

На правах рукописи

СМИРНОВ Сергей Александрович

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ
ОГНЕТУШАЩИХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ АММОНИЯ**

05.17.01 - Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Иваново 2011

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» на кафедре «Технология неорганических веществ».

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Кунин Алексей Владимирович.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, старший научный сотрудник
Вогман Леонид Петрович;
доктор технических наук, старший научный сотрудник
Кочетков Сергей Павлович.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Костромской государственный университет имени Н.А. Некрасова», г. Кострома.

Защита состоится «12» декабря 2011 г. в «10» часов в аудитории Г 205 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.02 при ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «ИГХТУ» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7, Ученый совет. Электронный адрес: dissovet@isuct.ru. Факс: (4932) 325433.

Автореферат разослан «__» _____ 2011 г.

Ученый секретарь совета
д.т.н., доц.

Гришина Е.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Среди современных средств пожаротушения огнетушащие порошковые составы (ОПС) занимают одно из лидирующих мест, так как во многих случаях являются единственным средством подавления возгорания. В настоящее время производство порошковых огнетушителей в европейских странах составляет свыше 85 % от общего числа, а в России – более 60 %, тогда как в 1991 г. этот показатель в нашей стране равнялся 0,5 %.

Многоцелевые порошковые составы используются для тушения пожаров всех классов – АВСЕ (твердые, жидкие, газообразные горючие материалы и установки под напряжением). Сырьем для их производства служат фосфаты аммония (моноаммоний фосфат, диаммоний фосфат, аммофос), так как при повышении температуры они образуют на поверхности горящего материала прочную изолирующую пленку, препятствующую доступу кислорода.

Основными техническими требованиями, предъявляемыми к ОПС, являются огнетушащая эффективность, кажущаяся насыпная плотность, склонность к влагопоглощению и слеживанию, способность к водоотталкиванию, влажность и текучесть, которые зависят от свойств сырья и способов его переработки. Технология получения ОПС, как правило, основана на сухом измельчении исходных компонентов, их классификации и смешении с различными добавками – гидрофобизирующими, антислеживающими, утяжеляющими, инертными к влаге и др. Поскольку фосфаты аммония являются гигроскопичными солями, в состав ОПС вводят гидрофобизирующие добавки – кремнийорганические жидкости ГКЖ, а для придания порошкам текучести применяют высокодисперсный диоксид кремния (кремнезем, белую сажу, аэросил). С целью увеличения насыпной плотности и снижения способности к влагопоглощению используют инертные в водных средах добавки – алюмосиликаты, фосфогипс, слюды, природные цеолиты, кварцевый песок и др. При этом следует корректировать количество вводимых в состав ОПС добавок с учетом поверхностных свойств сырья, что является малоизученным процессом.

Огнетушащая эффективность порошков существенно зависит от дисперсности основного компонента – фосфата аммония. С увеличением содержания частиц размером 30 - 60 мкм она возрастает. Однако в этом случае возникают сложности с созданием огнетушащих композиций с приемлемыми эксплуатационными характеристиками (текучестью, склонностью к влагопоглощению и слеживанию).

В связи с вышеизложенным целесообразно установить факторы, позволяющие управлять процессом производства ОПС. В частности, перспективным представляется учитывать механохимические эффекты, возникающие при разрушении твердых компонентов, входящих в состав ОПС. Таким образом, разработка новых эффективных и экономичных составов с использованием метода механохимической активации исходного сырья для производства ОПС является актуальной задачей.

