NGHIÊN CỬU LỰA CHỌN HỆ CHẤT HOẠT ĐỘNG BÈ MẶT DÙNG TRONG SẢN XUẤT CHẤT CHỮA CHÁY DẠNG BỘT

Đại úy, ThS. LÝ MANH QUÂN Viện Hóa học Môi trường Quân sự, Bộ Tư lệnh Hóa học, Bộ Quốc phòng Trung tá, PGS, TS. NGUYÊN TUÁN ANH Trưởng Khoa Chữa cháy, Trường Đại học PCCC Đại úy, ThS. DƯƠNG VĂN NĂM Khoa Chữa cháy, Trường Đại học PCCC

Tóm tắt: Chất chữa cháy dạng bọt được sử dụng hiệu quả để dập tắt đám cháy nhóm B và một số đám cháy nhóm A như nhựa, cao su,... trong đó có chất chữa cháy dạng bọt tạo màng nước AFFF. AFFF là chất cô đặc tạo màng dạng nước bao gồm chất hoạt động bề mặt fluorocarbon và hydrocacbon được pha trộn với dung môi, chất bảo quản và các phu gia khác nhau. Trong bài báo này, nhóm tác giả nghiên cứu một số tính chất của chất tạo bọt như: sức căng bề mặt, đô giãn nở, thời gian tiết nước 25%, hệ số lan truyền của chất hoạt động bề mặt fluorocarbon và hydrocacbon, hiệu suất dập cháy quy mô nhỏ và thời gian cháy lại. Từ đó, lựa chon hệ chất hoạt đông bề mặt cho sản xuất bọt chữa cháy màng nước AFFF.

Từ khóa: bọt cô đặc, AFFF, chất hoạt động bề mặt, thời gian cháy lại.

Abstract: Fire extinguishing foam is used to effectively extinguish class B fires and certain class A fires such as those involving plastic, rubber, etc., including aqueous film forming foam (AFFF). AFFF is an aqueous film forming concentrate consisting of fluorocarbon and hydrocarbon surfactants mixed with solvents, preservatives and various additives. In this paper, the authors examine some properties of foam concentrate such as surface tension, expansion, 25% drainage time, spreading coefficient of fluorocarbon and hydrocarbon surfactants, small - scale fire extinguishing performance and burnback time. Accordingly, the surfactants are selected for the production of AFFF.

Keywords: Foam concentrate, AFFF, surfactant, burnback time.

Ngày nhận bài: 20/10/2020; Ngày thấm định: 22/11/2020; Ngày duyệt đăng: 05/7/2021.

1. Đặt vấn đề

Chất chữa cháy dạng bọt được sử dụng hiệu quả trong chữa cháy các đám cháy nhóm B (nhiên liệu Hydrocarbon) hơn so với các chất chữa cháy khác như: nước, khí CO, bột chữa cháy ABC,...) với những ưu điểm như: khả năng hấp thụ nhiệt của đám cháy, khả năng cách ly hơi chất cháy với nguồn nhiệt và ôxy, dễ dàng sử dụng cũng như hàm lượng sử dụng thấp, an toàn với con người và môi trường [2,3]. Hiện nay, hầu hết các sản phẩm chữa cháy dạng bọt được sử dụng để chữa các đám cháy trong hầu hết các lĩnh vực công nghiệp, cũng như khu vực dân cư [11].

Chất tạo bọt chữa cháy kết hợp với nước tạo thành dung dịch bọt chữa cháy với những đặc tính chữa cháy như:

- Hình thành lớp màng bọt bao phủ lên bề mặt chất cháy, cách ly ôxy/không khí tiếp xúc với hơi chất cháy và nguồn nhiệt.
- Nước trong màng bọt làm giảm nhiệt đô vùng cháy và bề mặt. chất cháy, do đó, làm giảm nhiệt độ bắt cháy của chất cháy.
- Với thành phần cấu tạo thân thiên với môi trường và con người, bọt chữa cháy thu được sau khi sử dụng dễ dàng được làm sạch và an toàn với môi sinh.

- Tương thích tốt với các vật liệu bảo quản và vận hành.
- Độ ổn định cao nên tuổi thọ sử dụng có thể đến 20-25 năm trong điều kiện quản tốt.

