

И. В. Вальцифер

СОЗДАНИЕ ОГNETУШАЩИХ ПОРОШКОВЫХ СОСТАВОВ С СУПЕРГИДРОФОБНЫМИ И ЛЕГКОТЕКУЧИМИ СВОЙСТВАМИ

Ключевые слова: огнетушащий порошковый состав, аммофос, диоксид кремния, супергидрофобность, текучесть порошкового состава.

В рамках настоящего исследования проведена разработка высокоэффективного огнетушащего порошкового состава (ОПС), эффективность и безотказная работа которого обеспечены свободной текучестью состава в процессе его применения с помощью систем ручной и автоматического пожаротушения и минимальным влагопоглощением в процессе хранения. Исследование позволило установить соотношение компонентов функционального наполнителя на основе аморфного диоксида кремния (белая сажа 120 и аэросил 380), благодаря которому возможно регулирование реологических свойств ОПС. Установленный состав наполнителя позволяет максимально эффективно снизить взаимодействие между частицами тушащего компонента состава – фосфатов аммония, что связано с наибольшей площадью покрытия частиц фосфатов и, следовательно, значительным снижением сил сцепления между ними. Массовая доля наполнителя для достижения супергидрофобного состояния состава уменьшается с возрастанием удельной поверхности образца, которая позволяет покрыть большую площадь частиц тушащего компонента при меньшей массовой доле наполнителя. Достижению данного эффекта способствует присутствие частиц аэросил 380, которое, с одной стороны, значительно снижает сопротивление ОПС динамическому течению, с другой стороны, гарантирует супергидрофобное состояние поверхности состава, что приводит к снижению влагопоглощения и слеживаемости ОПС и, следовательно, увеличению срока безотказной работы систем пожаротушения, снаряженных разработанным составом. Увеличение доли введенной добавки выше установленного значения приводит к возрастанию сцепления и влагопоглощения частиц порошкового состава из-за роста размеров агломератов наполнителя, увеличению числа контактов между ними и ухудшению их распределения по поверхности частиц фосфатов аммония.

I. V. Val'tsifer

DEVELOPMENT OF FIRE EXTINGUISHING POWDER FORMULATIONS WITH SUPERHYDROPHOBIC AND EASY-FLOWING PROPERTIES

Keywords: fire extinguishing powder composition, ammophos, silicon dioxide, superhydrophobicity, flowability of powder composition.

Within the framework of this research, we have developed a highly effective fire extinguishing powder composition (FEP). Its efficiency and smooth operation are guaranteed by its flowability during application and minimal moisture absorption during storage. The study has allowed us to determine the optimal proportion of components in the functional filler based on amorphous silica, specifically white soot 120 and Aerosil 380. This enables us to control the rheological properties of FEP, minimizing the interaction between particles of the active extinguishing agent and enhancing flowability. The mass fraction of the filler needed to achieve a superhydrophobic state of the composition decreases as the specific surface area of the sample increases. This allows for a larger area of particles in the extinguishing agent to be covered with a smaller amount of filler. The presence of Aerosil 380 particles significantly reduces FEP resistance to dynamic flow, ensuring a superhydrophobic state of the composition's surface. These results in decreased moisture absorption and increased flowability of FEP, consequently extending the operational time of fire suppression systems equipped with this newly developed composition. An increase in the amount of the added functional filler above a certain level leads to an increase in the adhesion and moisture absorption of the powder particles, as a result of larger agglomerates of filler, more contacts between them, and a worse distribution over the surface of the ammonium phosphate particles.

Введение

При разработке систем автоматического пожаротушения отдается предпочтение установкам, использующим огнетушащие порошковые составы (ОПС) [1, 2]. В тоже время среди доступных вариантов в России отсутствуют высокоэффективные ОПС, способные ликвидировать возгорания максимальной сложности и обладающие высокими эксплуатационными характеристиками, а именно минимальным влагопоглощением и текучестью [3, 4].

