

А.И. Скушникова, М.В. Шаптала, Н.С. Шаглаева
ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА
НА СВОЙСТВА ОГNETУШАЩИХ ВОДОПЕННЫХ СОСТАВОВ

В настоящее время в России тушение пожаров в химической, газовой и нефтехимической промышленности является одной из основных проблем. Пенное пожаротушение является наиболее эффективным способом тушения пожаров нефти, нефтепродуктов и других горючих жидкостей. Разработка эффективных водопенных огнетушащих составов является приоритетным направлением в пожаротушении.

Огнетушащая эффективность пены определяется комплексом физико-химических показателей. В зависимости от назначения важнейшими свойствами пены могут быть такие, как изолирующая способность, термическая устойчивость, вязкость, предельное сдвиговое напряжение, кратность, самопроизвольное растекание и т.д. Обеспечение этих свойств осуществляется путём разработки состава пенообразующего раствора (пенообразователя) и способа получения пены¹. С практической точки зрения особый интерес представляет рецептура растворов, позволяющая придать пене необходимые свойства – высокую устойчивость, огнестойкость, огнетушащую способность. Кроме низкомолекулярных спиртов, кислот, аминов, амидов, образующих с пенообразователем водородные связи и приводящих к стабилизации пен, могут быть использованы высокомолекулярные соединения (полимеры).

Гидрофильные полимеры повышают устойчивость пены за счет загущения водных растворов. В составах пенообразователей используют широкую номенклатуру таких соединений – полисахариды и эфиры целлюлозы, полиакрилаты и полиакриламиды², полиэтиленгликоли, их азотсодержащие производные и др. Полимерные комплексы, образующиеся в результате взаимодействия компонентов состава, способствуют стабилизации пленок пены. В случае совместного применения низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ важным фактором является их концентрационное сочетание и возможность молекулярного взаимодействия. При выборе рецептуры многокомпонентных пенообразующих составов перспективно использование полимеров акриламида и его сополимеров. Они повышают пленкообразующую способность водопенных огнетушащих составов, усиливают их поверхностно-активные свойства, стабилизируют пену и повышают ее устойчивость.

Сведения, полученные в ходе проведенных исследований, свидетельствуют о перспективности внедрения и применения полимеров и сополимеров акриламида и в области пожаротушения ввиду экологической безопасности данных соединений. Полимеры и сополимеры акриламида применяются в качестве эффективных флокулянтов в химической, нефтяной, горнорудной промышленности, на целлюлозно-бумажных предприятиях, в медицине и парфюмерии, в производстве лаков, красок, клеев. При экспериментальных исследованиях сопоставлены фактическая концентрация веществ в воде с предельно допустимой. Концентрация полимеров и сополимеров акриламида в водных растворах, применяемых для тушения пожаров, составляет 1 мг/дм³, что на 50 % ниже предельно допустимой концентрации данного вещества в воде (ПДК_в – 2 мг/дм³ – санитарно-токсикологический лимитирующий показатель вредности)³.

В ходе медицинских лабораторных исследований установлено, что полиакриламид не имеет способности к биоаккумуляции, так как полностью растворим в воде. К тому же, будучи флокулянтом, он адсорбируется на взвешенных веществах и таким образом удаляется из водной фазы. Чувствительность полиакриламида к ультрафиолетовым лучам хорошо известна и описана в научной литературе. Фотолитиз ведет к разрушению полимерной цепи с образованием более мелких молекул (олигомеров), которые становятся доступны для бактериального усвоения⁴. Последние исследования, финансируемые SNF-Floerger, продемонстрировали, что акриламид и акрилат натрия легко разлагаются в аэробных условиях на 90 % за 28 дней. Даже при высоких применяемых дозировках, таких как 50 мг/л, остаточный мономер, попадаемый в окружающую среду, никогда не достигнет концентраций, приводящих к риску для водной жизнедеятельности. Поэтому разработка огнетушащих составов с использованием данных полимеров перспективна и актуальна⁵.

Изучены свойства пенообразующих составов на основе ПАВ, растворов полиакриламида, сополимера акриламида с акриловой кислотой и с литиевой солью

акриловой кислоты. Экспериментальными исследованиями определено влияние концентрации добавок полимеров акриламида на качество и свойства вспененных растворов (кратность, устойчивость пены, время ее полного разрушения, устойчивость пены на поверхности горючей жидкости). Проведенные опыты показали, что природа эмульгатора (Е-30, волгонат) практически не влияет на кратность и устойчивость образующихся пен. Поэтому влияние добавок полимеров акриламида исследовали, используя эмульгатор Е-30, как более чистый. Суммарная концентрация ПАВ Е-30 и полимера в пенообразующем растворе составила 1 %, поскольку в используемых промышленных пенообразующих составах концентрация ПАВ составляет примерно 1 %. Эта концентрация ПАВ широко используется при проведении лабораторных исследований.