Việc nghiên cứu, sản xuất chất tạo bọt có ý nghĩa quan trong góp phần cung cấp chất chữa cháy hiệu quả cho lực lượng chữa cháy chuyên nghiệp. Trong đó, việc nghiên cứu, lưa chon chất hoạt động bề mặt có vai trò quan trong. Chất hoạt động bề mặt (HĐBM) là các phân tử liên kết tự phát với nhau tạo thành các bong bóng kín, đây là những hợp chất làm giảm sức căng bề mặt giữa hai chất lỏng, giữa chất khí với chất lỏng hoặc giữa chất lỏng và chất rắn.

Việc lựa chọn các chất HĐBM là một trong những bước quan trong trong quá trình chế tạo bot AFFF dựa trên các tiêu chí về kinh tế và kỹ thuật. Tiêu chí về kinh tế chủ yếu là giá thành của các chất HĐBM (chất HĐBM cation thường đắt, loại anion thì có giá thành rẻ hơn...). Ngược lại, tiêu chí kỹ thuật lại rất phức tạp, phụ thuộc từng loại đám cháy. Khi xét đến tiêu chí về mặt kỹ thuật đối với các chất HĐBM hợp phần, cần xét đến các đặc tính lý hóa như độ nở, thời gian bán hủy, những thay đổi sức căng bề mặt và giao diện [1]. Do đó, chất HĐBM dùng trong chế tạo chất tạo bọt chữa cháy phải đáp ứng yêu cầu sau:

- Có đặc tính tạo bọt tốt.
- Làm giảm sức căng bề mặt phân giới và hệ số lan truyền tốt nhất.
 - Có đô nở cao và thời gian tiết nước 25 % tốt nhất.
- Tạo mẫu bọt có hiệu năng dập cháy và thời gian chống cháy lai đạt hiệu quả cao nhất [3, 4, 5].

2. Phương pháp thực nghiệm

2.1. Lựa chọn vật liệu

Chất tạo bọt chữa cháy là hệ gồm nhiều chất hoạt động bề mặt nhằm làm giảm sức căng bề mặt của nước và tạo màng cùng kết hợp với dung môi và phụ gia để tăng cường khả năng tạo bọt, độ bền của bọt. Do đó, trong bài báo này nhóm nghiên cứu sẽ nghiên cứu, lựa chọn một số nguyên vật liệu dưới đây:

- Chất hoạt động bề mặt hệ anion: (Sodium Lauryl Sulfate (cas 151-21-3), Sodium Lauryl Ether Sulfate (cas 68891-38-3), TEA-Lauryl Sulfate (90583-18-9)).
- Chất hoạt động bề mặt hệ non-ionic: (C₈₋₁₀ alkyl glucoside (cas 68515-73-1), C₁₂₋₁₄ alkyl glucoside (cas 110615-47-9)).
- Chất hoạt động bề mặt hệ lưỡng tính: (Lauramidopropyl Betaine (cas 4292-10-8), Cocamidopropyl Hydroxysultaine (cas 691400-36-9)).
 - Chất hoạt động bề mặt gốc fluor: (Amphoteric perfluorinated).
 - Dung môi hòa tan: Butyl Carbitol (Cas 112-34-5).
 - Nước khử ion có pH ≈ 7.5.

2.2. Khảo sát đặc tính tạo bọt

Khả năng tạo bọt của các chất hoạt động bề mặt được so sánh với nhau dựa theo đô cao bot tạo thành khi khảo sát ở cùng nồng độ và nhiệt độ khảo sát. Chiều cao bọt được xác định trên máy phân tích bọt Ross Miles - RMFA được xản xuất bởi Kruss.

Chiều cao bọt được tính theo công thức:

Trong đó:

H, là tổng chiều cao cột chất lỏng và bọt trong cột, mm;

H, là chiều cao cột chất lỏng, mm.

2.3. Sức căng bề mặt

Sức căng bề mặt được kiểm tra bằng phương pháp vòng DuNouy, trên máy Tensiometer K11 được sản xuất bởi Kruss. Đơn vị đo là mN/m (theo TCVN 7278-1:2003).

2.4. Sức căng mặt phân giới và hệ số lan truyền

a. Sức căng mặt phân giới

Sức căng bề mặt phân giới được thực hiện theo phương pháp vòng DuNouy trên thiết bị Tensiometer K11 được sản xuất bởi Kruss (theo phương pháp thử nghiệm ASTM D 971-12, Cyclohexane đóng vai trò pha nhiên liệu) [7].

b. Hệ số lan truyền

Hệ số lan truyền được tính theo công thức:

$$S = \sigma_s - \sigma_l - \sigma_{ls} (mN/m)$$

Trong đó:

σ_s - sức căng bề mặt của pha lỏng lan truyền, mN/m;

σ, – sức căng bề mặt của pha lỏng bên dưới, mN/m;

σ_{LS} – sức căng bề mặt phân giới giữa 2 pha lỏng, mN/m.

