

УДК 614.84:504.75

**И. Ф. Дадашов**, к. т. н., нач. каф.

Академия МЧС Азербайджанской Республики

ул. им. Эльман Гасымова, 8, посёлок Говсан, Сураханский район, г. Баку, Азербайджанская Республика AZ 1089

**А. А. Киреев**, д. т. н., доц., проф. каф.

Национальный университет гражданской защиты Украины

ул. Чернышевская, 94, г. Харьков, Украина, 61023

**К. В. Жерноклёв**, к. х. н., доц., доц. каф.

Национальный университет гражданской защиты Украины

ул. Чернышевская, 94, г. Харьков, Украина, 61023

## ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СРЕДСТВ ТУШЕНИЯ ГОРЮЧИХ ЖИДКОСТЕЙ

Рассмотрены основные характеристики существующих средств тушения горючих жидкостей. Показано, что основным средством тушения горючих жидкостей являются пены. Существенным недостатком огнетушащих пен является присутствие в их составе экологически опасных поверхностно-активных веществ-пенообразователей. Предложены пути снижения экологической опасности средств тушения горючих жидкостей. В качестве изолирующего слоя предложено использовать гелеобразные композиции, содержащие только неорганические вещества 3-го и 4-го классов опасности. В качестве лёгкого носителя, обеспечивающего плавучесть слоя геля, предложено использовать экологически безопасный материал – пеностекло. Экспериментально подтверждена возможность образования на поверхности углеводородной жидкости бинарного слоя пеностекло – гель с высокими изолирующими свойствами.

**Ключевые слова:** тушение горючих жидкостей, пенообразователи, огнетушащие пены, экологическая опасность, биологически жесткие вещества, класс опасности, гелеобразующие составы, пеностекло.

**Постановка проблемы.** Тушение горючих жидкостей является одной из сложнейших проблем пожаротушения. Особенно большие трудности вызывает тушение нефти и нефтепродуктов в резервуарных парках. Обычно такие пожары характеризуются повышенной длительностью, необходимостью привлечения большого количества сил и средств пожаротушения, большим материальным ущербом и нередко – человеческими жертвами [1–2]. Существующие средства тушения горючих жидкостей часто не обеспечивают положительный результат даже при полном выполнении нормативных требований [3–4].

Для тушения нефти и нефтепродуктов применяют распыленную и тонкораспыленную воду, порошковые средства, хладоны, газообразную, жидкую и твёрдую углекислоту. В случае воды доминирующим механизмом прекращения горения является охлаждение. Для порошковых средств и хладонов основной вклад в тушение жидкостей вносит эффект ингибирования. Углекислота в основном реализует охлаждающе-разбавляющий механизм прекращения горения. Рассмотренные выше средства пожаротушения обеспечивают положительный результат в случае небольших по размерам резервуаров с горючими жидкостями. При этом имеется возможность создать аэрозольное облако воды или порошка над всей поверхностью горящей жидкости в случае тушения водой и огнетушащим порошком. В случае применения углекислого газа и хладонов можно создать огнетушащую концентрацию соответствующих газов над всем зеркалом горящей жидкости. Если над частью поверхности горящей жидкости не создаётся огнетушащая концентрация аэрозолей или огнетушащего газа, то над этим участком горение

продолжается. После уменьшения концентрации огнетушащих веществ ниже огнетушащей над поверхностями жидкости, где горение первоначально прекратилось, горение возобновляется снова. Для обеспечения одновременного достижения огнетушащей концентрации над всем зеркалом горящей жидкости необходимо подавать огнетушащее вещество с высокой интенсивностью в течение некоторого времени. Это условие трудно обеспечить для резервуаров большого размера.

Наибольшее распространение для тушения горючих жидкостей получили воздушно-механические пены [4]. Они обеспечивают достаточно длительную изоляцию поверхности горящей жидкости от газовой фазы, в которой происходит сам процесс горения. Однако огнетушащие пены имеют ряд недостатков:

- малая устойчивость пен при действии интенсивных тепловых потоков от пламени горящей жидкости и от контакта пены с рядом горючих жидкостей, особенно полярных;

- пены трудно подать на большие расстояния;

- в состав пен входят экологически опасные вещества – пенообразователи.

