

И.Ф. Дадашов, к.т.н., докторант, НУГЗУ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ГЕЛЕОБРАЗНОГО СЛОЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПАРАМ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОКСИЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

(представлено д.т.н. Бодянским Э.В.)

Проведено экспериментальное исследование изолирующих свойств гелеобразных слоёв по отношению к парам органических токсичных жидкостей. Показано, что гелеобразный слой системы $\text{CaCl}_2(10\%)+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(10\%)$ толщиной (1,3-1,4) мм обеспечивает замедление испарения летучих жидкостей. Скорость испарения уменьшается в 28-33 раза для нерастворимых в воде жидкостей и 2-3 раза для хорошо растворимых. Предложено гелеобразные слои использовать при локализации чрезвычайных ситуаций с разливом токсичных и легковоспламеняющихся жидкостей.

Ключевые слова: чрезвычайные ситуации, локализация, гелеобразующие системы, гелеобразные слои, изолирующие свойства, пары токсичных и легковоспламеняющихся жидкостей.

Постановка проблемы. Украина является страной с развитой химической промышленностью. Большинство предприятий химической, нефтехимической, целлюлозно-бумажной, оборонной промышленности являются химически опасными объектами. Значительные объёмы опасных химических веществ находятся на предприятиях чёрной и цветной металлургии на объектах пищевой, мясомолочной промышленности, холодильниках продовольственных баз, жилищно-коммунальном хозяйстве. При авариях на таких объектах большое количество токсичных веществ может попасть в окружающую среду и создать зону поражения.

Основным поражающим фактором при чрезвычайных ситуациях с попаданием опасных химических веществ в окружающую среду является ингаляционное воздействие на людей и животных высоких концентраций паров таких веществ. За небольшим количеством исключений опасные концентрации паров химически опасных веществ могут создавать жидкие вещества. При локализации источника заражения, основной задачей является предотвращение формирования облака зараженного воздуха и недопущение его распространения в атмосфере. Этого можно добиться путем уменьшения скорости её испарения или поглощения паров различными абсорбентами [1-3]. В большинстве случаев в качестве абсорбентов паров жидкости используют воду. Этот метод реализуется постановкой водяных завес. При отсутствии эффективных абсорбентов можно использовать метод рассеивания парового облака с помощью тепловых потоков или дымососов [2]. В последнем случае общее количество паров токсичной жидкости не уменьшается, а они лишь разбавляются воздухом.

Уменьшить скорость испарения жидкости можно рядом способов. Можно уменьшить площадь испарения токсичной жидкости путём обвалования пролива, сбора жидкой фазы в приямки-ловушки, засыпки пролива сыпучими сорбентами. Также используются методы покрытия зеркала пролива полимерной пленкой, разбавления пролива водой или нейтрализующим раствором, а также введением в жидкую фазу загустителей. Наиболее широкое распространение получил метод изоляции поверхности пролитой токсичной жидкости воздушно-механической пеной.

Главными проблемами, с которыми приходится сталкиваться оперативно-спасательными подразделениями при локализации проливов токсичных жидкостей является малое время действия изолирующих средств (пен) и большие расходы абсорбирующих веществ (распыленные струи).

Анализ последних исследований и публикаций. Наиболее универсальным способом локализации разливов токсичных жидкостей считается использование пен [1-3]. Однако пены как средства изоляции токсичных жидкостей имеют ряд недостатков:

- существуют трудности с их подачей на большие расстояния;
- пены постепенно разрушаются, особенно при контакте с полярными жидкостями;
- поверхностно-активные вещества (ПАВ), входящих в состав пенообразователей токсичны [4-7].

Все вышеперечисленные факторы приводят к увеличению расхода пены и нанесению ущерба окружающей среде. Таким образом, решение проблемы невысокой эффективности воздушно-пенных средств изоляции разливов токсичных жидкостей может быть достигнуто путем устранения отмеченных выше недостатков.

Для устранения перечисленных недостатков воздушно-механических пен было предложено для целей пожаротушения использовать гелеобразующие огнетушащие и огнезащитные составы (ГОС) [8]. Гелеобразный слой может выполнять не только огнетушащее действие, а и обеспечивать изоляцию поверхности токсичных жидкостей. Эту способность гелеобразных слоёв было предложено использовать для тушения горючих жидкостей [9]. При этом для обеспечения плавучести слоя геля в горючих жидкостях было предложено использовать лёгкий негорючий носитель – гранулированное пеностекло. Предварительные опыты показали, что бинарный слой пеностекло-гель остаётся стабильным на поверхности бензина в течение нескольких суток. В ходе проведенных исследований было установлено, что слой геля толщиной в несколько миллиметров обеспечивал снижение концентрации бензина до уровня меньше нижнего концентрационного предела распространения пламени. Для других жидкостей изолирующие свойства гелей по отношению к их парам определены не были.

