



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.05.75 (P. 180613)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.12.76

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Państwa Powszechnego

Int. Cl.² A62D 1/00

Twórcy wynalazku: Ryszard Jagiełło, Andrzej Brambor, Włodzimierz Podstawa, Roman Murawski, Adam Nowotarski, Józef Senczyszyn, Wiktor Świtluk, Stefan Wilczkowski, Maria Dołęga

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania gaśniczego środka do otrzymywania piany ciężkiej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania gaśniczego środka pianotwórczego posiadającego zdolność do tworzenia piany ciężkiej.

Mimo, że w ostatnich latach nastąpił szybki rozwój syntetycznych środków pianotwórczych, proteinowe środki gaśnicze są nadal chętnie stosowane w ochronie przeciwpożarowej. Ocenia się, że podczas gaszenia pożarów ciekłych węglowodorów środki proteinowe są bardziej skuteczne niż środki syntetyczne. Głównym składnikiem ciężkich pian proteinowych są hydrolizaty białkowe. Obok wielu zalet hydrolizaty białkowe posiadają również tę wadę, że posiadają zbyt niską odporność ogniową. Poprawę odporności ogniowej uzyskuje się przez dodatek stabilizatorów piany. Stabilizatory piany wpływają niekorzystnie na stabilność środków samych gaśniczych, z których w czasie przechowywania wytrącają się osady.

Według znanego sposobu zapobiega się tym niekorzystnym przemianom wprowadzając do receptury środka gaśniczego kwasy ligninosulfonowe.

Otrzymywanie kwasów lignosulfonowych z tzw. ługów posulfitowych jest trudne i mało ekonomiczne. Próby zastosowania w gaśniczych środkach pianotwórczych ługów posulfitowych natrafiły na trudności spowodowane tym, że ługi posulfitowe zawierają składniki będące pożywkami dla pleśni. Wskutek tego do gaśniczych środków proteinowych zawierających ługi posulfitowe trzeba było dodawać składniki konserwujące i przeciwgrzybiczne.

2

Stosowane w tym celu związki takie jak fenole, krezole, fluorokrzemiany były przeważnie substancjami trującymi i wymagały stosowania przez strażaków specjalnej odzieży ochronnej zabezpieczającej całą powierzchnię skóry.

Chroniony patentem polskim nr 67 894 sposób otrzymywania środka gaśniczego polega na zastosowaniu składu surowcowego w postaci mieszaniny naturalnych alkoholi tłuszczowych zawierającej 4—6% wagowych alkoholu oktylowego, 3—5% wagowych alkoholu decylowego; 40—45% wagowych alkoholu laurylowego, 13—15% wagowych alkoholu mirystylowego, 6—10% wagowych alkoholu cetylowego i 15—19% wagowych alkoholu stearylowego oraz na neutralizowaniu mieszaniny po jej siarczanowaniu przy pomocy roztworu zawierającego 10—15% wody, 18—25% wody amoniakalnej o stężeniu 27% i 60—70% alkoholu etylowego, jak i na dodaniu 0,1—0,2% środka konserwującego w postaci chlorku 7-amino-2-dwuetyloamino-3-metylofenoksazyny.

Środek do gaszenia pożarów chroniony patentem polskim nr 66 238 zawiera wodny roztwór soli sodowych kwasów żywicznych i tłuszczowych o ciężarze właściwym 1.003—1.220 g/cm³, stabilizowany włóknami celulozowymi w ilości 0,0001—3,0% w stosunku do wodnego roztworu soli sodowych kwasów żywicznych i tłuszczowych oraz dwuamid kwasu węglowego w ilości do 90% w stosunku do wody. Odmiana tego środka zawiera dodatek wodnego

roztworu krzemianu sodu w ilości do 30% w stosunku do wody.

Chroniony patentem polskim nr 45 789 sposób wytwarzania środka pianotwórczego polega na otrzypywaniu hydrolizatu białkowego z substancji białkowej przez działanie mleczkiem wapiennym i nasycanie dwutlenkiem węgla. Wytrącający się z roztworu węglan wapniowy oddziela się od roztworu. Przesącz zagęszcza się po czym dodaje się wodny roztwór siarczanu żelazawego i środka obniżającego napięcie powierzchniowe, po czym roztwór poddaje się elektrokatodynowaniu metalami na przykład miedzią w celu stabilizowania środka. Po elektrokatodynowaniu roztwór poddaje się dojrzewaniu.