В состав пенообразователей входят поверхностно-активные вещества (ПАВ). Токсичности и экологической опасности ПАВ посвящено большое количество исследований [5–10]. ПАВ оказывают сложное воздействие на организм человека. В частности отмечается:

- при попадании в организм человека ПАВ скапливаются на клеточных мембранах, покрывая их поверхность тонким слоем, и при определенной концентрации способны вызвать нарушения важнейших биохимических процессов, проте-

кающих в них, нарушить функцию и саму целостность клетки;

– стимулируют резорбцию веществ в желудочно-кишечном тракте;

– повышают содержание холестерина в крови;

– изменяют экскреторную функцию печени;

– изменяют водный и электролитный балансы организма;

– нарушают биоэнергетику и окислительно-восстановительные процессы в организме;

– создают реальные предпосылки для усиления токсического действия смеси веществ даже в тех случаях, когда эти вещества поступают в организм в недействующих дозах;

– ряд пенообразователей являются «биологически жесткими» веществами (малая скорость биоразложения под действием микроорганизмов).

В качестве огнетушащих веществ допускается использование веществ 3–4-х классов опасности. А к органическим соединениям добавляется еще и требование по их биоразлагаемости – они должны быть «биологически мягкими» [1]. Для большинства ПАВ, используемых в качестве компонентов пенообразователей, декларируется соответствие этим требованиям.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Последние исследования в области токсичности и биоразлагаемости компонентов пенообразователей позволили усомниться в их соответствии экологическим требованиям [11–12]. Так, в работе [11] экспериментально установлено, что фторсинтетические пенообразователи в 150 раз токсичнее «биологически жесткого» пеннообразователя ПО-6К и в 2500 раз стабильнее к биодegradации в окружающей среде. Подтверждением экологической опасности таких пеннообразователей стало решение агентства по охране окружающей среды США объявить программу добровольного прекращения использования таких веществ. После этого фирма «3М», выпускающая пленкообразующие пенообразователи, отказалась от их выпуска.

Последние экспериментальные исследования традиционных синтетических пенообразователей показали, что ранее задекларированные характеристики их токсичности сильно занижены. В работе [12] утверждается, что традиционные анионные пенообразователи обладают ещё большей токсичностью по сравнению с фторсодержащими пенообразователями. С учётом известного факта низкой эффективности традиционных пеннообразователей при тушении горючих жидкостей в резервуарах [1–4] можно заключить, что существующие пенообразователи в значительной степени не удовлетворяют выдвигаемым к ним требованиям по эффективности и экологическим показателям.

Наиболее экологически безопасными огнетушащими средствами, которые можно использовать для тушения горючих жидкостей, являются тонкораспыленная вода и жидкий углекислый газ.

Однако использование их для тушения горючих жидкостей эффективно только для высококипящих жидкостей. Кроме того, целесообразность использования жидкого углекислого газа ограничивается экономическими факторами, так как требует постоянного охлаждения изотермического модуля до температуры минус 20 °С [13].

Одним из путей повышения экологических параметров огнетушащих средств, которые можно использовать при тушении горючих жидкостей, является создание экологически безопасных пенообразователей. В качестве компонентов таких пенообразователей можно использовать природные ПАВ (протеиновые, растительного и животного происхождения). С таких пенообразователей в начале прошлого века и начиналось пенное пожаротушение. В качестве пенообразователей использовались экстракты лакрицы и мыльного корня, продукты переработки крови животных, гидролизаты биомассы. В ряде европейских стран протеиновые пенообразователи, благодаря их высоким экологическим показателям, используются и в настоящее время. Появились сообщения о появлении ряда новых пенообразователей с высокими экологическими характеристиками на основе экстракта хмеля [14]. Однако по своим огнетушащим и экономическим параметрам они существенно уступают применяемым в настоящее время синтетическим пенообразователям. Отсюда можно заключить, что в настоящее время для воздушно-пенных средств пожаротушения возникло противоречие между экологическими и огнетушащими характеристиками.