Исследование зависимости кратности, устойчивости пены, времени ее полного разрушения от количества сополимера акриламида с акриловой кислотой (АА-АК) в пенообразующем растворе показало, что введение сополимера даже в очень небольших концентрациях (0,01-0,05 %) приводит к увеличению устойчивости пены в 1,7 раза (см. рис. 1). Время полного разрушения пены возрастает в 6 раз.

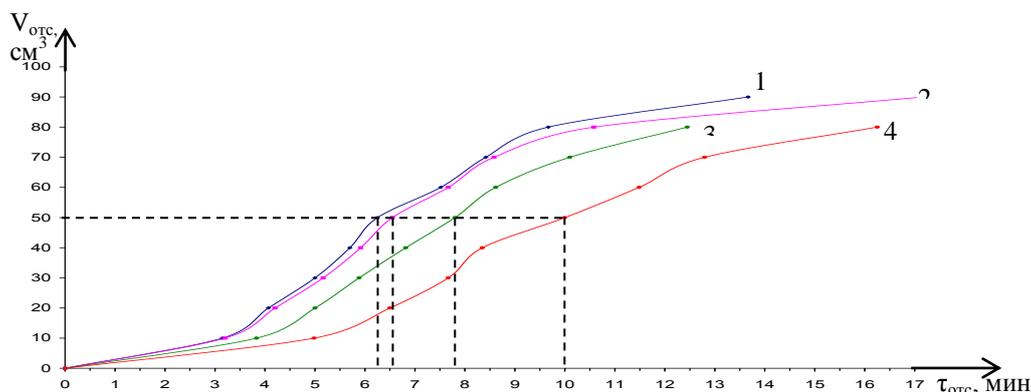


Рис. 1. Зависимость устойчивости пены, полученной на основе бинарной композиции Е-30-сополимер акриламида с акриловой кислотой (АА-АК), от концентрации добавок сополимера АА-АК: 1–1 % раствор ПАВ Е-30; 2–1 % раствор ПАВ Е-30 + 0,01 г сополимера АА-АК; 3–1 % раствор ПАВ Е-30 + 0,03 г сополимера АА-АК;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

Введение в пенообразующий состав добавок полиакриламида в концентрации 0,01-0,05 % не приводит к существенному изменению устойчивости и кратности пены по сравнению с добавками сополимера АА-АК. Однако время полного разрушения пены возрастает и увеличивается по сравнению с пеной, полученной из Е-30, в 8,6 раз.

Можно предположить, что введение добавок полиакриламида (ПАА) и сополимера АА-АК в состав пенообразующего раствора даже в таких небольших концентрациях оказывает не только загущающее действие, повышающее вязкость раствора и уменьшающее скорость обезвоживания пены. Возможно, вследствие взаимодействия функциональных групп ПАВ и полимера образуются структуры, элементы которых переходят в межпленочное пространство, пленка укрепляется и уменьшается скорость ее обезвоживания, устойчивость пены увеличивается⁶.

Наряду с чистым ПАВ для получения сравнительных данных о влиянии добавок полимеров акриламида на свойства огнетушащих водопенных составов были проведены исследования растворов промышленных пенообразователей (ПО) с добавками полимеров акриламида. Изучены основные характеристики пенообразующих составов, полученных на основе бинарных композиций пенообразователя и полимеров акриламида при разных соотношениях ПО–полимер. Для исследования использовали пенообразователи: ПО-6-ЦБТ-Н, ПО «Петрофильм», ВОС ВСИ МВД РФ (новый пенообразователь, разработанный в ВСИ МВД РФ)⁷. В результате проведенных исследований было изучено влияние природы пенообразователя, природы полимера и его концентрации на кратность, устойчивость, разрушение низкократных пен. Введение сополимера АА-АК в пенообразующий раствор, полученный из ПО «Петрофильм», оказывает существенное влияние на устойчивость пены только при концентрациях полимера, превышающих 0,03 % (см. рис. 2).