Постановка задачи и её решение. Целью работы является экспериментальное исследование изолирующих свойств гелеобразных слоёв

по отношению к парам токсичных жидкостей, относящихся к разным классам соединений. В качестве жидкостей были выбраны три спирта - метанол, изопропанол, изопентанол; галогенпроизводное углеводородов - 1,2-дихлорэтан; ароматическое соединение - бензол; смесь насыщенных, ненасыщенных и ароматических углеводородов - бензин. Для получения слоя геля была использована ГОС $\text{CaCl}_2(10\%)+\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2(10\%)$, которая проявила высокие изолирующие свойства при тушении пожаров класса «А» [10].

Первоначально была изучена скорость испарения жидкостей со свободной поверхности. Для этого 70 мл жидкости наливалась в чашку Петри внутренним диаметром 9,4 см. После этого гравиметрическим методом определялась потеря массы за 1 час. Взвешивание осуществлялось с помощью электронных весов ТНВ. - 600, обеспечивающих точность $\pm 0,01$ г. Измерения проводились при температуре $(20\pm 0,5)^\circ\text{C}$. Соответствующие средние значения массы испарившейся жидкости (Δm_1), полученный по результатам трёх измерений, представлены в табл. 1.

Табл. 1. Растворимость жидкостей в воде, масса испарившейся жидкости со свободной поверхности (Δm_1), масса испарившейся жидкости через слой геля (Δm_2), поверхностный расход геля (Φ), коэффициент замедления испарения (K)

Жидкость	Растворимость, % мас	Δm_1 , г	Δm_2 , г	Φ , г/см ²	K
Бензин	~0	16,02	0,58	0,13	27,6
изопропанол	неогранич	2,03	1,28	0,13	1,6
изопентанол	2,7	2,63	1,08	0,14	2,4
метанол	неогранич	4,92	1,90	0,13	2,6
1, 2-дихлорэтан	0,86	5,71	0,63	0,14	9,1
бензол	0,18	5,75	0,17	0,14	33,8

Для изучения испарения жидкостей через слой геля, он наносился на тонкую сетку из нержавеющей стали. Сеткой с нанесённым на неё гелем накрывалась чашка Петри с предварительно взвешенным количеством летучей жидкости. Через один час сетка снималась с чашки Петри и по убыли массы рассчитывалась масса испарившейся жидкости (Δm_2).

Также весовым методом определялась масса геля, равномерно нанесённого на сетку. На основании этого рассчитывался поверхностный расход геля

$$\Phi = m_{\text{геля}} / S, \quad (1)$$

где S – площадь сетки, $m_{\text{геля}}$ - масса геля, нанесённого на сетку.

В предварительных опытах установлено, что сплошной слой геля образуется при поверхностном расходе не менее $1,2$ г/см². Поэтому в дальнейшем был выбран поверхностный расход геля $(0,13-0,14)$ г/см². На

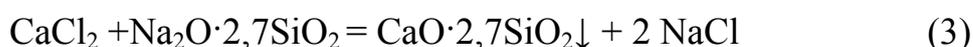
основании полученных результатов был рассчитан коэффициент замедления испарения

$$K = \Delta m_1 / \Delta m_2. \quad (2)$$

В табл. 1 представлены соответствующие результаты по массе испарившихся жидкостей через слой геля за один час, поверхностному расходу геля, коэффициенту замедления испарения и растворимостям исследованных жидкостей в воде.

Анализ приведенных экспериментальных данных позволяет заключить, что наибольшие изолирующие свойства гелевый слой проявляет по отношению к веществам плохо растворимым в воде (бензол и бензин). По мере увеличения растворимости, изолирующие свойства геля уменьшаются (1, 2-дихлорэтан). Для спиртов коэффициент замедления наименьший. Это позволяет использовать гелеобразные слои для локализации чрезвычайных ситуаций с разливом токсичных органических летучих жидкостей, а также предотвращения их воспламенения.

Для объяснения полученных результатов необходимо оценить коэффициенты диффузии рассматриваемых веществ в жидкой фазе геля и их растворимость в ней [11]. Для этого нужно определить состав геля. При рассмотрении вопроса о составе геля нужно определить состав жидкой фазы входящей в состав геля и содержания твёрдой фазы. На основании учёта стехиометрии реакции



можно рассчитать массовую долю каркаса геля, хлорида натрия и хлорида кальция, который находится в избытке по сравнению с жидким стеклом. Соответствующие данные представлены в табл. 2.

Табл. 2. Состав геля, образовавшегося из ГОС $\text{CaCl}_2(10\%) + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2(10\%)$

	Вещество			
	CaCl_2	$\text{CaO} \cdot 2,7\text{SiO}_2$	NaCl	H_2O
агрегатное состояние фазы	жидкая	твёрдая	жидкая	жидкая
содержание, мас. %	2,6	4,7	2,7	90

Таким образом, можно заключить, что твёрдая фаза, из которой построен каркас геля, составляет всего 4,7 % по массе или 1,7% по объёму (плотность полисиликатов кальция равна $\sim 2,8 \text{ г/см}^3$). Незначительное содержание твёрдой фазы в составе геля указывает на то, что коэффициенты диффузии веществ растворённых в геле будет мало отличаться от соответствующего показателя водных растворов [12]. Небольшие концентрации хлорида кальция и натрия в жидкой фазе также не приведут существенному изменению коэффициента диффузии и растворимости

рассмотренных веществ в гелеобразном слое. Отсюда вытекает, что изолирующие свойства геля будут близкими к изолирующим свойствам такого же по толщине слоя воды.