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является разработка научных основ технологии производства гидрофобизированных огнетушащих порошковых составов на основе фосфатов аммония с повышенной эффективностью тушения пожаров класса АВСЕ, а также снижение затрат на их производство.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- установить пути снижения слеживания фосфатов аммония (аммофоса и монофосфата аммония) при хранении и измельчении;

- исследовать влияние инертных, антислеживающих и вспучивающих добавок на огнетушащие и эксплуатационные свойства ОПС;
- изучить процесс гидрофобизации фосфатов и сульфата аммония с применением методов механохимической активации в вибрационной и шаровой мельницах;
- оценить вклад сульфата аммония в огнетушащую эффективность порошков класса АВСЕ;
- изучить эффекты неаддитивного усиления эффективности воздействия бинарных ингибиторов на основе фосфатов и азотсодержащих добавок при подавлении углеводородного пламени;
- разработать научные основы технологии получения огнетушащего порошка с использованием методов механохимической активации фосфатов и сульфата аммония;
- наработать опытные партии огнетушащих композиций, в производственных условиях провести лабораторные и полигонные испытания по тушению очагов пожаров классов АВ.

Научная новизна работы:

- обоснована необходимость отдельного измельчения основных компонентов огнетушащих порошков для получения фракции тушителя 30 - 60 мкм (фосфаты аммония) и фракции носителя 70 - 140 мкм (сульфат аммония), улучшения эксплуатационных характеристик и увеличения их огнетушащей способности;
- определено влияние инертных и гидрофобизирующих добавок на адгезионные и гидрофобные свойства фосфатов аммония, как в процессе смешения, так и в процессе измельчения; подобран комплекс вводимых в процесс добавок для устранения слеживаемости фосфатов аммония;
- выявлены закономерности влияния механохимической активации на процесс гидрофобизации фосфатов и сульфата аммония полиметилгидридсилоксанами; установлены факторы, влияющие на скорость процесса гидрофобизации огнетушащих порошков;
- экспериментально доказано, что сульфат аммония увеличивает огнетушащую способность, за счет усиления охлаждающего эффекта смеси;
- показана принципиальная возможность вспучивания огнетушащих порошковых смесей на нагретых поверхностях при температурах до 950 °С;
- выявлен и исследован эффект неаддитивного усиления (синергизм) смеси фосфата аммония и карбамида при подавлении углеводородного пламени.

Практическая значимость работы:

- разработан способ получения огнетушащего порошка, включающий отдельную механохимическую активацию целевых компонентов – аммофоса и сульфата аммония, совмещенную с процессом гидрофобизации в присутствии белой сажи;
- разработан способ получения огнетушащего порошка с повышенной огнетушащей эффективностью по классам А и В, что достигается вспениванием на нагретых поверхностях при температурах до 950 °С;
- полученные огнетушащие порошки испытаны в лабораторных условиях в ФГУ ВНИИПО (Московская обл., г. Балашиха) с целью определения огнетушащей их эффективности, рекомендовано их промышленное использование;
- в ЗАО «Экохиммаш» (Костромская обл., г. Буй) наработана опытно-промышленная партия нового ОПС, прошедшая полигонные и лабораторные испытания; определено, что разработанный порошок соответствует ГОСТ Р 53280.4-2009 «Порошки огнетушащие общего назначения. Технические требования. Методы испытаний» и европейскому стандарту EN 615 «Технические требования к огнетушащим порош-

кам», а полигонные испытания указали на обеспечение тушения модельного очага класса 43 А из огнетушителя ОП-5 и модельного очага класса В.

Новизна и практическая значимость предлагаемых технических решений подтверждается решением о выдаче патента РФ (заявка № 2010120898/05 (029740), приоритет 26.05.2010).

На защиту выносятся:

- результаты экспериментальных исследований процессов измельчения и гидрофобизации фосфатов и сульфата аммония;
- результаты термического анализа исходного сырья и полученных ОПС;
- оценка влияния комплексных добавок на свойства полученного огнетушащего порошка;
- технологическая схема производства огнетушащего порошка многоцелевого назначения, полученного с использованием методов механохимической активации;
- результаты испытаний по определению огнетушащих концентраций полученных композиций на установке, для которой подача порошков на очаг осуществляется сверху и под давлением.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных и результатов экспериментальных исследований, постановке задач и проведении экспериментов, написании научных статей, наработке опытных партий огнетушащих композиций.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийской конференции по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ-90» (с международным участием) (Москва, 2008), III Международной конференции «Фундаментальные основы механохимических технологий» – «FBMT 2009» (Новосибирск, 2009), Всероссийском семинаре «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбция» (Иваново, Плес 2009), VIII Региональной студенческой научной конференции «Фундаментальные науки специалисту нового века» (Иваново, 2009), XIII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии» (Суздаль, 2010), V Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем. Крестовские чтения» (Иваново, 2010), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 3 статьи – в журналах, входящих в перечень ВАК РФ, и получено 1 решение о выдаче патента на изобретение.

