

О. П. Ляпина¹, В. И. Татаренко¹, А. А. Чернов^{1,2}✉

Исследование проблем утилизации фторсодержащих огнетушащих веществ

¹Сибирский государственный университет геосистем и технологий,
г. Новосибирск, Российская Федерация

²Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация
e-mail: a.a.chernov@sgugit.ru

Аннотация. Статья посвящена анализу негативного воздействия на окружающую среду при утилизации огнетушащих веществ с вышедшим сроком их применения. Рассмотрены основные типы пенообразователей, токсичность, порядок и методы их утилизации. Обезвреживание фторсодержащих пен сталкивается с огромными трудностями. Рассмотрены пути деструкции фторированных пенообразователей при термической разложении и трудности в обеспечении высокой эффективности из-за большого содержания воды.

Ключевые слова: утилизация отходов, утилизация огнетушащих веществ, пенообразователи, AFFF

O. P. Lyapina¹, V. I. Tatarenko¹, A. A. Chernov^{1,2}✉

A study of the problems of disposal of fluorine-containing extinguishing agents

¹Siberian State University of Geosystems and Technologies, Novosibirsk, Russian Federation

²Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation
e-mail: a.a.chernov@sgugit.ru

Abstract. This article analyzes the negative environmental impact of disposing of fire extinguishing agents beyond their useful life. The main types of foaming agents, their toxicity, and disposal procedures and methods are discussed. The disposal of fluorinated foams faces significant challenges. The degradation pathways of fluorinated foaming agents during thermal degradation and the challenges of ensuring high efficiency due to their high water content are discussed.

Keywords: waste disposal, foaming agents, AFFF

Введение

Средства пожаротушения являются важным элементом обеспечения пожаро- и взрывобезопасности. Применяемые в огнетушителях твердые порошки и жидкие пенообразующие вещества не являются универсальными и весьма разнообразны. Тактика и способ применения огнетушащих веществ (ОТВ) зависят от вида, классификации и продолжительности пожара. Многие ОТВ имеют длительный срок хранения. Огнетушитель с истекшим сроком хранения и не соответствующий техническим требованиям заменяется на новый [1]. ОТВ из таких огнетушителей собираются в герметическую емкость для изолирования от атмосферы и окружающей среды.

Воздушно-эмульсионные огнетушители с фторсодержащим зарядом представляют особую категорию огнетушащих устройств, которые отличаются от других своей способностью к работе без необходимости перезарядки или технического обслуживания в течение десяти лет. Перезарядка таких устройств представляет определенную трудность, поэтому они часто рассматриваются как одноразовые и заменяются новыми аналогами через десять лет, выбирая наиболее подходящий вариант для защиты соответствующего объекта.

Пенообразователи разделяются на несколько типов в зависимости от химического состава поверхностно-активных веществ:

- синтетические;
- фторсинтетические;
- протеиновые;
- фторпротеиновые.

Они должны соответствовать требованиям ГОСТ Р 50588-2012 [2]. Пенообразователь типа AFFF является однородной жидкостью. Жидкие составы для получения твердеющих и быстротвердеющих огнетушащих пен светло-прозрачная жидкость без осадка и расслоения и должны соответствовать требованиям ГОСТ Р 71031-2023 [3].

Фторированные пенообразователи обладают определенными особенностями, из-за чего они эффективны для тушения пожаров на предприятиях с оборотом нефти и нефтепродуктов. Обладая длительным гарантийным сроком хранения в зависимости от концентрации могут быть совместимы с различными системами дозирования. Гарантийный срок хранения таких пенообразователей составляет от 60 до 192 месяцев.

Основная часть фторированных пенообразователей, которые производятся в России, изготавливается из импортного сырья. Проблемы, связанные с применением таких пенообразователей, включая их токсичность и канцерогенность, активно обсуждаются как в США, так и в европейских странах. Это привлекает внимание и в России. Важно отметить, что фторированные поверхностно-активные вещества, содержащиеся в составе пенообразователей, обладают биологической разлагаемостью и способны причинить серьезный вред окружающей среде. Поэтому применение высокоэффективных фторсодержащих пенообразователей должно быть сведено к необходимому минимуму. После использования пенообразователь должен быть собран и направлен на переработку либо на специализированный полигон для обработки химических отходов.