**Постановка задачи и ее решение.** Целью работы является выбор пути повышения экологических характеристик средств тушения горючих жидкостей с одновременным обеспечением их высоких огнетушащих характеристик.

Для достижения поставленной цели необходимо решить такие задачи:

– произвести выбор принципиальной схемы огнетушащей системы для борьбы с пожарами с участием горючих жидкостей;

– обосновать выбор доминирующих механизмов прекращения горения, обеспечивающих быстрое и долговременное создание условий прекращения горения;

– осуществить выбор экологически безопасных компонентов огнетушащей системы.

При тушении горючих жидкостей нужно обеспечить не только прекращение горения, но и создать условия, обеспечивающие длительное недопущение повторного воспламенения. В отличие от тушения большинства твердых горючих материалов, создать такие условия только охлаждением поверхности жидкости до температуры окружающей среды практически невозможно, так как температуры воспламенения легкокипящих жидкостей часто оказываются ниже температуры окружающей среды. Например, температура воспламенения бензина составляет от минус 10 °С до минус 44 °С [15]. Поэтому такие жидкости легко повторно воспламеняются даже от мало

энергетичных источников, например от нагретой стенки потушенного резервуара.

Поэтому наиболее рациональным способом создания условий длительного отсутствия воспламенения паров горючей жидкости является изоляция её поверхности. Высокие изолирующие свойства обеспечивают гелеобразные слои, которые образуются при использовании гелеобразующих огнетушащих систем (ГОС). ГОС были ранее предложены для тушения твердых горючих материалов [16]. ГОС представляют собой бинарную систему, состоящую из двух отдельно хранимых и отдельно одновременно подаваемых составов. Оба состава являются водными растворами, что облегчает хранение и подачу их в зону горения, а также одновременное высокое охлаждающее действие благодаря наличию в их составе воды – вещества с уникально высоким охлаждающим действием. Составы должны быть подобраны так, чтобы при их смешении на границе «горючее вещество – воздух» между компонентами происходило взаимодействие, приводящее к быстрому образованию нетекучего гелеобразного слоя.

Такие системы хорошо себя зарекомендовали при тушении твердых горючих материалов. Всего было предложено 35 гелеобразующих систем [17]. Наилучшие огнезащитные характеристики показали ГОС с гелеобразователем жидким стеклом ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ). В качестве катализаторов гелеобразования в таких системах были предложены некоторые соли.

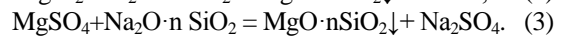
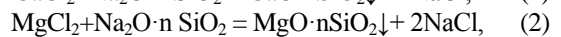
В таблице 1 приведены основные продукты реакции между гелеобразователем и катализатором гелеобразования и минимальные концентрации компонентов некоторых ГОС, которые обеспечивают быстрое гелеобразование и в наибольшей степени отвечают сформулированным требованиям.

Во всех случаях в качестве гелеобразователя используются водные растворы жидкого стекла, которое относится к 3-му классу опасности. Жидкое стекло выпускается промышленностью в больших количествах. Оно используется в качестве вяжущего, ингибитора коррозии сплавов железа, как основной компонент силикатного клея, сырья для получения

других силикатов и силикагеля.

Ранее были изучены прочностные свойства гелеобразных слоёв, полученных с использованием различных катализаторов гелеобразования [17]. По этой характеристике наилучшие результаты показали ГОС № 1–3. В них в качестве катализаторов гелеобразования используются водные растворы солей кальция и магния  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  с концентрациями (3–4) масс.%. Характер среды этих катализаторов гелеобразования слабокислый ( $\text{pH} \approx 5$ ), а сами соли относятся к 3-му и 4-му классам опасности.