Достоверность полученных результатов. Результаты диссертационной работы и ее выводы являются достоверными, так как не противоречат фундаментальным представлениям по химии и технологии дисперсных систем и получены с применением современных физико-химических методов исследования.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает введение, анализ литературных источников, описание методов исследований, 3 главы обсуждения результатов эксперимента, выводы и список цитируемой литературы из 169 наименований. Работа изложена на 152 страницах машинописного текста, содержит 50 рисунков и 34 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертации, цель работы. Представлены научная новизна, практическая значимость, апробация результатов работы и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен анализ научно-технической информации по теме диссертации. Представлена классификация основных видов огнетушащих составов для тушения классов АВСЕ, ВСЕ и специального класса Д. Рассмотрены преимущества и недостатки существующих огнетушащих порошковых составов. Проанализированы механизмы огнегашения (разбавление, охлаждение, огнепреграждение, ингибирование, экранирование) и огнезащиты (ингибирование в газовой фазе, огнезащитное действие в твердой фазе). Приведены основные свойства ОПС на основе фосфатов аммония: влагопоглощение, слеживаемость, дисперсность, текучесть, огнетушащая концентрация. Рассмотрены способы измельчения материалов для получения ОПС. На основании анализа литературных данных сделаны выводы об актуальности работы и определены направления исследований.

Во второй главе приведено описание методов исследования и лабораторных установок. Оценку эксплуатационных показателей ОПС проводили по методикам Федерального государственного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны», утвержденным нормативными документами. Измельчение сырья осуществляли в роliko-кольцевой вибромельнице VM-4 (частота колебаний 930 мин⁻¹; амплитуда вибрации в радиальном направлении – 10 мм, в аксиальном – 1 мм, масса мелющих тел 1194 г, масса загружаемого материала 40,0 г) и в лабораторной шаровой мельнице (объем барабана 1 дм³; масса мелющих тел 1000 г, диаметр шаров 20-22 мм; масса загружаемого материала 100 г). Свойства полученных порошков исследовали с помощью современных методов: рентгенофазовый анализ осуществляли с помощью дифрактометра ДРОН-3М; удельную поверхность ОПС определяли методом Козени-Кармана (ПСХ-8АК), химический состав оценивали с помощью элементного анализа (СНNSO-анализатор); эффективность ОПС – методом синхронного термического анализа (на дериватографе Q1000D). Впервые использована методика смачиваемости для определения качества ОПС. Приведены схемы установок по оценке скорости впитывания порошком жидкости, определению краевого угла смачивания и огнетушащей концентрации ОПС.

В третьей главе представлены результаты физико-химического анализа исходных фосфатов и сульфата аммония, а также изучения процесса их диспергирования.

Поскольку аммофос и сульфат аммония выпускаются в гранулированном виде, начальной стадией производства ОПС является измельчение материалов. Для этого использовали роliko-кольцевую вибромельницу (энергонапряженность 0,878 кВт/кг). Время измельчения варьировали в диапазоне 1-60 мин, что отвечает количеству подведенной к измельчаемому веществу энергии 53-3160 Дж/г. Диспергирование аммофоса сопровождалось его агрегированием на стенках мелющего оборудования, достигающим 75 % от массы загружаемого материала после 60 мин обработки (подвод энергии 3160 Дж/г). Поскольку гигроскопическая точка порошка аммофоса при 25 °С находится в пределах 63-74 %, он относится к сильно гигроскопичным веществам, и, вследствие адсорбции атмосферной влаги из воздуха, склонен к слеживанию и комкованию, а при диспергировании – и к агрегированию. Кроме того, при измельчении происходит частичное разложение фосфатов аммония до полифосфатов с образованием слоя, обладающего высокой адгезионной способностью к поверхности (на этом основано действие огнетушащих порошков на основе фосфатов аммония).