2.5. Độ nở và thời gian tiết nước 25% của dụng dịch bọt a. Đô nở

Theo tiêu chuẩn TCVN 7278-1:2003, độ nở (bội số nở) được định nghĩa là tỷ số giữa thể tích bọt được tạo thành và thể tích dung dịch tạo bọt [10].

Độ nở E được xác định theo phương trình:

$$E = \frac{V}{m_2 - m_1}$$

Trong đó: V - thể tích bình thu, I;

m, - khối lượng bình thu rỗng, kg;

m, - khối lượng bình thu đầy bọt, kg.

Thừa nhận tỷ trọng của dung dịch bọt là 1.0 kg/l (theo Phụ luc F TCVN7278-1:2003).

b. Thời gian tiết nước 25%

Theo định nghĩa từ tiêu chuẩn TCVN 7278-1:2003, thời gian tiết nước 25% là thời gian 25% lượng chất lỏng tách ra từ bọt. Được xác định trên cùng thiết bị với phương pháp xác định độ nở của dụng dịch bọt [10].

2.6. Hiệu năng dập cháy quy mô nhỏ

Các mẫu thử nghiệm được đánh giá khả năng dập cháy dựa trên các tiêu chí của phụ lục I tiêu chuẩn TCVN 7278-1:2003, các tiêu chí đánh giá bao gồm [10]:

- Thời gian kiểm soát 90%;
 Thời gian dập cháy hoàn toàn;
- Thời gian kiểm soát 99%; Thời gian cháy lại hoàn toàn.

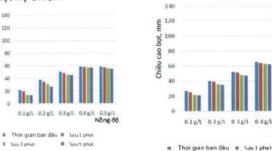
Kết quả và thảo luận

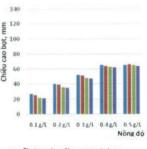
3.1. Khảo sát lưa chọn tác nhân tạo bọt của chất hoạt động bề mặt hydrocacbon anion và lưỡng tính

Các mẫu chất hoạt động bề mặt được khảo sát từ nồng độ 0.1 g/L đến 0.5 g/L trong nước cất, được già hóa trong vòng 24 giờ ở nhiệt đô môi trường. Xác định chiều cao bọt tạo thành trên thiết bị RMFA ở 20°C.

Lần lượt xác định đặc tính tạo bọt của các nguyên liệu: Sodium lauryl sulfate - SLS (Texapon LS30), TEA lauryl sulfate - TLS (Texapon T42), Sodium lauryl ether sulfate -(Texapon N70), Lauramidopropyl Betaine - LAPB (Mackam DAB-ULS) và Cocamido propyl Hydroxysultaine - CAPHS (Mackam 50-SB).

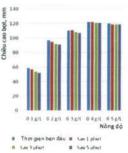
Kết quả phân tích RMFA của dung dịch chất hoạt động bề măt hệ anion:

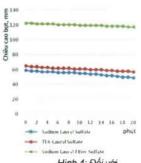




Hình 1: Đối với Sodium lauryl sulfate. Hình 2: Đối với TEA-lauryl sulfate.

NGHIÊN CỦU - TRAO ĐỐI



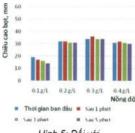


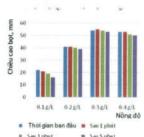
Hình 3: Đối với Sodium lauryl ether sulfate.

Hinh 4: Đối với RMFA theo thời gian.

Từ kết quả phân tích chiều cao bọt của 3 loại chất hoạt động bề mặt, nhận thấy ở nồng độ 0.4 g/L, chất hoạt động bề mặt SLES (tương đương với 0.57 g/L Texapon N70) có khả năng tạo bọt và tính ổn định bọt tốt nhất.

Kết quả phân tích RMFA của dụng dịch chất hoạt động bề mặt hệ lưỡng tính:

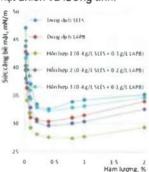


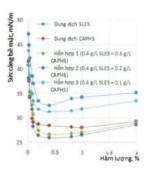


Hình 5: Đối với Lauramidopropyl Betaine.