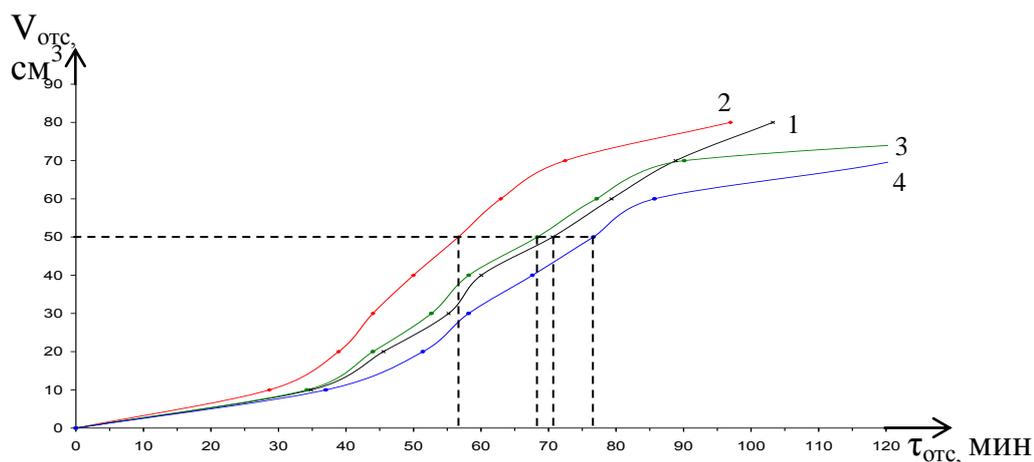


Рис. 2. Зависимость устойчивости пены, полученной на основе пенообразователя «Петрофильм», от концентрации добавок сополимера акриламида с акриловой кислотой (АА-АК): 1–6 % раствор «Петрофильм»; 2–6 % раствор «Петрофильм» + 0,01 г АА-АК; 3–6 % раствор «Петрофильм» + 0,03 г АА-АК; 4–6 % раствор «Петрофильм»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

Установлено, что добавка сополимера АА-АК в концентрации 0,01-0,05 % наибольшее влияние оказывает на устойчивость пены, полученной из ВОС ВСИ МВД РФ (срок хранения 12 лет). Необходимо сделать особый акцент на то, что введение небольших количеств данного сополимера (0,01-0,05 г) увеличивает кратность с 5 до 7, устойчивость пены – в 10 раз (см. рис. 3).

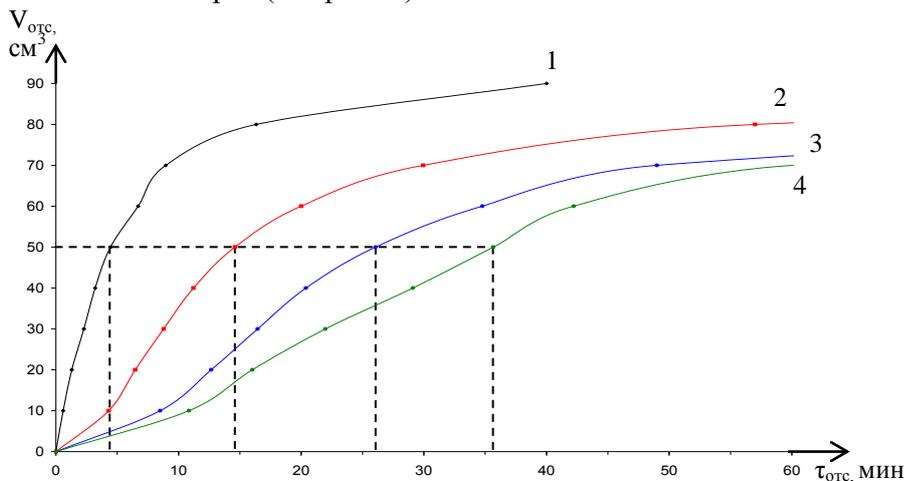


Рис. 3. Зависимость устойчивости пены, полученной на основе пенообразователя ВОС ВСИ МВД РФ, от концентрации добавок сополимера акриламида с акриловой кислотой (АА-АК): 1–6 % раствор ВОС; 2–6 % раствор ВОС + 0,01 г АА-АК; 3 – 6 % раствор ВОС + 0,03 г АА-АК; 4–6 % раствор ВОС + 0,05 г АА-АК

Время полного разрушения пены увеличивается в 18 раз. На основании полученных результатов можно сделать вывод о перспективности использования полимеров акриламида для регенерации (восстановления свойств) пенообразователей с превышенным сроком хранения и использования, имеющих на вооружении в пожарных частях.