В качестве тушащего компонента ОПС служат полидисперсные смеси неорганических солей, ингибирующие процесс горения продуктами, выделяющимися в результате их термического разложения. Наиболее часто в качестве тушащей основы в соста-

вах применяется аммофос (смесь моноаммонийфосфата и диаммонийфосфата), изолирующий очаг возгорания непроницаемой пленкой полифосфата. С целью снижения адсорбции влаги воздуха в качестве гидрофильных компонентов ОПС применяются различные функциональные наполнители (ФН) на основе гидрофобных материалов – модифицированный аморфный диоксид кремния, тальк, стеараты кальция, магния, алюминия [5, 6]. Помимо этого, ФН снижает силы взаимодействия между частицами компонентов состава, повышая общую текучесть ОПС. Разработка ОПС, демонстрирующего не только высокую эффективность пожаротушения, но и легкотекучие и супергидрофобные свойства требует проведения исследований, направленных на определение доли функционального наполнителя (ФН) в составе

для достижения данных характеристик [7 – 10]. В результате ранее проведенных исследований в качестве материала ФН был выбран аморфный диоксид кремния – белая сажа 120 (БС120), проведено исследование процесса поверхностной модификации БС120 и определено влияние ФН на сопротивление течению ОПС [11, 12].

Целью настоящего исследования является установление возможности регулирования реологических свойств ОПС за счет использования совместно с БС120 диоксида кремния марки аэросил 380 в качестве второго компонента ФН. Исследование позволило установить соотношение долей компонентов ФН, при котором достигаются супергидрофобные и легкотекучие свойства ОПС.

Экспериментальная часть

Исследуемые образцы ОПС готовились из полидисперсного порошка аммофоса (ГОСТ 18918-85), получаемого в результате дробления его исходных гранул. Для обеспечения заданных нормативно-технической документацией характеристик ОПС (ГОСТ Р 53280.4-2009), в частности по кажущейся плотности, выбрано следующее соотношение фракций частиц аммофоса [11, 12]: менее 50 мкм (d_{cp} – 15 мкм) и 200-315 мкм (d_{cp} – 280 мкм) – 40/60. Отдельные фракции аммофоса были получены на ситах со следующим размером ячеек: 315 мкм, 200 мкм, 50 мкм, и затем высушивались при 70 °С в течение 1 часа.

Для получения ФН использовали аморфный диоксид кремния – белая сажа БС-120 (ГОСТ 18307-78) и Аэросил 380 (Evonik, Германия) – поверхностная модификация частиц которых осуществлялась 5%-ным раствором полиметилгидросилоксана (ПМГС, Alfa Aesar, Германия) в гексане (ГОСТ 4517-2016) с последующей термообработкой при 150 °С в течение 1 ч [11, 12].

Контактный угол воды на поверхности порошковых составов оценивали с помощью лабораторного гониометра DSA100 («KRÜSS», Германия). Анализ поверхности частиц ОПС осуществлялся методом сканирующей электронной микроскопии с использованием прибора FEI Quanta FEG650 (ThermoFisher Scientific, Нидерланды).

С помощью порошкового реометра FT4 Powder Rheometer (Freeman Technology, Великобритания) определяли текучесть образцов ОПС по значениям их когезии, коэффициента функции истечения в консолидированном состоянии и основной и удельной энергии течения в неконсолидированном состоянии [13 – 15]. Анализ результатов сдвигового теста в консолидированном состоянии позволяет определить сопротивление порошка течению за счет межчастичного взаимодействия и качественно характеризовать режим течения, используя значение коэффициента функции истечения (КФИ): $КФИ < 1$ – «нетекучий»; $1 < КФИ < 2$ – «очень когезионный»; $2 < КФИ < 4$ – «когезионный»; $4 < КФИ < 10$ – «легкотекучий»; $КФИ > 10$ – «свободнотекущий». Динамическое течение порошкового состава в неконсолидированном состоянии характеризуется показателями параметров основной и удельной энергий течения, где, в первом случае, лезвие движется через слой образца вниз,

уплотняя порошок и создавая интенсивный режим течения, во втором случае, лезвие движется вверх, разрыхляя порошок.

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования [11, 12] свойств течения порошковых составов на основе фракции аммофоса размером менее 50 мкм, содержащих в качестве функционального наполнителя белую сажу, показали, что минимальное содержание наполнителя, обеспечивающее легкотекучие свойства (удельная энергия течения – 5,25 мДж/г, когезия – 0,51 кПа, КФИ – 8,30) составляет 5% масс. (табл. 1).

Исследования порошковых композиций с различным содержанием белой сажи в их составе (рис. 1, 2) показывают, что высокое содержание ФН приводит к ухудшению реологических свойств ОПС как в консолидированном, так и в неконсолидированном состоянии вследствие неравномерного распределения наполнителя по поверхности частиц аммофоса (рис. 3).