Для оценки экологической безопасности огнетушащей системы важными являются характеристики продуктов взаимодействия компонентов ГОС. Ниже приведены соответствующие уравнения химических реакций:



Как видно из уравнений 1–3, продуктами реакций являются нерастворимые полисиликаты кальция и магния, сульфат магния и хлорид натрия. Эти вещества относятся к 3-му и 4-му классам опасности, а их суммарное содержание в гидрогеле может не превышать 4 мас. %. Таким образом, в предложенной огнетушащей системе используются только вещества 3-го и 4-го классов опасности с концентрациями до 4 мас. %.

Здесь также необходимо отметить, что все компоненты ГОС являются веществами нерастворимыми в углеводородных горючих жидкостях. Этот факт важен для переработчиков нефти и нефтепродуктов, так как компоненты предложенной огнетушащей системы не загрязняют соответствующие жидкости, что облегчает их дальнейшую переработку и использование. Однако непосредственно использовать ГОС для тушения горючих жидкостей невозможно, так как гель тонет в большинстве горючих жидкостей.

Таблица 1 – Значения минимальных концентраций компонентов гелеобразующей системы – полисиликата натрия ( $\omega_1$ ) и катализаторов гелеобразования ( $\omega_2$ ), вызывающих быстрое гелеобразование и состав основного продукта их взаимодействия

| №   | Катализатор гелеобразования                                     | Основной продукт реакции                      | $\omega_1$ , % | $\omega_2$ , % |
|-----|---|---|----------------|----------------|
| 1.  | $\text{CaCl}_2$   | $\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2$              | 3              | 3              |
| 2.  | $\text{MgCl}_2$   | $\text{MgO} \cdot n\text{SiO}_2$              | 5              | 4              |
| 3.  | $\text{MgSO}_4$   | $\text{MgO} \cdot n\text{SiO}_2$              | 5              | 4              |
| 4.  | $\text{FeSO}_4$   | $\text{FeO} \cdot n\text{SiO}_2$              | 5              | 4              |
| 5.  | $\text{K}_2\text{CO}_3$   | $\text{H}_2\text{SiO}_3$                      | 25             | 40             |
| 6.  | $\text{AlCl}_3$   | $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3n\text{SiO}_2$ | 3,5            | 3              |
| 7.  | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$                                    | $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3n\text{SiO}_2$ | 4              | 3              |
| 8.  | $\text{NH}_4\text{Cl}$  | $\text{H}_2\text{SiO}_3$                      | 8              | 8              |
| 9.  | $\text{NH}_4\text{Br}$  | $\text{H}_2\text{SiO}_3$                      | 8              | 10             |
| 10. | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$                                    | $\text{H}_2\text{SiO}_3$                      | 8              | 12             |
| 11. | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | $\text{H}_2\text{SiO}_3$                      | 12             | 6+6            |
| 12. | $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$                              | $\text{H}_2\text{SiO}_3$                      | 12             | 13             |
| 13. | $\text{AlBr}_3$   | $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3n\text{SiO}_2$ | 3              | 4              |

Для решения проблемы положительной плавучести гелеобразных слоёв необходимо либо уменьшить плотность гелеобразующего слоя, либо подобрать легкий носитель для слоя геля, на котором он будет формироваться.

Попытки получить газонаполненный гель путем совмещения газообразующих реакций и процесса гелеобразования не дали положительных результатов [18]. Несколько лучшие результаты дало нанесение слоя геля на поверхность пены. Однако и в этом случае максимальное время плавучести геля не превышало 15 минут.

Положительные результаты дали опыты по формированию слоя геля на поверхности сплошного слоя пористых гранулированных неорганических материалов, таких как вспученные перлит и вермикулит, пеностекло и керамзит [19]. Причём в случае применения некоторых видов пеностекла и керамзита образовавшийся бинарный слой оставался стабильным на поверхности бензина более 10 суток. На основании анализа комплекса свойств, включающих и экологические параметры, в качестве легкого носителя было выбрано

гранулированное пеностекло. Пеностекло – это негорючий, нелетучий, экологически безопасный материал, который разрешен к использованию как утеплитель в жилищном строительстве.

