6% раствор ПО-6УМ + 0,01% полиакриламида; 3 – 6% раствор ПО-6УМ + 0,1% полиакриламида; 4 – 6% раствор ПО-6УМ + 0,5% полиакриламида

Наибольшее повышение устойчивости пены достигнуто при использовании полиакриламида (ПАА) высокой молярной массой $M = 10^7$ в качестве добавки к пенообразователю ПО-6УМ. Введение в пенообразующий состав данного полимера в концентрации 0,01% приводит к повышению устойчивости пены в 3,3 раза, а времени её полного разрушения — в 1,5 раза. При повышении концентрации полиакриламида до 0,5% устойчивость пены увеличивается в 18 раз (рис. 7).

Таблица 2

Стабилизация пен водорастворимыми полимерами акриламида [6]

Вид пенообразователя	Концентрация пенообразователя, % об.	Концентрация сополимера AA-АК, %	Кратность пены, К	Устойчивость пены (τ_{50}), мин	Время разрушения пены, ч
ПАВ Е-30	1,0	0	7	5,25	0,38
	1,0	0,01	7,5	7,15	1,41
	1,0	0,03	7,5	8,87	2,17
	1,0	0,05	6,5	10,0	3,06
ПО-6-ЦБТ-Н	6,0	0	7,8	6,5	3,0
	6,0	0,01	7,5	6,93	3,33
	6,0	0,03	7	7,95	3,66
	6,0	0,05	7	9,63	3,91
ПО-6УМ	6,0	0	7	5,39	3,40
	6,0	0,01	7	15,22	4,00
	6,0	0,1	7	60,0	5,00
	6,0	0,5	6	75,1	5,35
ПО-6МТ	6,0	0,01*	7	16,32	4,30
	6,0	0,1*	7	73,3	5,30
	6,0	0,5*	7	90,2	7,00
	6,0	0	7	5,16	2,30
ПО-6МТ	6,0	0,05	6,5	8,41	4,00
	6,0	0,1	6	14,35	5,30
	6,0	0,5	6	25,6	6,00

* Полиакриламид.

Для исследования огнетушащей эффективности пенообразователя на основе бинарной композиции ПО-6УМ + 0,5% раствор ПАА молярной массой $M = 10^7$ проведены огневые испытания на базе пожарной части г. Иркутска. Огневые испытания проводились путём тушения воспламенённой горючей жидкости (дизельное топливо), предварительно налитой в специальный противень площадью 4 м^2 и глубиной 20 см. Для подачи воздушно-механической пены задействованы три человека личного состава и использованы следующие элементы пожарно-технического вооружения: два напорных рукава диаметром 51 мм и 66 мм, пеносмеситель ПС-1У и генератор пены средней кратности ГПС-100У.

Рукавная линия была подсоединена к патрубку насоса пожарного автомобиля АЦ-40 (Зил-131). В результате огневых испытаний показано, что время тушения горючей жидкости при помощи промышленного пенообразователя ПО-6УМ составило 3 мин 52 с, а при помощи бинарной композиции ПО-6УМ и водного раствора полиакриламида молярной массой $M = 10^7$ в концентрации 0,5% — 45 с, т.е. в 5 раз сокращается время тушения.

Результаты исследований по стабилизации пен полимерами акриламида приведены в табл. 2.

3. Выводы

Результаты экспериментальных исследований показывают, что наибольшее стабилизирующее действие на пену, полученную из водных растворов ПАВ Е-30 (полимер), оказывает сополимер винилимидазола с натриевой солью метакриловой кислоты. При его использовании устойчивость пены увеличивается в 2,5 раза, а время ее полного разрушения — в 3,5 раза.

Установлено, что для бинарных композиций ПО-6УМ (полимер) введение в пенообразующий состав сополимера АА-АК в концентрации 0,01–0,5% приводит к повышению устойчивости пены до 14 раз, а время ее полного разрушения возрастает до 1,5 раз. Добавление в пенообразователь полиакриламида высокой молярной массы $M = 10^7$ в концентрации 0,01–0,5% повышает устойчивость пены в 18 раз, а время ее полного разрушения — в 2 раза. Поэтому добавление в пенообразователь полиакриламида наиболее эффективно для повышения устойчивости противопожарной пены и увеличения скорости тушения пожара нефтепродуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шароварников А.Ф. Противопожарные пены. Состав, свойства, применение. — М.: Знак, 2000. — 464 с.
2. Шантала М.В., Скушников А.И., Шаглаева Н.С. Влияние полимеров акриламида на свойства огнетушащих водопенных составов // Вестник ВСИ МВД РФ. — 2009. — № 1. — С. 37–42.
3. Казаков М.В. Применение поверхностно активных веществ для тушения пожаров. — М.: Стройиздат, 1977. — С. 47–77.
4. Экологические аспекты испытания водорастворимых полимеров акриламида в пожаротушении // Сборник трудов научно-практической конференции «Молодёжь XXI века». — Благовещенск, 2006. — С. 129–130.
5. Любимов В. Н., Скушников А. И. Влияние полимеров акриламида на свойства противопожарных пен // Технологии техносферной безопасности. <http://ipb.mos.ru/ttb>. — 2014. — Вып. № 1 (53). — С. 1–6.

Improving Stability of Fire-Fighting Foams by Water-Soluble Polymers

V.N. Lyubimov, Ph.D. Candidate, Department of Safety and Ecology, Irkutsk State University of Railway Transport
A.I. Skushnikova, Doctor of Chemistry, Assistant Professor, Department of Safety and Ecology, Irkutsk State University of Railway Transport

The article studies the effect of polymeric stabilizing additives on stability, expansion ratio, and complete destruction period of foams derived from aqueous solutions of surfactants. Use of additives such as polyvinyltriazole, polyethylene oxide, and polymethacrylic acid is proven to correlate foam stability and period of its complete degradation to the kind of the polymer and its molar mass. Moreover, usage of acrylamide polymers as additives to biologically soft industrial foam formers improves stability of fire-fighting foams. It was established that polyacrylamide of $M=10^7$ molecular weight has the highest stabilizing effect on fire-fighting foams. Foam agents with polyacrylamide additives provide for 5 times decrease of extinguishment period of flammable liquids compared to extinguishment period without polyacrylamide additives.

Keywords: foam agent, surface acting agents (surfactants), polymeric additives, foam stability, foam expansion ratio, foam destruction, polyvinyltriazole, N-vinylimidazole, the sodium salt of methacrylic acid, polyacrylamide.