Таблица 1 – Изменение реологических параметров огнетушащих порошковых составов при различном содержании наполнителя на основе модифицированной белой сажи

Table 1 – Variation of rheological parameters of fire extinguishing powder compositions at different filler content on the basis of modified white carbon black

Доля белой сажи, % масс.	Удельная энергия течения, мДж/г	Когезия, кПа	КФИ
3	8,40	1,30	3,47
4	7,50	0,98	4,52
5	5,25	0,51	8,30
6	5,63	0,60	7,17
7	6,05	0,59	7,19

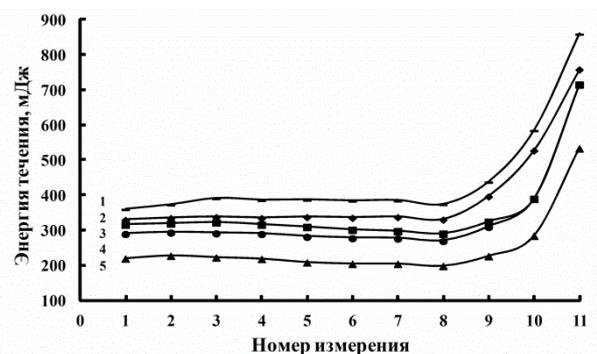


Рис. 1 – Динамическое течение порошковых композиций при скорости движения лезвия: 100 мм/с (1 – 8 измерения); 70 мм/с (9-ое измерение); 40 мм/с (10-ое измерение); с различным содержанием модифицированной белой сажи в составе: 1 – 3% масс.; 2 – 4% масс.; 3 – 7% масс.; 4 – 6% масс.; 5 – 5% масс.

Fig. 1 – Dynamic flow of powder compositions at blade speed: 100 mm/s (1st - 8th measurement); 70 mm/s (9th measurement); 40 mm/s (10th measurement); with different content of modified white carbon black in the composition: 1 - 3 wt. %; 2 - 4 wt. %; 3 - 7 wt. %; 4 - 6 wt.%; 5 - 5 wt. %

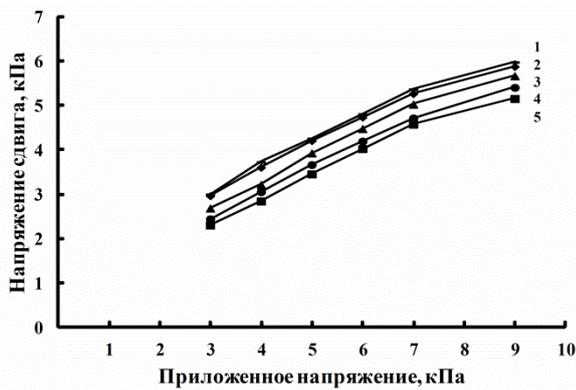


Рис. 2 – Кривые течения порошковых композиций с различным содержанием модифицированной белой сажи: 1 – 3% масс.; 2 – 4% масс.; 3 – 7% масс.; 4 – 6% масс.; 5 – 5% масс.

Fig. 2 – Flow curves of powder compositions with different content of modified white carbon black: 1 - 3 wt. %; 2 - 4 wt. %; 3 - 7 wt. %; 4 - 6 wt. %; 4 - 6 wt. %; 2 - 4 wt. %; 3 - 7 wt. %; 4 - 6 wt. %; 5 - 5% wt

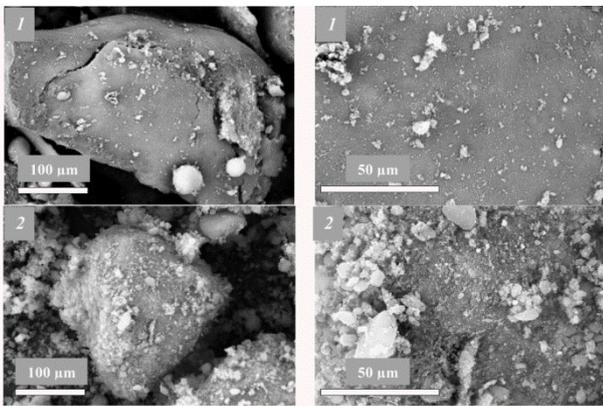


Рис. 3 – Изображения СЭМ поверхности частиц аммофоса в составе порошковых композиций, с содержанием модифицированной белой сажи: 1 – 5% масс., 2 – 7% масс.