**Выводы.** Для тушения горючих жидкостей предложено использовать гелеобразующие огнетушащие системы, которые в качестве компонентов содержат экологически безопасные неорганические вещества. В предложенной системе реализуется в качестве доминирующего механизма прекращения горения изоляция, а в качестве сопутствующего – охлаждение.

В качестве катализаторов гелеобразования ГОС предложено использовать хлориды кальция и магния, а также сульфат магния.

В качестве лёгкого носителя, обеспечивающего плавучесть огнетушащего слоя геля на поверхности горючей жидкости, предложено использовать экологически безопасный материал – пеностекло. Экспериментально подтверждена возможность образования на поверхности углеводородной жидкости бинарного слоя «пеностекло – гель с высокими изолирующими свойствами».

### Литература

1. Вогнегасні речовини : посібник / [Антонов А. В., Боровиков В. О., Орел В. П. та ін.]. – К. : Пожінформтехніка, 2004. – 176 с.
2. Шараварников А. С. Тушение пожаров нефти и нефтепродуктов. / А. Ф. Шараварников, В. П. Молчанов, С. С. Воевода, С. А. Шараварников. – М. : Калан, 2002. – 448 с.
3. Боровиков В. Гасіння пожеж у резервуарах для зберігання нафти та нафтопродуктів / В. Боровиков // Пожежна та техногенна безпека. – 2015. – № 11 (26). – С. 28–29.
4. Ковалишин В. В. Пінне гасіння / В. В. Ковалишин, О. Е. Васильева, Н. М. Козяр. – Львів : СПОЛОМ, 2007. – С. 137–138.
5. Ivanković T. Surfactants in the environment / T. Ivanković, J. Hrenović // Arh. Hig. Rad. Toksikol. – 2010. – Vol. 61. – № 1. – P. 95–110.
6. Olkowska E. Analytics of surfactants in the environment: problems and challenges / E. Olkowska, Ž. Polkowska, J. Namieśnik // Chem. Rev. – 2011. – Vol. 111. – № 9. – P. 5667–5700.
7. Scott M. J. The biodegradation of surfactants in the environment / M. J. Scott, M. N. Jones // Biochim. Biophys. Acta. – 2000. – Vol. 1508. – № 1–2. – P. 235–251.
8. Ying G. G. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment / G. G. Ying // Environ. Int. – 2006. – Vol. 32. – № 3. – P. 417–431.
9. Щербань Н. Г. Биохимические механизмы нарушений в организме теплокровных под воздействием химических соединений / Н. Г. Щербань // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. Х.: Технологический центр. – 2012. – № 5/6 (59). – С. 29–33.
10. Щербань Н.Г. Биохимические аспекты экологической патологии, связанной с химическим загрязнением поверхностных источников водоснабжения / Щербань Н. Г., Жуков В. И., Мясоедов В. В. ; под общ. ред. Н. Г.Щербаня. – Х. : 2011. – 175 с.
11. Бочаров В. В. Использование перфторированных ПАВ в пенообразователях – «второе пришествие». Галогенорганика с наихудшим сценарием развития для обитателей земли / В. В. Бочаров, М. В. Раевская // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. – Т. 22. – № 10. – С. 75–82.
12. Безродный И. Ф. Экология пожаротушения – пока это только слова / И. Ф. Безродный // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. – Т. 22. – № 6. – С. 85–90.
13. Грошев А. Д. Преимущество установок пожаротушения диоксидом углерода при ликвидации горения в резервуарах с нефтепродуктами / А. Д. Грошев, И. И. Переславцева // Пожаровзрывобезопасность. – 2016. – Т. 25. – № 2. – С. 69–75.
14. Пат 2452544 Российская Федерация, МПК А62Д 1/02 (2006/01). Пенообразующий состав термостойкой пены на основе хмеля / Тайсумов Х. А.; заявитель и патентообладатель. – № 2011105291/05 ; заявл. 15.02.11., опубл. 10.06.12, Бюл. № 23.
15. Баратов А. Н. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов и средства их тушения, кн. 1 / А. Н. Баратов, А. Я. Корольченко, Г. Н. Кравчук. – М. : Химия, 1990. – 496 с.
16. Пат. 2264242 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> А 62 С 5 / 033. Способ тушения пожара и состав для его осуществления / Борисов П. Ф., Росоха В. Е., Абрамов Ю. А., Киреев А. А., Бабенко А. В. ; заявитель и

