



УДК 614.8:661.48

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЖАРОТУШЕНИЯ
ЛЕГКОВОСПЛАМЕНЯЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ И ВЫБОР ПРОДУКТОВ С
МИНИМАЛЬНЫМИ ЭКОЛОГИЧЕСКИМИ РИСКАМИ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ
СРЕДЫ**

**RESEARCH OF ECOLOGICAL AND HYGIENIC CHARACTERISTICS OF
AQUEOUS FILM FORMING FOAM AGENTS AND DETECTION OF THE
PRODUCTS WITH THE MINIMUM ENVIRONMENTAL RISKS**

**В.В. Бочаров, М.В. Раевская
V.V. Bocharov, M.V. Raevskaya**

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Россия, 308015, Белгород, ул.
Победы, 85*

Belgorod State National Research University, 85 Pobedy St, Belgorod, 308015, Russia

E-mail: bocharov25@gmail.com; karpuhinamv@mail.ru

Аннотация. Объектами исследования являлись пенообразователи для пожаротушения на основе синтетических углеводородных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и с добавками модифицированных перфторированных ПАВ. Проведен анализ направлений модификации перфторированных ПАВ, входящих в состав современных пенообразователей для пожаротушения легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ). Были исследованы показатели биоразлагаемости и фитотоксичности пенообразователей различных поколений для пожаротушения ЛВЖ, оценены экологические риски использования пенообразователей на основе модифицированных перфторированных ПАВ. Предложены варианты замены пенообразователей с добавками модифицированных перфторированных поверхностно-активных веществ альтернативными продуктами.

Résumé. The objects of the research are aqueous film forming foam agents with synthetic hydrocarbonic surfactants and modified perfluorinated surfactants. The ways of modification the perfluorinated surfactants which are the main part of the aqueous film forming foam agents for fire extinguishing of the easily flammable liquids (EFL) are carried out. The comparative analyses of ecological and hygienic characteristics (biodegradability and toxicity) of the aqueous film forming foam agents for fire extinguishing of the easily flammable liquids (EFL) are presented. Possibility of replacement the aqueous film forming foam agents with modified perfluorinated surfactants on alternative products are discussed.

Ключевые слова: пенообразователи для пожаротушения ЛВЖ, модифицированные перфторированные поверхностно-активные вещества, биоразложение, фитотоксичность.

Key words: aqueous film forming foam (AFFF) agents for fire extinguishing EFL, modified perfluorinated surfactants, biodegradation, phytotoxicity.

Введение

С середины прошлого века перфторированные поверхностно-активные вещества (далее перфторПАВ), включающие фрагмент $-C_8F_{17}X$, где X – полярная группа ($-COONa$, $-SO_3Na$ и др.), используются в различных сферах деятельности человека.

Первоначально (1960-х гг.) данные ПАВ применялись в составах пенообразователей для тушения возгораний нефтепродуктов, с 1970-х гг. – для пожаротушения спиртосодержащих легковоспламеняющихся жидкостей.

До 2000 г. перфторПАВ получали методом электрохимического фторирования (исходное вещество – $C_8H_{17}SO_2F$, конечный продукт – $C_8F_{17}SO_3Me$), потом стал использоваться метод теломеризации (исходное вещество – $CF_2=CF_2$, конечные продукты теломеры – $C_nF_{2n+1}(CH_2)_2OH$, где $n=8, 6, 4$) [Giesy et al., 2010].



Как действующий компонент в составы отечественных пенообразователей для пожаротушения легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ) импортные перфторПАВ стали вводить с конца 1980-ых гг.

Исследования, проведенные в 2000 гг., выявили опасность перфторПАВ на основе $-C_8F_{17}X$: высокая токсичность; неспособность к биоразложению; интенсивное накопление в жировых тканях и серозных оболочках животных и человека; способность к миграции по пищевым цепям [Martin et al., 2004; Skutlarek et al., 2006; Parsons et al., 2008].

Директивой Совета ЕС 76/769/ЕЕЕС от 12.12.2006 г. было ограничено производство и использование перфторПАВ на основе перфтороктансульфонатов на территории стран Европейского Союза. А в рамках Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях были рассмотрены и приняты документы, касающиеся экологических рисков использования указанных перфторПАВ, а также поиска альтернативных продуктов.

С этого момента началась активная замена указанных продуктов, в том числе в составах пенообразователей для пожаротушения, на модифицированные перфторированные ПАВ.

Модификация используемых в современных составах пенообразователей для пожаротушения перфторПАВ проводится производителями (DuPont, 3М и другие компании) по следующим направлениям:

- сокращение длины перфторированного радикала с C_8 до C_{6-4} ;
- включение в состав молекулы помимо перфторированного фрагмента углеводородного фрагмента $(-CH_2-)_n$ или оксиэтилированного $(-C_2H_4O-)_n$, где $n=2-6$;
- введение бетаиновых фрагментов $(-NH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2COONa)$, так называемые «гибридные» фторПАВ.