Fig. 3 – SEM images of the surface of ammophos particles in powder compositions, with the content of modified white carbon black: 1 - 5 wt%, 2 - 7 wt%

В результате применения в составе ОПС модифицированной белой сажи в количестве до 5% масс. поверхность порошка приобретает супергидрофобные свойства со значением контактного угла воды равным 164,5° (рис. 4). Данная характеристика существенно не изменяется с последующим увеличением доли наполнителя в составе.

Для образца ОПС, тушащий компонент которого представляет двухфракционную смесь частиц аммофоса (размером менее 50 мкм (40%) и 200-315 мкм (60%)), содержащий в составе 5% масс. модифицированной белой сажи, были проведены реологические исследования, позволившие установить оптимальное содержание аэросила 380, при котором наблюдается значительное снижение энергии, затрачиваемой на течение огнетушащего состава в неконсолидированном состоянии. Как видно из представленных зависимостей (рис. 5, табл. 2), введение в состав ФН аэро-

сила 380 в количестве 0,1% позволяет снизить показатели энергии течения ОПС, характеризующие поведение состава в динамическом состоянии при работе систем пожаротушения. С другой стороны, показатели сдвигового теста – когезия и коэффициент функции истечения – постепенно регрессируют с увеличением в составе ФН доли аэросила более 0,1% масс.

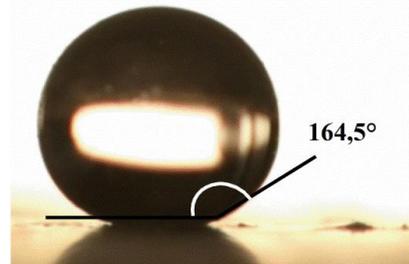


Рис. 4 – Контактный угол воды на поверхности порошкового состава, содержащего 5% масс. модифицированной белой сажи

Fig. 4 – Contact angle of water on the surface of powder formulation containing 5 wt% modified white carbon black

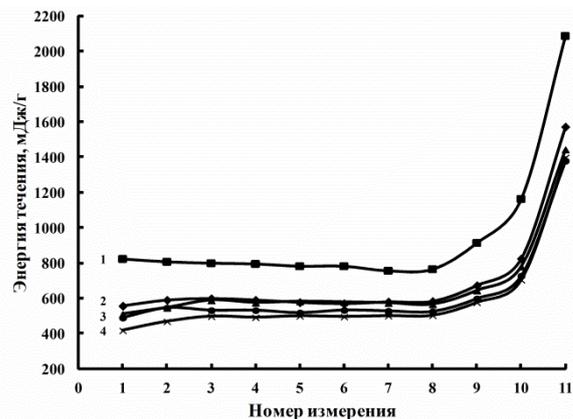


Рис. 5 – Динамическое течение огнетушащих порошковых составов (аммофос + 5% масс. белая сажа) при скорости движения лезвия: 100 мм/с (1 – 8 измерения); 70 мм/с (9-ое измерение); 40 мм/с (10-ое измерение); с различным содержанием аэросила 380: 1 – без добавки; 2 – 0,05% масс.; 3 – 0,5% масс.; 4 – 0,3% масс.; 5 – 0,1% масс.

Fig. 5 – Dynamic flow of extinguishing powder formulations (ammophos + 5% wt. white carbon black) at blade speed: 100 mm/s (1 - 8 measurements); 70 mm/s (9th measurement); 40 mm/s (10th measurement); with different Aerosil 380 content: 1 - without additive; 2 - 0.05% wt; 3 - 0.5% wt.; 4 - 0.3% wt.; 5 - 0.1% wt

В то же время увеличение содержания аэросила до 0,5% масс. (табл. 3) делает невозможным обеспечение необходимых значений кажущейся плотности (уплотненного и неуплотненного) ОПС в соответствии с требованиями НПБ 170-98 (не менее 700 и 1000 кг/м³).