Hinh 6: Đối với Cocamidopropyl Hydroxysultaine.

Kết quả phân tích sức căng bề mặt của hỗn hợp hoạt động bề mặt anion và lưỡng tính:





Hình 7: Đối với hỗn hơp Sodium lauryl ether sulfate và Lauramidopropyl betaine.

Hình 8: Đối với hỗn hơp Sodium lauryl ether sulfate và Cocamidopropyl hydroxysultaine.

Dựa trên các kết quả phân tích khả năng phân tích khả năng tạo bọt và sức căng bề mặt của hỗn hợp với SLES của chất hoạt động bề mặt LAPB và CAPHS, nhận thấy hỗn hợp chứa 0.4 g/L SLES và 0.2 g/L CAPHS cho kết quả tốt nhất.

3.2. Khảo sát lựa chọn nồng độ sử dụng của chất hoạt động bề mặt gốc flo

Trong phần này, nhóm nghiên cứu khảo sát trực tiếp nguyên liệu

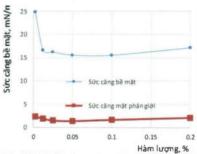
Capstone 1157, sử dụng phương pháp xác định sức căng bề mặt và hiệu năng dập cháy quy mô nhỏ (theo phụ lục l của tiêu chuẩn TCVN 7278-1:2003) để lựa chọn nồng độ sử dụng thích hợp nhất.

a. Xác định giá trị sức căng bề mặt của dung dịch chứa Capstone 1157

Lần lượt xác định giá trị sức căng bề mặt và hệ số lan truyền của dụng dịch hoạt động bề mặt Capstone ở hàm lượng 0.0025 % - 2.5 % khối lượng. Sức căng bề mặt của Cyclohexane ở 20 °C có giá trị σ_s = 24.95 mN/m.

Bảng 1: Giá tri SCBM và hệ số lan truyền của dung dịch

0.0	0 . 20 0 C	oLS, 20 oC mN in	S mNm
0.0025	24.79	2.34	- 2.18
0.0125	16.52	1.89	6 54
0.025	16 14	1.48	7.33
0.05	15.51	1.36	8.08
0.1	15.50	1.65	7.8
0.2	17.13	2.13	5.69



Hinh 9: SCBM của dụng dịch theo hàm lượng %.

Từ kết quả phân tích trên, nhận thấy khoảng nồng độ sử dụng từ 0.0125% đến 0.1% khối lượng là phù hợp sử dụng cho chất tạo bọt cô đặc.

Từ nồng độ của Capstone 1157 trong dung dịch là 0.0125% -0.1%, xác định phần trăm khối lượng dung dịch Capstone 1157 để điều chế dung dịch chất tạo bọt 3% như sau (dung dich Capstone 1157 có chứa 40% Capstone 1157):

 $(0.0125 \times 100/40) : 0.03 = 1.04\%$ và $(0.1 \times 100/40) : 0.03 = 8.33\%$ b. Xác định hiệu năng dập cháy quy mô nhỏ

Sau khi xác định giá trị sức căng bề mặt ở các hàm lượng khác nhau, lập công thức thử nghiệm chất tạo bọt cô đặc 3%, với các thành phần:

- Sử dụng 0.4 g/L SLES và 0.2 g/L CAPHS CAPHS tương đương với 1.90% khối lượng Texapon N70 và 1.34% khối lượng CAPHS trong công thức bot cô đặc 3%.
- Hàm lượng sử dụng Capstone 1157 từ 1.04% 8.33% khối lương.
- Butyl carbitol làm dung môi phân tán với hàm lượng 8.0% khối lương.
- Nước khử ion.

Các mẫu thử nghiệm này được xác định các thông số theo phụ lục I, tiêu chuẩn TCVN 7278-1:2003, có kết quả như bảng sau:

Các kết quả được so sánh với 2 mẫu bọt trên thị trường, mẫu bọt (ký hiệu B1) và mẫu bọt (ký hiệu B2), trong đó mẫu B1 là mẫu bọt AFFF 3% của Công ty Vinafoam và mẫu B2 là mẫu bọt AFFF 3% được nhập khẩu từ Ấn Đô.

Bảng 2: Kết quả thử nghiệm khi sử dụng dung dịch Capstone với các nồng độ khác nhau.