Для безопасного хранения пенообразователей используются специальные емкости [4]. Эти емкости разработаны и предназначены специально для хранения пенообразователей, обеспечивая сохранность продукта и безопасность хранения. Их использование обусловлено требованиями нормативных документов, регламентирующих процессы хранения и обработки пожаротушающих веществ. В России действует 17 химических предприятий, занимающихся производством пенообразователей по всей стране.

В данной работе изучена специфика использования и утилизации огнетушащих фторсодержащих веществ с вышедшим сроком их применения.

Обезвреживание фторсодержащих огнетушащих веществ

Истекшие сроки гарантии или несоответствие параметров огнетушащих веществ нормативно-техническим документам требуют их регенерации или утилизации, чтобы избежать возможного негативного влияния на окружающую среду и здоровье человека. Утилизация способствует более эффективному использованию ресурсов и снижению негативного воздействия на окружающую среду. Для обеспечения безопасности и экологической чистоты процессов утилизации химических веществ дополнительно применяют обезвреживание.

Пенообразователи синтетические углеводородные общего назначения, в зависимости от их класса опасности, могут быть отнесены к категории малоопасных или умеренно опасных веществ. В концентрированном виде они могут вызывать раздражение кожи и слизистых при контакте, поэтому необходимы меры предосторожности при обращении с ними. Недопустимо сбрасывать или сливать огнетушащие вещества без предварительной обработки, чтобы избежать загрязнения окружающей среды. Потерявшие свои свойства пенообразователи могут быть использованы при тушении пожаров или для очистки металлических поверхностей. Важно, чтобы подразделения пожарной охраны не использовали устаревшие пенообразователи с высоким содержанием вредных компонентов. Синтетические углеводородные пенообразователи могут быть переработаны для использования в других целях, обеспечивая безопасность и эффективность их применения.

Необходимо строго соблюдать запрет на сброс огнетушащих веществ (ОТВ) без их предварительной обработки, чтобы избежать загрязнения окружающей среды. Использованные пенообразователи, потерявшие свои свойства и не подлежащие восстановлению, могут быть переработаны как смачиватели для тушения пожаров класса А или в качестве водных растворов при очистке загрязненных металлических поверхностей.

Пожарным подразделениям запрещено применять "жесткие" биологические пенообразователи ПО-6К, ПО-1, ПО-1Д, представляющие собой алкилбензолсульфонаты на керосиновой основе первого поколения, выпускавшиеся до 1970-х годов.

Утратившие свои функциональные свойства синтетические углеводородные пенообразователи типа S, могут быть использованы в качестве смачивателей для тушения твердых горючих материалов, основы моющих средств для очистки загрязненных нефтью и нефтепродуктами металлических поверхностей.

Пенообразователи на основе алкилсульфатов триэтаноламина характеризуются быстрым и умеренным разложением с временем биоразложения от 3 до 7 суток [5]. Это быстроразлагаемые и умеренно разлагаемые смачиватели и пенообразователи второго поколения WA. В производственные сточные воды сбрасываются и смываются без предварительной переработки при соблюдении предельно допустимых концентраций и рекомендаций производителя обильной

струей воды. Разбавление водой перед сбросом в производственные сточные воды должно быть не менее чем в 600 раз. Допустимая концентрации ПАВ в технической воде составляет не более 20 мг/л активного вещества.

На очистные сооружения биологического типа нельзя сливать пенообразователи типов AFFF, FP, FFFP, S/AR, P/AR, AFFF/AR, FP/AR, FFFP/AR, AFFF/AR-LV. Производители, закрывая гидрофильную часть молекул, перфторированных ПАВ углеводородными фрагментами, могут ввести потребителей в заблуждение относительно токсичности и биоразлагаемости этих продуктов. Молекулы частично биоассимилируются до стадии $C_nF_{2n+1}-X$, обладающей высокой токсичностью по сравнению с исходными соединениями. В работе [5] показано, что методы очистки сточных вод с помощью каталитических систем малоэффективны для разрушения фторированных ПАВ даже с последующей сорбцией углями.