Таблица 2 – Изменение реологических параметров огнетушащих порошковых составов (аммофос + 5% масс. белая сажа) при различной доле модифицированного аэросила в составе функционального наполнителя

Table 2 – Variation of rheological parameters of fire extinguishing powder compositions (ammophos + 5% wt. white soot) at different proportion of modified aerosil in the functional filler composition

Доля аэросила, % масс.	Удельная энергия течения, мДж/г	Когезия, кПа	КФИ
0,00	7,64	0,395	10,2
0,05	6,76	0,469	8,60
0,10	6,35	0,431	9,30
0,30	6,47	0,553	7,35
0,50	6,64	0,587	6,90

Таблица 3 – Влияние содержания модифицированного аэросила в составе функционального наполнителя на значения кажущейся плотности ОПС (аммофос + 5% масс. белая сажа)

Table 3 – Influence of the content of modified aerosil in the composition of the functional filler on the values of apparent density of extinguishing powders (ammophos + 5% wt. white carbon black)

Доля аэросила, % масс.	Кажущаяся плотность ОПС, кг/м ³	
	неуплотненного	уплотненного
0,00	735	1042
0,05	735	1042
0,10	735	1042
0,30	714	1020
0,50	675	980

Например, определено, что для ОПС, содержащего 0,5% масс. аэросила, значения кажущейся плотности составляют 675 и 980 кг/м³, соответственно.

Из результатов исследования сделан вывод о том, что для получения наименьшего сопротивления динамическому течению огнетушащих композиций доля ФН в составе ОПС должна составлять 5,1 % масс., где модифицированного аэросила 380 содержится 0,1% масс., количество модифицированной белой сажи БС-120 составляет 5% масс. от состава ОПС. Использование в составе ФН частиц аэросила 380 значительно снижает сопротивление течению ОПС в неконсолидированном состоянии, что позволяет повысить эффективность автоматических систем пожаротушения за счет увеличения их скорости срабатывания и площади покрытия огнетушащим составом. Кроме того, использование разработанного ОПС для снаряжения ручных и автоматических систем пожаротушения позволит улучшить их эффективность и надежность за счет увеличения скорости срабатывания и предотвращения процесса слеживания в течение всего срока эксплуатации.

Заключение

Проведенные исследования позволили разработать супергидрофобный и легкотекучий ОПС, состоящий из смеси моноаммонийфосфата и диаммонийфосфата (аммофос) и ФН на основе диоксида кремния БС-120 (белая сажа) и аэросила 380.

Определенный состав ФН позволил добиться супергидрофобных свойств поверхности ОПС (со значением контактного угла ~ 165°) и легкотекучего состояния состава (когезия – 0,431 кПа, КФИ – 9,3). Результаты демонстрируют, что наименьшее сопротивление течению ОПС наблюдается при содержании в составе 5% масс. белой сажи и 0,1% масс. аэросила. Данное соотношение компонентов наполнителя позволяет добиться равномерного покрытия частиц аммофоса нанодисперсным диоксидом кремния, максимально эффективно снижающим взаимодействие между компонентами состава и повышающим текучесть ОПС. Присутствие в качестве компонента ФН частиц аэросила позволяет значительно снизить сопротивление огнетушащей композиции в процессе динамического течения (удельная энергия течения – 6,32 мДж/г) при сохранении показателей кажущейся плотности состава в соответствии требованиям нормативных документов.

Кроме того, применение двухкомпонентного ФН в составе ОПС позволило добиться супергидрофобного состояния поверхности состава, что приводит к снижению влагопоглощения и слеживаемости ОПС и, следовательно, увеличению срока безотказного срабатывания ручных и автоматических систем пожаротушения, снаряженных разработанным огнетушащим составом.