Установлено, что максимальное содержание фракции размером менее 50 мкм (39,4 мас. %) образуется при измельчении аммофоса в вибромельнице в течение 2 мин

(105 Дж/г). Количество продукта, агрегированного на стенках оборудования при данных условиях, составляет 20,0 % от массы загружаемого материала (табл. 1).

Помимо определенного фракционного состава, огнетушащие порошки, во избежание их слеживания и комкования, должны обладать гидрофобными свойствами. Измельчение же в течение 2 мин приводит к увеличению до 2,2 % склонности к влагопоглощению и до 3,0 % склонности к слеживанию (табл. 1), что объясняется разрушением гидрофобного слоя на поверхности гранул при диспергировании. Дальнейшее измельчение вызывает агрегирование частиц, о чем свидетельствует увеличение их размера (табл. 1) и появление фракции >1250 мкм, а также увеличение кажущейся насыпной плотности порошка (рис. 1).

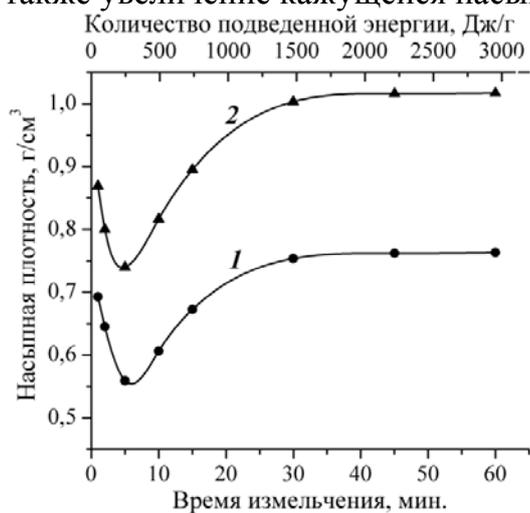


Рис. 1. Зависимость кажущейся насыпной плотности аммофоса от времени измельчения. 1 – насыпная плотность неуплотненного порошка; 2 – насыпная плотность уплотненного порошка

Важным свойством огнетушащих порошков является кажущаяся насыпная плотность, ибо ОПС, имеющие низкую насыпную плотность, не позволяют рационально использовать объем технических средств пожаротушения. Согласно требованиям ГОСТ Р 53280.4-2009, кажущаяся насыпная плотность неуплотненного порошка

должна быть не менее 700 кг/м^3 , а уплотненного – не менее 1000 кг/м^3 . Такие значения достигаются после 30 мин измельчения аммофоса в ролико-кольцевой вибромельнице. Однако в этом случае выход мелкодисперсной фракции незначителен (вследствие агрегирования порошка на стенках мельницы) и составляет лишь 29,0 % от массы измельчаемого материала; кроме того, порошок не обладает гидрофобными свойствами (см. табл. 1).

Таблица 1

Свойства порошков, полученных при измельчении аммофоса в вибромельнице

Состав порошка		Время измельчения, мин.	Способность к водоотталкиванию, мин.	Склонность к влагопоглощению, %	Содержание фракции менее 140 мкм, %	Количество агрегированного продукта, мас. %
Аммофос, %	Белая сажа БС-120, %					
100	0	2	0	2,2	26	20
100	0	30	0	2,2	8	71
99	1	2	0	2,3	27	20
90	10	2	0	3,6	100	0

Измельчение сульфата аммония в вибромельнице сопровождалось, как и у аммофоса, агрегированием на стенках аппарата. Минимальное количество агрегированного продукта (5 мас. %) образовалось после 5 мин диспергирования (количество подведенной к материалу энергии составляет 263 Дж/г). При этом порошок получается полидисперсным, что приводит к необходимости для выделения фракции размером (70-140 мкм) применять стадию последующей классификации.