Чаще всего применяется комбинирование всех вышеперечисленных способов модификации, например продукт DuPont™ Forafac® 1157N имеет строение $C_6F_{13}(CH_2)_4NH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2COONa$.

Модифицированные перфторПАВ быстро заняли место перфторированных ПАВ на основе перфтороктансульфонатов и перфтороктанкарбоксилатов. ПерфторПАВ и фторПАВ в составах современных пенообразователей, замаскированные алкилсульфатами в соотношениях 1–2 к 9, по данным паспортов качества производителей не представляют опасности для окружающей среды (табл. 1) [Бочаров и др., 2012].

Таблица 1

Table 1

Эколого-гигиенические характеристики пенообразователей с добавками перфторПАВ на основании данных паспортов качества производителей
Ecological and hygienic characteristics of aqueous film forming foam agents with perfluorinated surfactants according to certificate of product quality

Продукт, содержащий перфторПАВ (производитель)	Способность к биоразложению (%)	Дополнительная информация
Forafac® 1157N (DuPont™)	Пенообразователь не является легко биоразлагаемым (количественные характеристики в паспорте не указаны)	Не биоаккумулируется
FiniflamA3F (Finiflam & orchidex)	5 дней – биоразлагаемость составляет 66%; 11 дней – 72%; 25 дней – 99%	Нетоксичен для водных экологических систем
BIO FLUOFOAM3 (Bio-eX)	5 дней – биоразлагаемость составляет 79%	Нетоксичен для водных экологических систем



Таким образом, целью нашей работы стало исследование биоразлагаемости и фитотоксичности пенообразователей для пожаротушения, включающих модифицированные перфторПАВ, для оценки их эколого-гигиенических характеристик и рисков для окружающей среды.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования выступали пенообразователи для пожаротушения на основе синтетических углеводородных ПАВ и на основе синтетических углеводородных ПАВ с добавками модифицированных перфторПАВ (табл. 2).

Таблица 2

Table 2

Наименование, назначение и состав исследуемых пенообразователей Trade names, functionality and composition of the investigated aqueous film forming foam agents

Торговое наименование пенообразователя	Назначение	Состав
СДКП ¹ ТУ 2641-001-52142821-2015	Для тушения пожаров класса А и В, (ЛВЖ) и (ГЖ) при аварийных проливах нефти и нефтепродуктов; для взрывопожаропредотвращения на объектах хранения и переработки криогенных топлив.	Алкилсульфаты натрия; альфа-олефинсульфонаты натрия; полезные добавки; вода – до 100%
Аквафом S/AR ² ТУ 2481-104-72416778-2014, ПО-6ЦТ/AR ³ ТУ 0258-148-05744685-98 изм. №5 от 12.05.2014	Для тушения пожаров горючих жидкостей (класс В); для углеводородов и полярных (водорастворимых жидкостей); при тушении нефтепродуктов, стабильных газоконденсатов и высокооктановых топлив с содержанием полярных добавок.	Алкилсульфаты натрия; альфа-олефинсульфонаты натрия; полезные добавки; вода – до 100%
ПО-6ТС	Для тушения пожаров классов А и В с применением пены низкой, средней и высокой кратности с использованием морской и пресной воды на судах и объектах морского и речного флота.	–
ЭКОФОМ СУПЕР ⁴ Тимэкс АFFF (Forafac® 1157N) ТУ 2412-002-86547127-2010	Для тушения пожаров классов А и В; получения пены низкой кратности с использованием пресной и морской воды.	Алкилсульфаты натрия; натрий этилсульфонамидо-бетаины – 0,3-0,5; полезные добавки; вода – до 100
ПО-6FFFFP (BIO FLUOFOAM) ТУ 2412-190-05744685-2002	Для тушения пожаров класса В.	Триэтаноламины алкилсульфатов; фторпротеиновый концентрат 3-5%; протеиновый гидролизат; полезные добавки; вода – до 100%

Примечание: ¹ СДКП – специализированная двухкомпонентная композиция для пожаротушения (разработчики и производители ООО «НПО СОПОТ», Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет механики и оптики); ² Аквафом S/AR (производитель ООО «Пожнефтехим-Комплект»); ³ «ПО-6ЦТ/AR» (производитель ОАО «ИВХИМПРОМ»); ⁴ Аналогами пенообразователя «ТИМЭКС АFFF» являются пенообразователи «УСПЕХ АFFF» (ООО «Резерв»), «УНИВЕРСАЛ АFFF» (ООО «СОЮЗ»), «СИБИРЯК АFFF» (ООО «Защита Югры») и «АКВАФОМ 1001» (ООО «Пожнефтехим»), которые производятся по одной технологии.