Thành phần	CT1 (%)	CT2 (%)	CT3 (%)	CT4 (%)	B-1	B-2
Nước khử ion	87.72	86.68	84.60	80.44	-	-
Butyl Carbitol	8.00	8.00	8.00	8.00	-	-
Texapon N70	1.90	1.90	1.90	1.90	-	-
Mackam 50-SB	1.34	1.34	1.34	1.34	-	-
Capstone 1157	1.04	2.08	4.16	8.33	-	-
Kiểm soát 90%	1'45"	1'27"	49"	35"	41"	28"
Kiểm soát 99%	1'50"	1'31"	52"	40"	54"	35"
Dập tắt	2'16"	1'33"	55"	43"	59"	38"
Cháy lại 100%	4'22"	7'30"	9'07"	10'23"	9'50"	11'20"

Từ kết quả thử nghiệm, nhận thấy thời gian dập tắt càng ngắn càng làm tăng thời gian chống cháy lại, công thức CT3 có thông số gần tương đồng với mẫu bọt B-1 (sản phẩm bọt trong nước) và công thức CT4 có thông số gần tương đồng với mẫu bọt B-2 (sản phẩm bọt nước ngoài), tuy nhiên công thức CT4 có hàm lượng sử dụng nguyên liệu Capstone 1157 lớn dẫn đến giá thành sản phẩm cao.

Như vậy, lựa chọn công thức bọt CT3 với 4.16% khối lượng Capstone 1157 đảm bảo hiệu quả dập cháy và hiệu quả kinh tế để cho các khảo sát tiếp theo.

3.3. Khảo sát lựa chọn tác nhân tạo bọt của chất hoạt động bề mặt hydrocacbon no-ionic

Nhóm nghiên cứu lựa chọn công thức CT3 (chứa 4.16% khối lượng Capstone 1157) kết hợp với nguyên liệu Milcoside 100 và Milcoside 200. Tiến hành khảo sát độ nở và thời gian tiết nước của các mẫu từ CT 3-a đến CT 3-h.

Bảng 3: Bảng khảo sát các nồng độ chất HĐBM hydrocacbon no-ionic.

Thành phần	CT 3	СТ 3-а	CT 3-b	CT 3-c	CT 3-d	B-1	B-2
Nước khử ion	84.60%	82.52%	80.44%	78.36%	76.28%	-	-
Butyl Carbitol	8.00%	8.00%	8.00%	8.00%	8.00%	•	-
Texapon N70	1.90%	1.90%	1.90%	1.90%	1.90%	•	-
Mackam 50-SB	1.34%	1.34%	1.34%	1.34%	1.34%	-	-
Capstone 1157	4.16%	4.16%	4.16%	4.16%	4.16%		(7)
Milcoside 100	-	2.08%	4.16%	6.24 %	8.32%	-	(=)
Độ nở	6.3	7.5	8.4	9.6	10.3	8.3	8.0
Tgian TN 25%	1'36"	2'18"	2'50"	3'08"	3'14"	2'48"	2'30"

Với Milcoside 200:

Thành phần	CT 3	CT 3-e	CT 3-f	CT 3-g	CT 3-h	B-1	B-2
Nước khử ion	84.60%	82.52%	80.44%	78.36%	76.28%	-	-
Butyl Carbitol	8.00%	8.00 %	8.00%	8.00%	8.00%	-	-
Texapon N70	1.90%	1.90 %	1.90%	1.90%	1.90%	-	-
Mackam 50-SB	1.34%	1.34%	1.34%	1.34%	1.34%	-	•
Capstone 1157	4.16%	4.16%	4.16%	4.16%	4.16%	-	-
Milcoside 200	-	2.08%	4.16%	6.24%	8.32%	-	-
Độ nở	6.3	7.0	7.6	8.1	8.6	8.3	8.0
Tgian TN 25%	1'36"	2'05"	2'29"	3'00	3'25"	2'48"	2'30"

Trong các số liệu nghiên cứu, các mẫu CT 3-b/c/d (sử dụng Mackam Milcoside 100) và các mẫu CT 3-g/h (sử dụng Mackam Milcoside 200) cho kết quả giống nhau và tương đồng với 2 mẫu bọt so sánh. Các mẫu bọt này tiếp tục được đánh giá hiệu năng dập chảy.