За любой возможный ущерб окружающей среде отвечает организация, управляющая системой пожаротушения. ВНИИПО разработало рекомендацию [6] обезвреживания всех видов пенообразователей методом сжигания концентрата или раствора при температуре свыше 1000 °С. При этой температуре фторсодержащие компоненты пенообразователя разлагаются на углеводороды и HF. Также допускается переработка концентрата или готового рабочего раствора пенообразователя на предприятии, выпускающем данный продукт. В то же время некоторые заводы, такие как ООО «Завод Спецхимпродукт», предлагает полный комплекс услуг по утилизации для огнетушащих веществ любых производителей. [7].

Министерство обороны США использует пенополиэтилен AFFF с 1970-х годов для тушения пожаров авиационного топлива и других пожаров, связанных с нефтепродуктами. Однако с 2023 года министерству запрещено закупать новый AFFF, и в настоящее время оно занимается заменой AFFF на новые типы не содержащих фтора противопожарных средств, известных как F3. [8]. Рассматриваются несколько вариантов утилизации более 2 миллионов галлонов устаревшей водорастворимой пенообразующей пены, используемой для тушения пожаров, а также около 1,5 миллионов галлонов, загрязненных ПФАС смывов с оборудования. На основе обновленных рекомендациях EPA 2024 года были представлены подробные сведения о доступных технологиях и поощрялось использование вариантов уничтожения и утилизации, которые имеют меньший потенциал выброса ПФАС в окружающую среду. Основные пути это захоронение и сжигание.

Полигоны для захоронения опасных отходов представляют собой эффективный вариант утилизации только в случае наличия высокоуровневых инженерных средств контроля, которые минимизируют случаи выброса ПФАС в окружающую среду, таким как системы с двойной защитной мембраной, обеспечивающие сбор фильтрата и обнаружение утечек. Однако, они могут выбрасывать в окружающую ПФАС даже при наличии надлежащих композитных защитных покрытий и систем сбора газа и фильтрата.

Для утилизации пены Министерство обороны США также рассматривает установки по регенерации активированного угля, которые используют грану-

лированный активированный уголь для очистки воды от ПФАС. Среди перспективных методов, отмечается механохимическая деградация, электрохимическое окисление, газификация, пиролиз и окисление в сверхкритической воде. Все эти методы обладают потенциалом для уничтожения фторсодержащих пен, образуют минимальное количество или вовсе не создают опасных остатков или побочных продуктов, легко доступны коммерчески и экономически эффективны. Особо отмечается окисление в сверхкритической воде, для которой имеются экологические разрешения или нормативы, позволяющие их применять на коммерческих объектах.

В руководящем документе Министерства обороны США отменили мораторий на сжигание опасных отходов, утверждая, что недавние исследования продемонстрировали улучшение этого метода. Особое внимание уделено работе компании Clean Harbors, совместно с Агентством по охране окружающей среды и Пентагоном, по испытанию высокотемпературной установки для сжигания опасных отходов в штате Юта. Проведенные испытания показали, что установка сжигания отходов в кипящем слое Clean Harbors способна уничтожать до 99,9999 % химических веществ PFAS в определенных материалах, что соответствует самым строгим стандартам качества атмосферного воздуха.

Однако, фторсодержащая пена это, прежде всего, раствор с небольшим количеством фторПАВ. Конкретный состав AFFF, содержащего ПФАС и используемого в полевых условиях зачастую неизвестен. Основными компонентами концентрата AFFF являются вода, органические растворители и фторсодержащий ПАВ:

- Вода, 60 %
- Полипропилен гликоль $C_3H_8O_2$, 20 %
- Додеканол $C_{12}H_{26}O$, 9%
- Perfluorooctanoic acid (PFOA) $C_8HF_{15}O_2$, 6 % (или Perfluorooctanesulfonic acid (PFOS)
- Сульфат магния $MgSO_4$, 5 %

В работах [9–12] были сделаны попытки проанализировать состав продуктов термической деструкции в печи и пламени PFOA. На рисунке 1 показана схема первичной деструкции PFOA, очевидно характерная для всех фторПАВ и заключающаяся в отрыве HF.