При исследовании основных характеристик пенообразующего раствора, полученного из ПО-6-ЦБТ-Н, и добавок полимера акриламида различного состава, установлено, что введение сополимера АА-АК в концентрации 0,01-0,05 % увеличивает устойчивость пены в 1,8 раза (см. рис. 4). Введение в пенообразующий раствор 0,5 г ПАА (соотношение ПАВ: полимер \approx 2:1) увеличивает устойчивость пены в 6,3 раза. Время полного разрушения увеличивается в 8-10 раз. Введение в пенообразующий состав 0,5 г

сополимера акриламида с литиевой солью акриловой кислоты увеличивает устойчивость пены примерно в 11 раз (см. рис. 5). Полученная пена мелкодисперсная, вязкая, при разрушении не оседает, а становится более рыхлой.

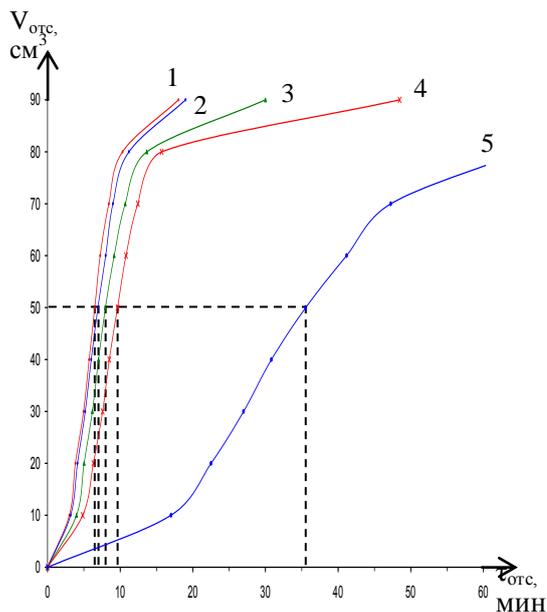


Рис. 4. Зависимость устойчивости пены, полученной на основе пенообразователя ПО-6-ЦБТ-Н, от концентрации добавок сополимера акриламида с акриловой кислотой (АА-АК) полимера акриламида (ПАА):

1–6 % раствор ПО-6-ЦБТ-Н;
 2–6 % раствор ПО-6-ЦБТ-Н + 0,01 г АА-АК; 3–6 % раствор ПО-6-ЦБТ-Н + 0,03 г АА-АК; 4–6 % раствор ПО-6-ЦБТ-Н + 0,05 г АА-АК; 5–6 % раствор ПО-6-ЦБТ-Н + 0,5 г ПАА

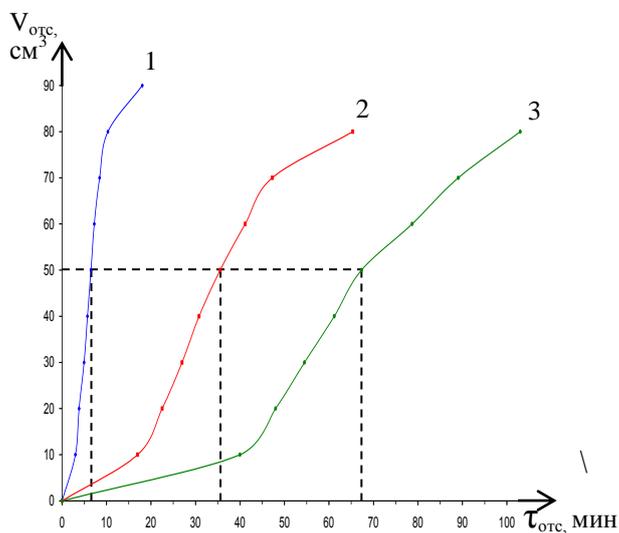


Рис. 5. Зависимость устойчивости пены, полученной на основе пенообразователя ПО-6-ЦБТ-Н, от природы полимерных добавок: 1–6 % раствор ПО-6-ЦБТ-Н; 2–6 % раствор ПО-6-ЦБТ-Н + 0,5 г полиакриламида; 3–6 % раствор ПО-6-ЦБТ-Н + 0,5 г сополимера акриламида с акриловой кислотой и с литиевой солью акриловой кислоты

