

УДК 614.844.5

georgy400@yandex.ru

**ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОЗАМЕРЗАЮЩИХ РАСТВОРОВ  
ДЛЯ ПЕННОГО ПОЖАРОТУШЕНИЯ****RESEARCH OF LOW-FREEZING SOLUTIONS  
FOR FOAM FIRE FIGHTING**

*Пахомов Г. Б., кандидат химических наук,  
Дульцев С. Н., Тужиков Е. Н., кандидат технических наук, доцент,  
Уральский институт Государственной  
противопожарной службы МЧС России, Екатеринбург*

*Pakhomov G. B., Dultsev S. N., Tuzhikov E. N.,  
The Ural Institute of State Firefighting Service of Ministry  
of Russian Federation for Civil Defense, Yekaterinburg*

Приготовлены пенообразующие растворы на основе солевых антифризов и исследованы их свойства в условиях ускоренного старения. Результаты настоящих исследований могут быть использованы для приготовления и совершенствования рецептов низкозамерзающих растворов для пенного пожаротушения.

*Ключевые слова:* антифриз, пенообразование, этиленгликоль, хлорид кальция, хлорид магния, ацетат калия.

Foaming solutions based on salt antifreezes were prepared and their properties were studied in conditions of accelerated aging. The results of these studies can be used for the preparation and improvement of recipes for low-freezing solutions for foam firefighting.

*Keywords:* antifreeze, foaming, ethylene glycol, calcium chloride, magnesium chloride, potassium acetate.

**Введение**

Актуальность работы определяется необходимостью создания высокоэффективных низкозамерзающих жидкостей для пенного пожаротушения на основе водных растворов. Анализ информационных источников показал, что систематических исследований по влиянию различных антифризов в условиях длительной выдержки на пенообразующие свойства рабочих растворов пожарных пенообразователей не проводилось.

Наиболее широко применяемые низкозамерзающие растворы на водной основе можно отнести к одной из трех групп: растворы спиртов; растворы неорганических солей; растворы органических солей.

Первая группа включает водные растворы двухатомных спиртов – гликолей (этиленгликоля и пропиленгликоля).

Этиленгликоль — стандартный антифриз, массово применяемый в том числе в двигателях внутреннего сгорания. В промышленности активно используются растворы пропиленгликоля, обладающего высокой температурой кипения (187 °С) и, соответственно, низкой горючестью.

Растворы гликолей по своим теплофизическим характеристикам близки к воде лишь при концентрациях менее 20 %. При более высоких концентрациях и низких рабочих температурах эти растворы имеют неудовлетворительные эксплуатационные свойства, обусловленные, в первую очередь, их высокой вязкостью и способностью гореть при температурах пожара.

Указанные спирты эффективно снижают температуру замерзания и имеют низкую коррозионную активность. Однако их горючесть исключает возможность ис-

пользования растворов с высоким содержанием указанных спиртов для целей пожаротушения.

Из растворов неорганических солей, прежде всего, необходимо отметить растворы хлоридов кальция и магния, которые обладают хорошими антифризными свойствами, нетоксичны, недороги, обеспечивают снижение температуры замерзания до  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  для хлорида кальция и  $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$  для хлорида магния. Кроме того, хлорид магния является активным антипиреном, а его растворы обладают хорошим огнезащитным и огнетушащим действием, что позволяет использовать его как основу для промышленного производства огнетушащего состава ОСБ-1 [1].

Несомненные достоинства этих хлоридов не компенсируют их недостатки, особенно проявляющиеся в высококонцентрированных растворах: высокая вязкость; активная коррозия металлов, особенно при повышенных температурах и в присутствии кислорода воздуха; а также угнетающее воздействие на пенообразующие свойства растворов пенообразователей, что особенно актуально в рамках данной работы.

Проводимые с начала 90-х годов исследования по изучению химических и теплофизических свойств растворов ацетатов и формиатов щелочных металлов стали основой для создания нового класса низкотемпературных растворов на основе солей органических кислот. Можно привести в качестве примеров: хладоносители Tufoxit, Antifrogen, Freezium; антигололедные агенты Нордикс, Nordway, Clearway®; пожаротушающий состав Ansulex. Кроме ацетатов используются формиаты и другие органические соли. Однако именно ацетат калия является наиболее применимыми из органических солей, в том числе из-за его сравнительной дешевизны, низкой коррозионной активности и экстремально низкой температуры замерзания раствора – до  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Однако стоимость ацетата калия значительно выше спиртовых и хлоридных антифризов, а при высоких концентрациях он угнетающе воздействует на пенообразую-

щие свойства рабочих растворов пенообразователей, что также актуально в рамках проводимой работы. Кроме того, ацетат калия и его концентрированные растворы обладают сильным запахом уксусной кислоты, что может также ограничивать сферу его применения.