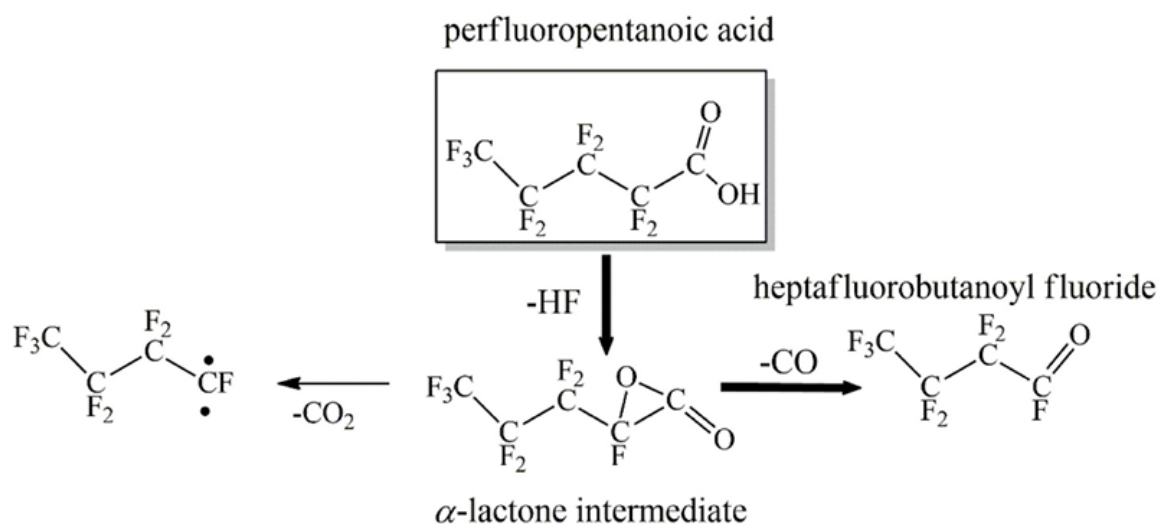
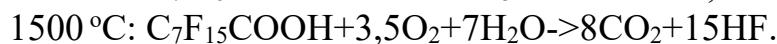
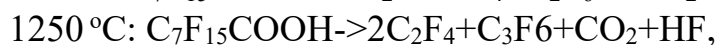
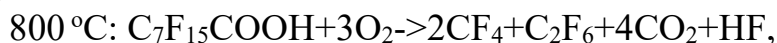


Рис. 1. Начало термической деструкции типичного PFOA [12].

В работе [11] показано, что при температурах меньше 700 °С эффективность термического уничтожения фторПАВ невелика, много побочных продуктов. Такая температура реализуется, как правило, в термических инсenerаторах. При повышении температуры состав продуктов горения изменяется в лучшую сторону:



Поскольку основную часть пены составляет вода и углеводороды, то возможно целесообразно сжигать фторсодержащую пену в факельной горелке, как это показано на рисунке 2. Однако, эффективность такого метода не известна и требует тщательного исследования. Из опыта эксплуатации таких установок выявлено, что частицы нефтеэмульсии (смесь воды и нефти) могут выпадать из горячей части факела в более холодную и падать на землю без разложения.



Рис. 2. Факельная установка уничтожения частиц нефтеэмульсии

Заключение

Фторсодержащий пенообразователь АFFF «Аквафом» содержит 6 % вредных веществ PFOA или PFOS. Он эффективен при тушении пожаров на производственных объектах, связанных с добычей и переработкой нефти. Однако в настоящее время требуется использовать безопасные компоненты, соответствующие стандартам ГОСТ РФ и условиям Стокгольмской конвенции, к которой Россия присоединилась в 2011 году. Утилизация запасов пенообразователей АFFF заключается в разбавлении водой до концентрации по активному веществу 20 мг/л для технической воды или до 0,5 мг/л если нет промышленной канализации [13]. Это сильно затрудняет процесс избавления от фторсодержащих пен из-за большого количества воды, подаваемой в горелку, и, соответственно, сильное охлаждение факела. Отправка на завод вызывает сильную проблему из-за сложности логистики.