Gaśniczy środek pianotwórczy otrzymany na bazie siarczanowanych alkoholi chroniony patentem nr 67 894 nie nadaje się do gaszenia pożarów cieczy i produktów naftowych, gdyż posiada własności tworzenia piany lekkiej. Gaśniczy środek chroniony patentem nr 66 238 nie posiada własności tworzenia piany i również nie nadaje się do gaszenia palących się produktów naftowych.

Hydrolizat białkowy którego sposób otrzymywania chroniony jest patentem nr 45 789 posiada zbyt niską odporność ogniową i niską stabilność w składowaniu.

Wobec wzrostu przeróbki ropy naftowej i rozwoju przemysłu petrochemicznego istnieje duże zapotrzebowanie na gaśnicze środki pianowe o zdolności wytwarzania piany ciężkiej, o wysokiej odporności ogniowej, które w krótkim czasie wytwarzają powłoki odcinające dopływ tlenu z równoczesnym wytworzeniem atmosfery ochronnej i szybkim odprowadzeniem ciepła, odznaczające się ponadto możliwością długotrwałego składowania.

Sposobem według wynalazku wytwarza się środek gaśniczy, służący do otrzymywania piany ciężkiej, przydatnej zwłaszcza podczas gaszenia pożarów ciekłych węglowodorów, na bazie zdefiniowanych składników białkowych, alkiloarylosulfoniaków, ługów posulfitowych poddawanych uprzednio fermentacji alkoholowej, czynników redukujących, oraz mocznika i chlorku wapnia w roli czynników obniżających temperaturę krzepnięcia.

Proces prowadzi się w reaktorze typu mieszalnikowego zaopatrzonego w układ grzewczy, do którego wprowadza się 30—45 części wagowych mieszaniny alkilobenzenosulfoniaków sodu o ciężarze cząsteczkowym 320—400 w formie pasty o zawartości 40—60% wagowych wody, 45—55 części wagowych siarczanu żelazawego, 15—50 części wagowych mocznika albo 35—50 części wagowych mieszaniny składającej się z 15—50 części wagowych mocznika oraz 20—30 części wagowych chlorku wapnia. Całość rozcieńcza się 60—80 częściami wagowymi wody, obliczonymi w stosunku do masy wszystkich składników wprowadzonych do reaktora i ogrzewa powoli mieszając do temperatury 80—95°C, utrzymuje w tej temperaturze w czasie 30—60 minut.

W drugim reaktorze typu mieszalnikowego przygotowuje się 500—900 części wagowych hydrolizatu białkowego pochodzenia zwierzęcego otrzymanego z kopyt i rogów, o ciężarze właściwym 1,18—

—1,21 g/cm³. Następnie do hydrolizatu białkowego o temperaturze 70—80°C wprowadza się stopniowo mieszając produkt reakcji z reaktora pierwszego o zbliżonej temperaturze jaką posiada hydrolizat białkowy. Jednocześnie do hydrolizatu białkowego wprowadza się ze zbiornika 50—150 części wagowych ługów posulfitowych zawierających 45—55 części wagowych suchej masy, będącego produktem odpadowym w przemyśle celulozowo-papierniczym.

Ługi te poddano uprzednio fermentacji alkoholowej, prowadzonej w obecności znanych szczepów drożdży w temperaturze 20—30°C przy pH środowiska 4—5.

Po wprowadzeniu wszystkich składników zawartość reaktora miesza się jeszcze w czasie 30—60 minut, to jest do uzyskania jednorodnego składu w całej masie. Następnie zawartość reaktora przetłacza się do odстойników w których w czasie 30—60 godzin pozostawia się aż do całkowitego oddzielenia stałych ubocznych produktów reakcji.

Po tym czasie z nad warstwy ciemnego osadu oddziela się klarowną ciecz środka pianotwórczego, stanowiącego środek gaśniczy dający piany ciężkie, tworzące podczas gaszenia warstwę ochronną hamującą skutecznie dopływ powietrza do ośrodka palenia.

Tak otrzymany środek gaśniczy stanowi skuteczne medium dla gaszenia groźnych pożarów zwłaszcza węglowodorów pochodzących z procesów przeróbki ropy naftowej.