В многокомпонентной системе – вода / несколько растворенных веществ жидкая фаза сохраняется до более низких температур, чем в двухкомпонентной системе – вода / одно растворенное вещество при одинаковых суммарных концентрациях растворенных веществ. Эвтектические точки сдвигаются в сторону более низких температур из-за присутствия в растворе одновременно многих различных по природе молекул и ионов. Так, температуры замерзания водных растворов солевых антифризов могут быть значительно понижены (на  $10\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) добавлением одно или двухатомных спиртов в количестве  $5\div 20$  вес. % [2].

Этиленгликоль является одним из стандартных компонентов концентратов пожарных пенообразователей, он, в том числе, улучшает устойчивость пены, получаемой из рабочих растворов пенообразователей.

Роль этиленгликоля как дополнительного компонента также заключается в уменьшении коррозионной активности солевого раствора за счет снижения степени ионизации электролита в смешанном водно-органическом растворителе, а в случае с ацетатом калия дополнительно уменьшает запах уксусной кислоты.

В многокомпонентной системе этиленгликоль позволяет уменьшить суммарное содержание растворенных электролитов, что может привести, при сохранении низкой температуры замерзания, к следующим положительным изменениям в свойствах пенообразующих растворов: снижению вязкости, коррозионной активности, угнетающего воздействия на пенообразование.

Для преодоления указанных недостатков известных антифризов на водной основе предлагаются следующее – варьируя

качественный и количественный состав многокомпонентных растворов, получить низкотемпературные пенообразующие растворы с требуемыми эксплуатационными свойствами.

#### Экспериментальная часть

Выбор компонентов растворов определялся следующими параметрами: стоимость, устойчивость при хранении, темпе-

ратура замерзания эвтектического раствора, концентрация эвтектического раствора, токсичность. В результате предварительного анализа были выбраны следующие компоненты для дальнейших исследований: этиленгликоль, хлорид кальция, хлорид магния, ацетат калия. Свойства эвтектических водных растворов компонентов приведены в таблицах 1 и 2 [3].

Таблица 1

Температуры замерзания эвтектических водных растворов компонентов

Конц., % (вес)	температура замерзания, °С			
	этиленгликоль C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	хлорид кальция CaCl <sub>2</sub>	хлорид магния MgCl <sub>2</sub>	ацетат калия CH <sub>3</sub> COOK
21			-34	
30		-51		
50				-60
66	-67			

Таблица 2

Плотность эвтектических водных растворов компонентов

Конц., % (вес)	плотность, г/см <sup>3</sup>			
	этиленгликоль C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	хлорид кальция CaCl <sub>2</sub>	хлорид магния MgCl <sub>2</sub>	ацетат калия CH <sub>3</sub> COOK
21			1,19	
30		1,28		
50				1,25
66	1,09			

В качестве пенообразующего компонента был выбран концентрат фторсинтетического плёнкообразующего пенообразователя ПО ЗТФ (1 %).

Концентрация пенообразователя в исследуемых растворах была выбрана на основании данных, приведенных в работе [4]. В указанной работе, в частности, сделан вывод, что коэффициент растекания водно-солевого раствора фторсинтетического плёнкообразующего пенообразователя по поверхности гептана приобретает положительные значения для растворов с концентрацией 1 вес. % пенообразователя и выше. При таком коэффициенте растекания происходит самопроизвольное растекание вод-

ного раствора по поверхности гептана, что является обязательным условием эффективного тушения горючих органических жидкостей.

Для дальнейших исследований применялся раствор пенообразователя – 3 вес. % с добавками антифризов.

С целью получения максимально морозостойких растворов, концентрации солей выбирались вблизи их эвтектик в водных растворах.

Для сравнения был использован рабочий раствор пенообразователя ПО ЗТФ (1 %) в воде.

В таблице 3 приведены концентрации и плотности приготовленных растворов.

Таблица 3

Концентрации и плотности приготовленных растворов

Конц., % (вес)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOK	MgCl <sub>2</sub>	ПО ЗТФ (1 %)	плотность, г/см <sup>3</sup>
р-р. 0	–	–	–	–	1	0,99
р-р. 1	–	30	–	–	3	1,26
р-р. 2	12	30	–	–	3	1,23
р-р. 3	–	–	50	–	3	1,24
р-р. 4	12	–	50	–	3	1,22
р-р. 5	–	–	–	21	3	1,16
р-р. 6	12	–	–	21	3	1,15

Сущность исследований заключается в приготовлении многокомпонентных растворов различных составов и их испытаниях на кратность и устойчивость получаемой пены в процессе ускоренного старения растворов. Также проводились испытания по коррозионной активности полученных растворов.