Таблица

Стабилизация пен водорастворимыми полимерами акриламида

Вид пенообразовате	Концентрация пенообразо-	Концентра-ция	Кратность пены,	Устойчи-вость пены,	Время разрушения
--------------------	--------------------------	---------------	-----------------	---------------------	------------------

ля	вателя, % об.	сополимера , % мас. АА-АК	К	τ_{50} , мин	пены, час
Е-30	1,0	0	7	6,25	0,38
	1,0	0,01	7,5	6,55	1,41
	1,0	0,03	7,5	8,17	2,17
	1,0	0,05	6,5	10,0	2,66
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
	6,0	0,5*	7	35,55	24,0
	6,0	0,5**	6,8	67,32	24,0
ВОС ВСИ МВД РФ	6,0	0	5	4,45	1,61
	6,0	0,01	6	14,6	4,33
	6,0	0,03	7	26,06	8,08
	6,0	0,05	7	35,66	24,0
ПО «Петрофильм»	6,0	0	6,8	70,6	>24,0
	6,0	0,01	6,8	56,65	>24,0
	6,0	0,03	6,5	68,36	>24,0
	6,0	0,05	6,5	76,65	>24,0

*полиакриламид

**сополимер АА + литиевая соль АК

Из данных таблицы следует, что наиболее перспективной стабилизирующей добавкой к пенообразующему составу является сополимер акриламида с литиевой солью акриловой кислоты.

Проведены поисковые исследования по определению устойчивости пены, полученной на основе изучаемых пенообразующих составов, на поверхности этилового спирта, бензина АИ-92. Пена, полученная из пенообразующего раствора, содержащего 0,5 г ПАА, разрушается на поверхности 70 % этилового спирта за 70 секунд.

Введение добавок ПАА в пенообразующий раствор заметно увеличивает устойчивость пены на поверхности полярной жидкости. Добавление ПАА (0,05 %) в пенообразующий раствор на основе ПО «Петрофильм» увеличивает устойчивость пены на поверхности этилового спирта в 2,74 раза. На поверхности бензина АИ-92 пена, полученная на основе данного пенообразующего раствора, сохраняется в течение 4-х часов.

Таким образом, для бинарных композиций ПАВ-сополимер АА-АК и ПАВ-полиакриламид установлено, что введение данных полимеров акриламида в пенообразующий состав даже в очень небольших количествах (0,01-0,05 %) приводит к увеличению устойчивости пены до 11 раз, время полного разрушения пены возрастает до 18 раз.

Показано, что использование полимеров акриламида в качестве добавки к используемым промышленным пенообразователям приводит к улучшению параметров водопенных огнетушащих составов (кратности, устойчивости пены, времени ее полного разрушения, устойчивости пены на поверхности горючей жидкости). Влияние добавки полимера зависит от природы пенообразователя, полимера и его концентрации.

ПРИМЕЧАНИЯ

¹ См.: Шароварников А. Ф. Противопожарные пены. Состав, свойства, применение. М.: Знак, 2000. С. 10-13; 35-40.

² А.С. 700148 (СССР) Пенообразующий состав для тушения пожаров // Открытия. Изобретения. 1979. № 44.

³ См.: Шаптала М.В., Скушников А.И. Экологические аспекты использования водорастворимых полимеров акриламида в пожаротушении // Молодежь XXI века: материалы VII регион. межвуз. науч.-практ. конф. Благовещенск, 2006. С. 129-130.

⁴ Применение полимерных поверхностно-активных веществ в агентах для очистки воды // Fine Chem. 2000-17. № 12. С. 700-703 (Китай); Деструкция гелей полиакриламида / Труфакина Л.М., Юдина Н.В. // Деструкция и стабилизация полимеров: тез. докладов 9-й конф., Москва, 16-20 апр. 2001. М., 2001. С. 203-204.

⁵ Влияние полиакриламида на свойства акрилового ила и биоразлагаемость загрязнителей // J. Chem. Technol and Biotechnol. 2001-76. № 6. С. 598-603. (Англия); Скрининг микроорганизмов-деструкторов акриловой кислоты и ее производных / Леонтьева С. В., Агафирова Г.Г. и др. // Химия и химическая технология: материалы науч.-практ. конф. Уфа, 2002. С. 98.

⁶ См.: Казаков М.В. Применение поверхностно-активных веществ для тушения пожаров. М.: Стройиздат, 1977. С. 47 – 77.

⁷ См.: Смагин В.В. Патент на изобретение № 2158155 // Бюл. 2000. № 30.