Dobry skład środka otrzymanego sposobem według wynalazku zapewnia dobrą trwałość środka gaśniczego wynoszącą minimum 18 miesięcy, wysoką odporność ogniową wynoszącą od 3 do 10 minut przy liczbie spienienia 6,5—12,0. Zastosowanie ługów posulfitowych poddanych uprzednio fermentacji alkoholowej pozwoliło wyeliminować ze składu środka gaśniczego stosowane dotychczas w produkcji środków gaśniczych trujące czynniki konserwujące. Użyta w środku według wynalazku mieszanina mocznika i chlorku wapnia stosowana jest dla obniżenia temperatury krzepnięcia produktu i poprawy jego własności użytkowych.

Przykład I. Do mieszalnika zaopatrzonego w węzownicę grzejną wprowadza się 30 części wagowych dodecylobenzenosulfoniaku sodu w postaci pasty zawierającej 50% wody, 48 części wagowych siarczanu żelazawego, 40 części wagowych mocznika, oraz 77 części wagowych wody. Zawartość mieszalnika ogrzewa się do 90°C i miesza przez 30 minut. Następnie produkt reakcji wprowadza się do drugiego mieszalnika w którym znajduje się 705 części hydrolizatu białkowego o ciężarze właściwym 1,20 g/cm³ ogrzanego do temperatury 70°C. Po czym wprowadza się 100 części wagowych ługów posulfitowych zawierających 52% suchej masy.

Stosowane w procesie ługi poddane były uprzednio fermentacji alkoholowej, prowadzonej w temperaturze 20°C przy pH=5 w obecności drożdży fermentacyjnych. Zawartość reaktora miesza się w czasie 30 minut, a następnie przetłacza się do odстойników pozostawiając mieszaninę w czasie 50

godzin do całkowitego oddzielenia się stałych produktów ubocznych. Po czym z nad ciemnego osadu oddziela się przez dekantację klarowną ciecz środka gaśniczego.

Otrzymany środek posiada stabilność składowania 18 miesięcy, liczbę spienienia 6,9, wartość pięciominutową 1,0, czas połówkowy ponad 60 minut, odporność ogniowa 5 minut, temperatura zestalania — 12°C.

Przykład II. Do mieszalnika zaopatrzonego w węzownicę grzejną wprowadza się 32 części wagowe mieszaniny alkilobenzenosulfonianów sodu w postaci pasty zawierającej 50% wody, 52 części wagowych siarczanu żelazawego, 15 części wagowych mocznika, 30 części wagowych chlorku wapnia i 73 części wagowych wody. Zawartość mieszalnika ogrzewa się do 80°C i miesza przez 40 minut. Następnie produkt reakcji wprowadza się do 764 części wagowych hydrolizatów białkowych ogrzanych do temperatury 70°C o ciężarze właściwym 1,18 g/cm³, dodaje 110 części wagowych ługów posulfitowych zawierających 50% suchej substancji, które uprzednio zostały poddane fermentacji alkoholowej przy użyciu drożdży fermentacyjnych w temperaturze 25°C przy pH=4,0. Całość miesza się w czasie 40 minut.

Otrzymany produkt pozostawia się przez 48 godzin, a po jego wyklarowaniu oddziela się wytrącony osad. Z podanego osadu otrzymuje się 1000 części wagowych środka gaśniczego i 76 części wagowych osadu.

Otrzymany środek posiada stabilność składowania 18 miesięcy, liczbę spienienia — 8,6, wartość pięciominutową 0, czas połówkowy ponad 60 minut, odporność ogniową 6 minut, temperaturę zestalania — 15°C.

Przykład III. Do mieszalnika wprowadza się 45 części wagowych mieszaniny alkilobenzenosulfonianów sodu o ciężarze cząsteczkowym 400 (zawierającej 60% wagowych wody), 25 części wagowych mocznika, 30 części wagowych chlorku wapnia, 60 części wagowych siarczanu żelazawego i 80 części wagowych wody. Zawartość mieszalnika ogrzewa się mieszając do 90°C i utrzymuje w tej temperaturze w czasie 50 minut. Po czym produkt reakcji wprowadza się do 840 części wagowych hydrolizatów proteinowych o ciężarze właściwym 1,21 g/cm³ i dodaje 125 części wagowych ługów posulfitowych zawierających 52% suchej substancji.