Литература

1. X. Wang, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2539 (2023).
2. D. Nolan, *Handbook of fire and explosion protection engineering principles for oil, gas, chemical, and related facilities*. Gulf Professional Publishing, 2019, P. 522.
3. Д.М. Гордиенко, *Пожары и пожарная безопасность в 2017 году*. ВНИИПО, Москва, 2018, 125 с.
4. А.В. Джигрин, Г.А. Поздняков, А.И. Новосельцев, А.П. Корнев, *Безопасность труда в промышленности*. **4**, 22 – 26, (2009).
5. H. Li, J. Hao, Z. Tianwei, Z. Du, *Case Studies in Thermal Engineering*, **41**, 102675 (2023).
6. Z. Lin, T. Zhang, J. Zhang, Z. Chen, Q. Zhang, Y. Yu, Y. Bu, T. Chen, J. Jiang, *J. Loss Prevention in the Process Industries*. **80**, 104886 (2022).
7. A.V. Kunin, S.A. Smirnov, D.N. Lapshin, A.P. Ilin, *Russ J Gen Chem*. **86**, 450–459 (2016).
8. J. Yang, A. Sliva, A. Banerjee, R. N. Dave, R. Pfeffer, *Powder Technology*. **158**, 21– 33 (2005).
9. M. Tanaka, M. Komagata, M. Tsukada, H. Kamiya, *Powder Technology*. 186, 1– 8 (2008).
10. S. Jonat, S. Hasenzahl, A. Gray, P. C. Schmidt, *J. Pharm. Sci.* **93**, 2635 – 2644 (2004).
11. Н. Б. Кондрашова, И. В. Вальцифер, А. Ш. Шамсутдинов, А. С. Старостин, В. А. Вальцифер, *Журнал прикладной химии*. **90**, 10, 1309 – 1314 (2017).
12. Н.Б. Кондрашова, И. В. Вальцифер, А. Ш. Шамсутдинов, А. С. Старостин, В. А. Вальцифер, *Неорганические материалы*. **54**, 10, 1141 – 1146 (2018).
13. R. E. Freeman, J. R. Cooke, L. C. R. Schneider, *Powder Tech.* **190**, 65 – 69 (2009).
14. R. Freeman, *Powder Tech.* **174**, 25 – 33 (2008).

15. M. Leturia, M. Benali, S. Lagarde, I. Ronga, K. Saleh, *Powder Tech.* **253**, 406 – 423 (2014).

References

1. X. Wang, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2539 (2023).
2. D. Nolan, *Handbook of fire and explosion protection engineering principles for oil, gas, chemical, and related facilities*. Gulf Professional Publishing, 2019, P. 522.
3. D.M. Gordienko, *Fires and fire safety in 2017*. VNIPO, Moscow, 2018, 125 p.
4. A.V. Dzhigrin, G.A. Pozdnyakov, A.I. Novoseltsev, A.P. Korenev, *Labour safety in industry*. **4**, 22 - 26, (2009).
5. H. Li, J. Hao, Z. Tianwei, Z. Du, *Case Studies in Thermal Engineering*, **41**, 102675 (2023).
6. Z. Lin, T. Zhang, J. Zhang, Z. Chen, Q. Zhang, Y. Yu, Y. Bu, T. Chen, J. Jiang, *J. Loss Prevention in the Process Industries*. **80**, 104886 (2022).

7. A.V. Kunin, S.A. Smirnov, D.N. Lapshin, A.P. Ilin, *Russ J Gen Chem.* **86**, 450-459 (2016).
8. J. Yang, A. Sliva, A. Banerjee, R. N. Dave, R. Pfeffer, *Powder Technology*. **158**, 21- 33 (2005).
9. M. Tanaka, M. Komagata, M. Tsukada, H. Kamiya, *Powder Technology*. 186, 1- 8 (2008).
10. S. Jonat, S. Hasenzahl, A. Gray, P. C. Schmidt, *J. Pharm. Sci.* **93**, 2635 - 2644 (2004).
11. N. B. Kondrashova, I. V. Val'tsifer, A. Shamsutdninov, A. S. Starostin, V. A. Valtsifer, *Journal of Applied Chemistry*. **90**, 10, 1309 - 1314 (2017).
12. N. B. Kondrashova, I. V. Val'tsifer, A. Shamsutdninov, A. S. Starostin, V. A. Valtsifer, *Inorganic Materials*. **54**, 10, 1141 - 1146 (2018).
13. R. E. Freeman, J. R. Cooke, L. C. R. Schneider, *Powder Tech.* **190**, 65 - 69 (2009).
14. R. Freeman, *Powder Tech.* **174**, 25 - 33 (2008).
15. M. Leturia, M. Benali, S. Lagarde, I. Ronga, K. Saleh, *Powder Tech.* **253**, 406 - 423 (2014).

© **И. В. Вальцифер** – канд. тех. наук, старший научный сотрудник Института технической химии УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, Пермь, Россия, valtsifer.i@itcras.ru.

© **I. V. Val'tsifer** – PhD (Technical Sci.), Senior Researcher at the Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences – Branch of the Perm Federal Research Centre, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia, valtsifer.i@itcras.ru.