Процесс ускоренного старения растворов проводился при одновременном воздействии на них следующих факторов: повышенная температура, соответствующая предельной температуре эксплуатации – +50 °С; насыщение растворов кислородом воздуха при их интенсивном перемешивании.

Определение кратности и устойчивости получаемой из растворов пены методом интенсивного перемешивания проводилось в соответствии с методикой, приведенной в нормативном документе РД 34.49.502–96 [5].

Определение плотности проводилось пикнометрическим методом. Результаты по определению плотности, кратности и устойчивости усреднялись, по крайней мере, из трех измерений.

Все испытания, кроме отдельно указанных, проводились при температуре 20 +/-2 °С. Отдельные испытания проводились в условиях отрицательных температур.

Испытания на коррозионную активность растворов проводились в процессе длительной выдержки в исследуемых рас-

творах пластин нержавеющей стали – 12Х18Н10Т при повышенной температуре – +50 °С и интенсивной аэрации растворов атмосферным воздухом. Испытания проводились в соответствии с методикой определения коррозионной активности, приведенной в ГОСТ 28084–89 [6]. Продолжительность испытаний – 90 суток.

Ниже приведены основные характеристики измерительного оборудования:

1) мерный цилиндр. Диапазон измерения от 0 до 10 мл. Погрешность измерения ≤ 0,1 мл;

2) мерный цилиндр. Диапазон измерения от 0 до 500 мл. Погрешность измерения ≤ 2,5 мл;

3) мерная емкость электрического миксера для получения пены. Диапазон измерения от 50 до 1500 мл. Погрешность измерения ≤ ±5 мл;

4) весы ВК-3000. Диапазон измерения от 0 до 5 кг. Погрешность измерения ≤ 0,1 г;

5) секундомер электронный. Диапазон измерения от 0 до 24 ч. Погрешность измерения ≤ 0,1 с;

6) термометр электронный. Диапазон измерения от -50 до +50 °С. Погрешность измерения ≤ 1 °С.

### Результаты

На рисунке 1 для исследуемых растворов приведены зависимости кратности пены от времени выдержки.