патентообладатель Академия пожарной безопасности Украины. – №2003237256 / 12 ; заявл. 23.12.2003 ; опубл. 20.11.10.2005, Бюл. № 32.

17. Абрамов Ю. А. Гелеобразующие огнетушащие и огнезащитные средства повышенной эффективности применительно к пожарам класса А / Ю. А. Абрамов, А. А. Киреев. – Х. : НУГЗУ, 2015. – 254 с.

18. Киреев А. А. Исследование пенообразования в пенообразующих системах [Электронный ресурс] / А. А. Киреев, А. Н. Коленов // Проблемы пожарной безопасности. – 2009. – Вып. 25. – С.59–64. – Режим доступа : <http://nuczu.edu.ua/files/ppb/ppb29.pdf>.

19. Дадашов И. Ф. Выбор лёгкого силикатного носителя для гелевого огнетушащего слоя при пожаротушении / И. Ф. Дадашов, Л. А. Михеенко, А. А. Киреев // Керамика: наука и жизнь. – 2016. – № 2 (31). – С.44–51.

*Статья поступила в редакцию 10.03.2017*

**І. Ф. Дадашов, О. О. Кіреєв, К. В. Жерноклєв**

### **ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗАСОБІВ ГАСІННЯ ГОРЮЧИХ РІДИН**

Розглянуто основні характеристики існуючих засобів гасіння горючих рідин. Показано, що основним засобом гасіння горючих рідин є піни. Істотним недоліком вогнегасних пін є наявність в їх складі екологічно небезпечних поверхнево-активних речовин-піноутворювачів. Запропоновано шляхи зниження екологічної небезпеки засобів гасіння горючих рідин. Як ізолюючий шар запропоновано використовувати гелеподібні композиції, що містять тільки неорганічні речовини 3-го та 4-го класів небезпеки. Як легкий носій, що забезпечує плавучість шару гелю, запропоновано використовувати екологічно безпечний матеріал – піноскло. Експериментально підтверджено можливість утворення на поверхні вуглеводневої рідини бінарного шару піноскло – гель з високими ізолюючими властивостями.

**Ключові слова:** гасіння горючих рідин, піноутворювачі, вогнегасні піни, екологічна небезпека, біологічно жорсткі речовини, клас небезпеки, гелеутворюючі складки, піноскло.

**I. Dadashov, A. Kireev, K. Zhernoklov**

### **WAYS TO IMPROVE THE ENVIRONMENTAL CHARACTERISTICS OF EXTINGUISHING MEDIUM FOR FIRE FIGHTING OF COMBUSTIBLE LIQUIDS**

The main extinguishing medium characteristics of suppression of combustible liquids were considered. It is shown that the foam is the primary means of extinguishing of combustible liquids. A significant drawback of fire extinguishing foams is the presence in their composition environmentally hazardous surfactants. Ways of reducing the environmental hazard means extinguish combustible liquid were propose. The insulating layer is proposed to use gel formulations containing only inorganic substances 3 and 4 hazard classes. As a light carrier, providing buoyancy of the gel layer is proposed to use environmentally friendly material - foam glass. Experimentally confirmed the possibility of forming on the surface of the hydrocarbon liquid binary layer foam glass - gel with high insulating properties.

**Keywords:** extinguishing of combustible liquids, foaming agents, extinguishing foam, the ecological danger, biologically hard substances, hazard class, gelling composition, foam glass.