Ущерб от пожаров на объектах, связанных с добычей и переработкой нефти, очень велик, а опасность фторсодержащих веществ еще до конца не оценена и не осознана в РФ. Поэтому в нормативных документах и официальных методиках присутствует мнение о равной или даже меньшей величине ущерба от экологического загрязнения «вечными химикатами» по сравнению с пожарами. Это затрудняет выполнение условий Стокгольмской конвенции. В США и ЕС более сильно выражено мнение о необходимости прекращения использования таких пенообразователей и утилизации их запасов, хотя и там до сих пор от них не могут полностью отказаться.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ГОСТ Р 59641-2021 Средства противопожарной защиты зданий и сооружений. Средства первичные пожаротушения. Руководство по размещению, техническому обслуживанию и ремонту. Методы испытаний на работоспособность (с Изменением № 1)
2. ГОСТ Р 50588-2012 Пенообразователи для тушения пожаров. Общие технические требования и методы испытаний (с Поправкой)
3. ГОСТ Р 71031-2023 Специализированные жидкие композиции для получения твердеющих и быстротвердеющих огнетушащих пен. Общие технические требования. Методы испытаний.
4. СП 485.1311500.2020 "Системы противопожарной защиты. Установки пожаротушения автоматические. Нормы и правила проектирования"
5. Бочаров В.В, Раевская М.В. Пенообразователи для тушения пожаров на основе перфторированных пав. Оценка их биоразлагаемости и возможных методов утилизации, Вестник ТГУ, т.19, вып.5, 2014, 1384-1387
6. Порядок применения пенообразователей для тушения пожаров. Рекомендации (утв. ФГБУ ВНИИПО МЧС России 29.03.2022
7. <https://www.spena.ru/services/regeneration/?ysclid=mnpw6omfeq121289698>
8. <https://www.manufacturingdive.com/news/trumps-901b-defense-law-manufacturing-shipbuilding-CRMN-DIB/808443/>
9. Lloyd J. Winchell, John J. Ross, Martha J. M. Wells, Xavier Fonoll, John W. Norton, Katherine Y. Bell Per- and polyfluoroalkyl substances thermal destruction at water resource recovery facilities: A state of the science review, Water Environment Research Volume 93, Issue 6, 2021, 826 – 843, <https://doi.org/10.1002/wer.1483>

10. M. Urciuolo, R. Migliaccio, B. Ciccone, G. Ruoppolo, A. de Folly d'Auris, S. Frisario, D. Panepinto, G. Premoli, B. Ruffino, M. Zanetti Experimental investigation on PFAS degradation through municipal sludge combustion processes Applied Thermal Engineering 276 (2025) 127006, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2025.127006>
11. Jason Kovacs, Richard Higgins, Nathalie Ionesco, Young Cho Environmental impact of PFAS incineration, Waste Management Bulletin, Volume 3, Issue 3, September 2025, 100202, <https://doi.org/10.1016/j.wmb.2025.100202>
12. Mohammednoor Altarawneh, Mansour H. Almatarneh, Bogdan Z. Dlugogorski Thermal decomposition of perfluorinated carboxylic acids: Kinetic model and theoretical requirements for PFAS incineration, Chemosphere, Volume 286, Part 2, January 2022, 131685, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131685>
13. https://www.pnx-spb.ru/media_centra/mneniya-i-publikacii/pozharnaya-bezopasnost-s-pe-noobrazovatelem-afff-i-ekologiya-rekomendatsii-pozhneftekhim/?ysclid=mnpw38r85e592033482

© О. П. Ляпина, В. И. Татаренко, А. А. Чернов, 2026