На основании результатов работы [11] по моделированию изолирующих свойств гелеобразного слоя по отношению к парам горючих жидкостей можно заключить, что увеличение изолирующих свойств гелевых слоёв можно осуществить следующими путями:

- увеличением толщины слоя;
- введением в состав композиции веществ уменьшающих растворимость токсичных органических веществ;
- повышением вязкости жидкой фазы геля;
- увеличением доли твёрдой фазы в составе геля.

Выводы. Гелеобразные слои уменьшают скорость испарения токсичных органических жидкостей. Наибольшие изолирующие свойства гелевые слои проявляют по отношению к веществам плохо растворимым в воде. По мере увеличения растворимости, изолирующие свойства геля уменьшаются. Для увеличения изолирующих свойств гелевых слоёв необходимо: увеличить их толщину, ввести в состав вещества понижающие растворимость и увеличивающие вязкость, увеличить содержание твёрдой фазы в составе геля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пожежогасіння та аварійно-рятувальні роботи. Довідник / За загальною редакцією Назарова О.О., Кулешова М.М. – Х.: АЦЗУ, 2006. – 376 с.
2. Аварії на радіаційно, хімічно та біологічно небезпечних об'єктах. Довідник / Грек А.М., Сакун О.В., Григорєв О.М. та ін. – Х.: ФВП НТУ «ХП», 2012. – 172 с.
3. Довідник рятувальника. / За загальною редакцією В.І. Балогі. – Львів: СПОЛОМ, 2012. – 712 с.
4. Бочаров В.В. Использование перфторированных ПАВ в пенообразователях – «второе пришествие». Галогенорганика с наилучшим сценарием развития для обитателей земли / В.В. Бочаров, М.В. Раевская // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. – Т. 22. – №10. – С. 75-82.
5. Безродный И.Ф. Экология пожаротушения – пока это только слова / И.Ф. Безродный // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. – Т.22 – № 6. – С. 85-90.
6. Ivanković T. Surfactants in the environment / T. Ivanković, J. Hrenović // Arh. Hig. Rad. Toksikol. – 2010 – Vol. 61 – № 1. – P. 95-110.
7. Olkowska E. Analytics of surfactants in the environment: problems and challenges / E. Olkowska, Ż. Polkowska, J. Namieśnik // Chem. Rev. – 2011. – Vol. 111 – № 9. – P. 5667-5700.
8. Пат. 2264242 Российская Федерация, МПК⁷ 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.

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

10. Кіреєв О.О. Вогнезахисті властивості силікатних гелеутворюючих систем / О.О. Кіреєв // *Науковий вісник будівництва*. – 2006. – Вип. 37. – С. 188-192.

11. Дадашов И.Ф. Моделирование изолирующих свойств гелеобразного слоя по отношению к парам горючих жидкостей / И.Ф. Дадашов, А.А. Киреев, А.Я Шаршанов, А.А. Чернуха // *Проблемы пожарной безопасности*. – 2016. – Вып. 40. – С.78-83.

12. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.

Получено редколлегией 13.03.2017

І.Ф. Дадашов

Експериментальне дослідження ізолювальних властивостей гелеподібного шару по відношенню до парів органічних токсичних рідин

Проведено експериментальне дослідження ізолюючих властивостей гелеподібних шарів по відношенню до парів органічних токсичних рідин. Показано, що гелеподібний шар системи CaCl_2 (10%) + $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ (10%) товщиною (1,3-1,4) мм забезпечує уповільнення випаровування летючих рідин. Швидкість випаровування зменшується в 28-33 рази для нерозчинних у воді рідин і 2-3 рази для добре розчинних. Запропоновано гелеподібні шари використовувати при локалізації надзвичайних ситуацій з розливом токсичних і легкозаймистих рідин.

Ключові слова: надзвичайні ситуації, локалізація, гелеутворюючі системи, гелеподібні шари, ізолюючі властивості, пари токсичних і легкозаймистих рідин.

I.F. Dadashov

Experimental investigation of the insulating properties of the gel layer on the relation to the steam of organic toxic liquids

An experimental investigation of the insulating properties of gel-like layers with respect to vapors of organic toxic liquids has been carried out. It is shown that the gel-like layer of the system CaCl_2 (10%) + $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ (10%) thick (1.3-1.4) mm ensures the slowing down of evaporation of volatile liquids. The evaporation rate decreases by 28-33 times for water-insoluble liquids and 2-3 times for highly soluble. Gel-like layers are suggested to be used in the localization of emergencies with spills of toxic and flammable liquids.

Key words: emergency situations, localization, gelling systems, gel-like layers, insulating properties, vapors of toxic and flammable liquids.