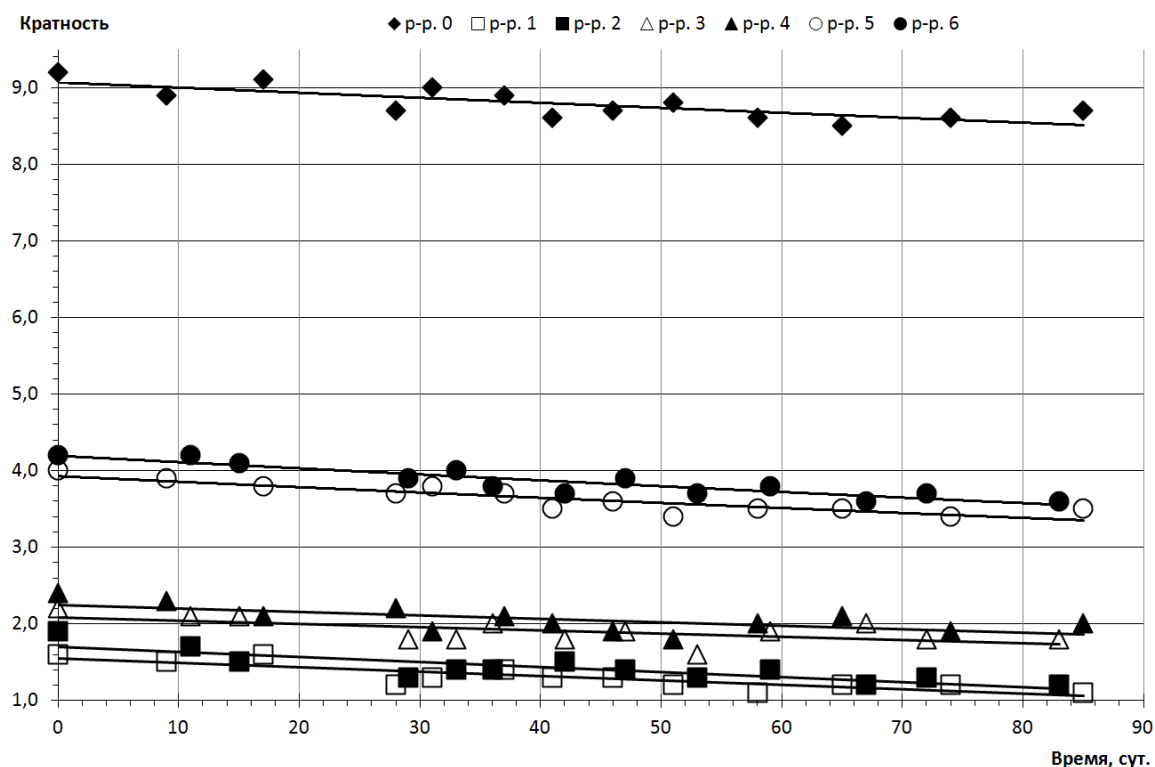


Рисунок 1. Зависимости кратности пены от времени выдержки для исследуемых растворов

На рисунке 2 для исследуемых растворов приведены зависимости устойчивости пены от времени выдержки.

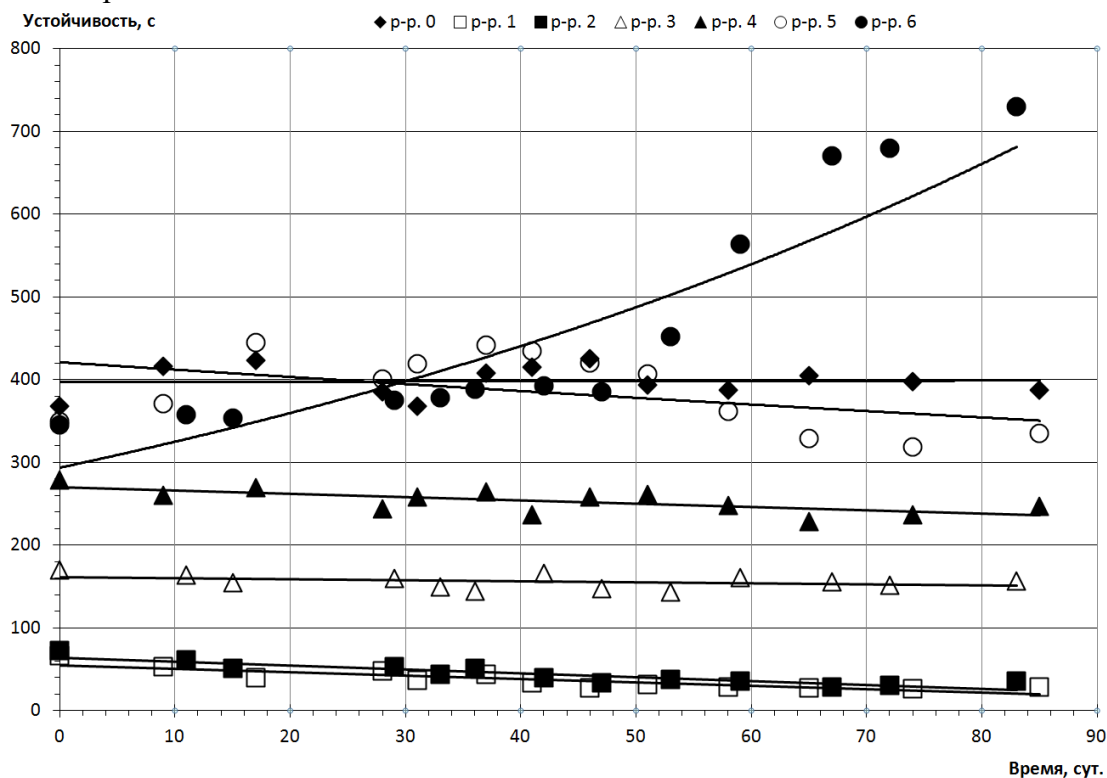


Рисунок 2. Зависимости устойчивости пены от времени выдержки для исследуемых растворов

В таблице 4 приведена коррозионная активность исследуемых растворов.

Таблица 4  
Коррозионная активность растворов

	р-р. 0	р-р. 1	р-р. 2	р-р. 3	р-р. 4	р-р. 5	р-р. 6
корр. активн. г/м <sup>2</sup> ·сут.	0	0,536	0,418	0	0	0,228	0,080

В таблице 5 приведены результаты измерения кратности и устойчивости растворов при температуре -39 °С.

Таблица 5  
Кратность и устойчивость растворов при температуре -39 °С

	р-р. 3	р-р. 4	р-р. 5	р-р. 6
кратность	1,4	1,5	1,7	1,9
устойчивость, с	553	675	722	898

### Выводы

Из полученных данных можно сделать следующие выводы.

Солевые растворы пенообразователя обладают значительно меньшими показателями кратности и устойчивости пены, чем чистый раствор пенообразователя. Для компенсации этого эффекта требуется вводить большее количество пенообразователя в солевые растворы.