Ługi posulfitowe poddane były uprzednio fermentacji alkoholowej w temperaturze 20°C przy pH=5,0. Całość miesza się 50 minut, po czym przelacza do odstojnika i oddziela od osadu ciekły produkt. Otrzymany środek posiada stabilność składowania ponad 18 miesięcy, liczbę spienienia — 8,5, wartość pięciominutową — 0, czas połówkowy — ponad 60 minut, odporność ogniową — 6 minut 40 sekund, temperaturę zestalania — 14°C.

Przykład IV. Do mieszalnika wprowadza się 35 części wagowych mieszaniny alkilobenzenosulfonianów sodu o ciężarze cząsteczkowym 320, 30 części wagowych mocznika, 48 części wagowych siarczanu żelazawego, 72 części wagowe wody. Za-

wartość mieszalnika ogrzewa się przy mieszaniu do 85°C i utrzymuje w czasie 50 minut. Po czym całość wprowadza się do 690 części wagowych hydrolizatów białkowych o ciężarze właściwym 1,18 g/cm³ ogrzanych do temperatury 70°C i dodaje 125 części wagowych ługów posulfitowych, które uprzednio poddane były fermentacji alkoholowej przy użyciu drożdży w temperaturze 25°C przy pH=4,3. Całość miesza się w czasie 60 minut a następnie pozostawia do oddzielenia ubocznych produktów reakcji w czasie 40 godzin. Otrzymany środek posiada stabilność składowania ponad 18 miesięcy, liczbę spienienia — 9,0, wartość pięciominutową 0, czas połówkowy ponad 60 minut, odporność ogniową 6 minut 10 sekund, temperaturę zestalania 12°C.

Przykład V. Do mieszalnika zaopatrzonego w węzownicę grzejną wprowadza się 31 części wagowych dodecylobenzenosulfonianu sodowego zawierającego 50% wody, 50 części wagowych siarczanu żelazawego, 15 części wagowych mocznika, 20 części wagowych chlorku wapnia i 70 części wagowych wody. Zawartość mieszalnika ogrzewa się do 80°C i miesza przez 45 minut. Następnie zawartość reaktora wprowadza się do mieszalnika zawierającego 740 części wagowych hydrolizatu proteinowego o ciężarze właściwym 1,20 g/cm³ ogrzanego do temperatury 75°C i dodaje się 110 części wagowych ługów posulfitowych zawierających 48% suchej substancji, które uprzednio zostały poddane fermentacji alkoholowej przy użyciu drożdży w temperaturze 30°C przy pH=4,5. Otrzymany produkt przetrzymuje się przez 48 godzin w celu wyklarowania, po tym czasie oddziela się wytrącony osad. Otrzymany środek posiada: stabilność składowania ponad 18 miesięcy, liczbę spienienia — 9,6, wartość pięciominutową 0, czas połówkowy ponad 60 minut, odporność ogniową 6 minut 25 sekund, temperaturę zestalania — 8°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania gaśniczego środka do otrzymywania piany ciężkiej z hydrolizatów białkowych, znamienny tym, że 30—45 części wagowych mieszaniny alkilobenzenosulfonianów sodu o ciężarze cząsteczkowym 320—400, zawierającej 40—60% wody, 45—55 części wagowych siarczanu żelazawego, 15—50 części wagowych mocznika i/lub 20—30 części wagowych chlorku wapnia po rozcieńczeniu 60—80 częściami wody, ogrzewa się mieszając do temperatury 80—95°C i utrzymuje w tej temperaturze w czasie 30—60 minut, po czym produkt reakcji wprowadza się do mieszalnika zawierającego 500—900 części wagowych hydrolizatu białkowego o ciężarze właściwym 1,18—1,21 g/cm³ ogrzanego do temperatury 70—80°C, a następnie dodaje się 50—150 części wagowych ługów posulfitowych zawierających 45—55 części wagowych suchej masy, poddawanych uprzednio fermentacji alkoholowej prowadzonej przy użyciu drożdży w temperaturze 20—30°C przy pH=4—5, całość miesza się w czasie 30—60 minut, a następnie pozostawia do osadzenia się stałych produktów reakcji ubocznych w czasie 30—60 godzin i oddziela ciekły środek pianotwórczy z nad warstwy osadu.