Показатели биоразлагаемости определялись по ГОСТ 32509-2013 «Вещества поверхностно-активные. Метод определения биоразлагаемости в водной среде». Показатели фитотоксичности изучались с помощью ГОСТ 33777-2016 «Вещества поверхностно-активные. Метод определения фитотоксичности на семенах высших растений».

Результаты и их обсуждение

Данные по способности пенообразователей для пожаротушения на основе синтетических углеводородных ПАВ и на основе синтетических углеводородных ПАВ с добавками перфторПАВ к биоразложению и фитотоксичность представлены в таблице 3.

Таблица 3

Table 3

Показатели биоразлагаемости и фитотоксичности пенообразователей для пожаротушения на основе синтетических углеводородных ПАВ и на основе синтетических углеводородных ПАВ с добавками перфторПАВ Biodegradability and phytotoxicity characteristics of the aqueous film forming foam agents with synthetic hydrocarbon surfactants and perfluorinated surfactants

Торговое наименование пенообразователя	Показатели биоразлагаемости			Показатели фитотоксичности	
	T _{инд} (индукционный период), сут	МНК _а , максимально недействующая концентрация (для ила в азротенке), мг/л	X ²⁸ _{полн} , (полная биоразлагаемость неадаптированным илом за 28 сут), %	ПК (пороговая концентрация), мг/л	KP _{разб} (коэффициент разбавления рабочего раствора до ЕС ₀)
Пенообразователи на основе синтетических углеводородных ПАВ					
СДКП ¹ ТУ 2641-001-52142821-2015	3±1	500 (по товарному)	95±3	≈ 2500	≈ 15
Аквафом S/AR ² ТУ 2481-104-72416778-2014, ПО-6ЦТ/AR ³ ТУ 0258-148-05744685-98 изм. №5 от 12.05.2014	7±1	50 (по товарному)	90±2	50±10	260±20
ПО-6ТС	7±1	–	–	–	–
Пенообразователи на основе синтетических углеводородных ПАВ с добавками перфторПАВ					
ЭКОФОМ СУПЕР ⁴ Тимэкс AFFF (Forafac® 1157N) ТУ 2412-002-86547127-2010	11±1 (у/в ¹ компонент); >60 (для перфторПАВ)	75 (по товарному); ≈0.3 (по перфторПАВ)	93±2 (у/в компоненты); перфторПАВ не подвергаются биоразложению	1.5±0.5	3×10 ⁶
ПО-6FFFP (BIO FLUOFOAM) ТУ 2412-190-05744685-2002	11± (у/в компонент); >60 (для перфторПАВ)	15 (по товарному); ≈0.5-0.8 (по перфторПАВ)	93±2 (у/в компоненты); перфторПАВ не подвергаются биоразложению	3±1	1×10 ⁶

Примечание: ¹у/в – углеводородный (компонент).



Из таблицы 3 следует, что пенообразователи, содержащие алкилсульфаты и модифицированные перфторПАВ (ЭКОФОМ СУПЕР) или белковые гидролизаты и модифицированные перфторПАВ (ПО-6FFFP), уступают по своим эколого-гигиеническим характеристикам пенообразователям на основе синтетических углеводородных ПАВ.

Модификация перфторированного компонента не решает проблему биоразложения, а на основании показателей фитотоксичности очевидно, что указанные продукты могут наносить значительный вред биоценозам, так как подавляют прорастание семян высших растений, начиная с концентраций ≈ 1 мг/л [Бочаров, Раевская, 2015].

В настоящее время, как в России, так и за рубежом, ведутся разработки пенообразователей для тушения ЛВЖ на основе углеводородного сырья без добавок перфторПАВ. Как уже было показано выше, эколого-гигиенические характеристики современных отечественных углеводородных пенообразователей без добавок перфторПАВ превосходят аналогичные характеристики пенообразователей с модифицированными перфторированными ПАВ.

Разработанные отечественные пенообразователи (СДКП, Аквафом S/AR, ПО-6ЦТ/AR) по огнетушащей способности сравнимы или, в ряде случаев, лучше, чем у пенообразователей с перфторПАВ.

Приведем показатели, определяющие огнетушащую эффективность пенообразователей с различной действующей основой (табл. 4.) [Виноградов, 2015].