Растворы на основе хлорида кальция не могут быть использованы для приготовления низкотемпературных рабочих растворов пенообразователей, т. к. кратность и устойчивость получаемой пены крайне низки, при этом коррозионная активность самая высокая из исследованных растворов. Добавка этиленгликоля лишь незначительно улучшает измеряемые показатели. Сделанные выводы согласуются со сведениями, приведенными в NFPA 10 – «Растворы хлорида кальция не должны использоваться в огнетушителях из нержавеющей стали», «Огнетушители с зарядом пленкообразующего пенообразователя не должны использоваться с антифризом (раствором хлорида кальция) из-за разрушающего воздействия на пенообразователи» [7].

Растворы на основе ацетата калия могут быть использованы для приготовления низкотемпературных рабочих растворов пенообразователей. Добавка этиленгликоля

значительно уменьшает запах уксусной кислоты раствора и повышает кратность и устойчивость получаемой пены. Кратность и устойчивость пены в процессе ускоренного старения раствора с добавкой этиленгликоля стабилизировались на пригодных для пенного тушения значениях. Коррозионная активность растворов по отношению к стали 12Х18Н10Т не обнаружена.

Растворы на основе хлорида магния могут быть использованы для приготовления низкотемпературных рабочих растворов пенообразователей. Добавка этиленгликоля значительно повышает кратность и устойчивость получаемой пены и понижает коррозионную активность. Кратность и устойчивость пены в процессе ускоренного старения раствора с добавкой этиленгликоля стабилизировались на пригодных для пенного тушения значениях, при этом устойчивость в процессе старения экстремально увеличилась (рис. 2, р-р. 6); указанное явление требует дополнительных исследований. Коррозионная активность растворов значительно ниже, чем у растворов на основе хлорида кальция, добавка этиленгликоля понижает ее еще в ~3 раза.

Испытания, проведенные при температуре -39 °С, показали, что исследуемые растворы на основе ацетата калия и хлорида магния сохранили жидкое состояние и пенообразующие свойства.

**Литература**

1. Лорбербаум В. Г., Седина И. Н. Огнезащитный состав ОСБ-1 для борьбы с лесными пожарами // Лесные пожары и борьба с ними: сб. статей. – Л.: ЛенНИИЛХ. – 1986. – С. 95–102.
2. Кириллов В. В., Баранов И. В., Самолетова Е. В. Физико-химические свойства хладоносителей на основе водных растворов этиленгликоля в присутствии электролита // Холодильная техника. 2004. № 3. С. 19–27.
3. Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. Мн., 2005. 608 с.
4. Власов Н. А., Еремина Т. Ю. Огнетушащая эффективность пены, полученной из концентрированных солевых растворов // Пожаровзрывобезопасность. 2017. Т. 26, № 12. С. 52–58.
5. РД 34.49.502–96 Инструкция по эксплуатации установок пожаротушения с применением воздушно-механической пены. М., 1996. 18 с.
6. ГОСТ 28084–89 Жидкости охлаждающие низкотемпературные. Общие технические условия. М., 1989. 16 с.
7. NFPA 10, Standard for Portable Fire Extinguishers, 2002 edition. 116 p.

**References**

1. Lorberbaum V. G., Sedina I. N. Ognезashchitnyj sostav OSB-1 dlya bor'by s lesnymi pozharemi // Lesnye pozhary i bor'ba s nimi: sb. statej. L., 1986. S. 95–102.
2. Kirillov V. V., Baranov I. V., Samoletova E. V. Fiziko-himicheskie svojstva hladonositelej na osnove vodnyh rastvorov etilenglikolya v prisutstvii elektrolita // Holodil'naya tekhnika. 2004. № 3. S. 19–27.
3. Volkov A. I., Zharskij I. M. Bol'shoj himicheskij spravochnik. Mn., 2005. 608 s.
4. Vlasov N. A., Eremina T. YU. Ognetushashchaya effektivnost' peny, poluchenoj iz koncentrirovannyh solevyh rastvorov // Pozharovzryvobezopasnost'. 2017. T. 26, № 12. S. 52–58.
5. RD 34.49.502–96 Instrukciya po ekspluatácii ustanovok pozharotusheniya s primeneniem vozdushno-mekhanicheskoy peny. M., 1996. 18 s.
6. GOST 28084–89 ZHidkosti ohlazhdayushchie nizkozamerzayushchie. Obshchie tekhnicheskie usloviya. M., 1989. 16 s.
7. NFPA 10, Standard for Portable Fire Extinguishers, 2002 edition. 116 p.