NGHIÊN CỨU - TRAO ĐỔI

Thành phần	CT 3-b	CT 3-c	CT 3-d	CT 3-g	CT 3-h	B-1	B-2
Nước khử ion	80.44%	78.36%	76.28%	78.36%	76.28%	140	-
Butyl Carbitol	8.00%	8.00%	8.00%	8.00%	8.00%	(4)	- 1
Texapon N70	1.90%	1.90%	1.90%	1.90%	1.90%		-
Mackam 50-SB	1.34%	1.34%	1.34%	1.34%	1.34%		1-1
Capstone 1157	4.16%	4.16%	4.16%	4.16%	4.16%	-	-
Milcoside 100	4.16%	6.24%	8.32%	-	-	121	-
Milcoside 200	-	(H)	-	6.24%	8.32%	100	-
Kiểm soát 90%	46"	37"	36"	40"	35"	41"	28"
Kiểm soát 99%	50"	42"	44"	46"	38"	54"	35"
Dập tắt	52"	44"	46"	48"	41'	59"	38"
Cháy lại 100%	9'33"	11'13"	11'15"	9'09"	8'32"	9'50"	11'20
				I.			

Như vậy, qua phân tích công thức bọt CT 3-c có các thông số đạt tối ưu hơn các công thức còn lại nên ta lựa chọn các thành phần trong công thức CT3-c để cho điều chế bọt chữa cháy AFFF 3%.

4. Kết luân

Đã lựa chọn được hệ chất hoạt động bề mặt Hydrocacbon anion và non-anion trên cơ sở gốc Acolhol với hàm lượng tối ưu lần lượt là 1.9% và 6.24%, đây là tác nhân tạo bọt chính trong điều chế bọt chữa cháy hòa không khí 3%.

Đã lựa chọn được chất hoạt động bề mặt gốc Hydrocarbon lưỡng tính với hàm lượng tối ưu là 1.34% được thêm vào hệ chất tạo bọt nhằm tăng cường tính tạo bọt và ổn định bọt.

Đã chọn được hàm lượng tối ưu là 4.16% chất hoạt động bề mặt Hydrocacbon gốc Flo dùng cho hệ chất tạo bọt trong điều chế bot chữa cháy AFFF 3%.

Đã lựa chọn được hệ chất hoạt động bề mặt với hàm lượng tối ưu cho sản xuất bọt chữa cháy cô đặc hòa không khí loại AFFF với tỷ lệ trộn 3% theo bảng sau:

П	Thành phần	Hàm lượng	
1	Nước khử ion	78.36%	
2	Butyl Carbitol	8.00%	
3	Texapon N70	1.90%	
4	Mackam 50-SB	1.34%	
5	Capstone 1157	4.16%	
6	Milcoside 100	6.24%	

TÀI LIÊU THAM KHẢO

- 1. Nguyễn Thị Ngoan, Lương Như Hải, Đỗ Sơn Hải, Vương Văn Trường, Nguyễn Thị Mùa, Lê Văn Trụ, Nghiên cứu và lựa chọn hệ chất hoạt động bề mặt dùng trong sản xuất bọt chữa cháy tạo màng nước, Tạp chí Hóa học, 2018.
 - 2. Bikerman J.J.: "Foam", Springer Verlag, Berlin, 1973;
 - 3. Patent US 5085786: "Aqueous Film-Forming Foamable Solution Useful as Fire Extinguishing Concentrate, 1992;
 - 4. Patent US 7005082: "Fluorine-free Fire Fighting Agents and Methods, 2006;
- 5. Mizerski A., Langner M.: "Properties of Foaming Concentrates Containing Mixtures of Sodium Dodecyl Sulfate and Cocamidopropyl Betaine", The Main School of Fire Service, Warsaw, 2009;
 - 6. Korzeniowski S.: "Fluorotelomer Products in the Environment An Update and Future Direction", DuPont, Texas, 2009.
 - 7. ASTM D 971 Interfacial Tension of Oil Against Water by the Ring Method, ASTM, 2012.
 - 8. ASTM D 1173 Foaming Properties of Surface-Active Agents, ASTM, 2015.
- 9. ASTM D 1331 Surface and Interfacial Tension of Solution of Paints, Solvents, Solution of Surface-Active Agents and Related materials, ASTM, 2014.
 - TCVN 7278 Chất chữa cháy Chất tạo bọt chữa cháy, Tiêu chuẩn Việt Nam, 2003.
- 11. Paul Stevenson, Foam Engineering, Department of Chemical and Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Auckland, New Zealand, 2012.