Таблица 4

Table 4

Параметры, определяющие огнетушащую эффективность испытуемых средств

The characteristics of fire extinguishing efficiency of the investigated agents

Тушащее вещество	Время тушения (при интенсивности тушения 0.21 л/(м ² ×с), с	Удельный расход, л/м ²	Результат воздействия прямого пламени после окончания тушения	Удельная теплоемкость, кДж/(кг×°С)
Вода	35	7.45	Повторное воспламенение через 10 с	4.2
6% раствор синтетического углеводородного пенообразователя	25	5.32	Повторное воспламенение через 20 с	0.6
6% раствор фторсодержащего пенообразователя	20	4.26	Повторное воспламенение через 35 с	0.8
СДКП (специализированная двухкомпонентная композиция для пожаротушения)	5	1.06	Отсутствие повторного воспламенения более, чем в течение 15 мин.	2.5

Согласно таблице 4, при одинаковой интенсивности тушения, время тушения твердеющей пеной на основе СДКП не превышает 5 секунд. При этом погасить пламя обычной водой удастся только после 35 секунд, а использование 6% раствора синтетического углеводородного пенообразователя, способствует ликвидации горения через 25 секунд.

В случае использования наиболее дорогостоящего и наиболее эффективного фторсодержащего пенообразователя, обладающего уникальной пленкообразующей способностью, горение удастся ликвидировать через 20 секунд. Характерной



особенностью при тушении твердеющими пенами (СДКП) является полное отсутствие повторного горения в течение более 15 мин.

Следует отметить, что важным направлением совершенствования процесса пожаротушения является использование современного оборудования. В настоящее время разработаны и выпускаются высокоэффективные отечественные пеногенераторы «Пурга», повышающие на порядок эффективность пожаротушения ЛВЖ синтетическими углеводородными пенообразующими составами с 1.5–2 м²/сек (на ГПС-600) до 15–20 м²/сек. («Пурга») [Виноградов, 2015].

Заключение

Модифицированные перфторированные ПАВ в составах современных пенообразователей для пожаротушения обуславливают экологическую опасность товарных продуктов (фитотоксичность, неспособность к биоразложению).

Эколого-гигиенические характеристики пенообразователей комплексно можно оценить в проточных непрерывно функционирующих аэротенках с активным илом согласно ГОСТ 32509-2013 «Вещества поверхностно-активные. Метод определения биоразлагаемости в водной среде», а также на основе ГОСТ 33777-2016 «Вещества поверхностно-активные. Метод определения фитотоксичности на семенах высших растений».

Сравнительный анализ характеристик пенообразователей показал, что использование разработанных отечественных высокоэффективных углеводородсодержащих пенообразователей (например, СДКП, Акваформ S/AR, ПО-6ЦТ/AR) позволяют:

- отказаться от закупок за рубежом дорогих и экологически опасных перфторированных ПАВ, являющихся действующими компонентами ряда пенообразователей;
- повысить эффективность пожаротушения с соблюдением экологической безопасности;
- исключить загрязнение воды и почвы чрезвычайно стабильными и опасными с позиции фитотоксичности перфторированными ПАВ с продолжительностью существования в неизменном виде более 250 лет.

Список литературы

References

1. Бочаров В.В., Раевская М.В., Рыжкова О.А., Перегудин Ю.Ф. 2012. 25 лет методу определения биоразлагаемости по ГОСТ Р 50595: основные феномены и закономерности, установленные с его использованием. *Бытовая химия*, (45): 28–35.
Bocharov V.V., Raevskaya M.V., Ryzhkova O.A., Peregudin Ju.F. 2012. 25 years of using the method of determination the Biodegradability according to GOST R 50595: basic phenomena and laws established with its instruments. *Bytovaja himija*, (45): 28–35. (in Russian)
2. Бочаров В.В., Раевская М.В. 2015. Фитотоксичность ПАВ. Взаимодействие растворов ПАВ с биологическими объектами. *Бытовая химия*, (56–57): 12–13.
Bocharov V.V., Raevskaya M.V. 2015. Phytotoxicity of surfactants. The interaction of surfactant's solutions with biological objects. *Bytovaja himija*, (56–57): 12–13. (in Russian)
3. Виноградов А.В. 2015. Повышение эффективности взрывопожаропредотвращения путем применения быстротвердеющей пены на основе структурированных частиц кремнезема. *Пожаровзрывобезопасность*, (2): 8–11.
Vinogradov A.V. 2015. Improving the extinguishing efficiency by applying a reactive foam-based structured silica particles. *Fire and Exposition Safety*, (2): 8–11. (in Russian)
4. Giesy J., Naile J., Khim J., Jones P., Newsted J. 2010. Aquatic Toxicology of Perfluorinated Chemicals. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 10: 68–79.
5. Martin J., Smithwick M., Braune B., Hoekstra P., Mabury S. 2004. Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canadian Arctic. *Environmental Science & Technology*, 38: 373–380.
6. Parsons J, Sáez M., Dolfing J., Voogt P. 2008. Biodegradation of Perfluorinated Compounds. Available at: <http://research.ncl.ac.uk/ecoserv/assets/pdf/dolfing083.pdf>.
7. Skutlarek D., Exner M., Färber H. 2006. Perfluorinated Surfactants in Surface and Drinking Waters. *Environmental Science and Pollution Research*, 13 (5): 299–307.