Для уменьшения сорбционной способности гидрофильных частиц фосфатов аммония в вибрационную мельницу вводили добавки материалов, инертных к влаге

(талькомагнезит, микротальк, кварцевый песок, доломит, слюда и диоксид кремния–белая сажа БС-120). Как показали результаты исследований, применение инертных наполнителей в количестве до 5 мас. % недостаточно, так как способность к водоотталкиванию образцов увеличивается незначительно (с 0 до 5 мин). В то же время дальнейшее повышение содержания таких добавок в составе ОПС является нецелесообразным в виду снижения огнетушащей способности по классу А (за счет ухудшения образования пленки плава фосфатов аммония на тлеющей поверхности).

При измельчении аммофоса в вибромельнице в течение 2 мин совместно с белой сажой марки БС-120 (удельная поверхность – не менее 120 м²/г) в количестве до 1 мас. %, агрегирование на стенках диспергирующего устройства не уменьшилось и составило 20,0 мас. % (табл. 1). Эксплуатационные свойства порошка (фракционный состав, склонность к влагопоглощению и способность к водоотталкиванию) также изменились незначительно (табл. 1). Таким образом, введение белой сажи в количестве до 1 % от массы аммофоса, при использовании вибромельницы VM- 4 (0,878 кВт/кг) не интенсифицирует процесс измельчения аммофоса и не предотвращает слеживание измельчаемого компонента. При увеличении содержания диоксида кремния до 10 мас. % агрегирования аммофоса не наблюдалось, порошок включал фракцию частиц размером < 140 мкм. За счет уменьшения силы трения увеличилась также текучесть порошка (время истечения снизилось с 80 до 55 с). Однако с 87° до 75° уменьшилось значение краевого угла смачивания, что свидетельствует о снижении способности к водоотталкиванию, и с 2,2 до 3,6 % увеличилась склонность к влагопоглощению. Это не удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 53280.4-2009, согласно которым склонность к влагопоглощению должна быть ≤ 3,0 %. Для придания фосфатам аммония гидрофобных свойств и снижения сил межчастичного взаимодействия возникла необходимость исследования применительно к стадии гидрофобизации ОПС.

В четвертой главе приведены результаты экспериментальных исследований процесса гидрофобизации ОПС с использованием методов механохимической активации исходного сырья.

На начальном этапе к высушенному при 60 °С до постоянной массы порошку аммофоса (размер фракции менее 100 мкм) добавляли полиметилгидридсилоксановую жидкость (ГКЖ) в количестве от 1-6 мас. %, смешивали указанные компоненты в ступке, затем полученную смесь высушивали при 60 °С. Установлено, что с увеличением содержания ГКЖ (до 6 мас. %) потери массы образца при растворении в воде составляют менее 1 %.

На последующем этапе изучали процесс модифицирования аммофоса ГКЖ в мельницах с различным типом нагружения и энергонапряженностью. Высушенный до содержания влаги не более 0,2 % аммофос измельчали в лабораторной шаровой мельнице (энергонапряженность 0,012 кВт/кг) в течение 20 мин (количество подведенной энергии 14 Дж/г). При введении в мельницу 1 % ГКЖ 136-41 от массы аммофоса агрегирования продукта на стенках не наблюдалось. Обработка ГКЖ приводит к увеличению показателя способности к водоотталкиванию образцов измельченного аммофоса до требований ГОСТ (не менее 60 мин) (табл. 2). При этом выходящий из мельницы свежемельченый аммофос еще не гидрофобен (табл. 2, образец 2).

Измельчения в течение 20 мин (14 Дж/г) в шаровой мельнице недостаточно для завершения процесса гидрофобизации огнетушащего порошка и полимеризации ГКЖ. Через 24 ч показатель водоотталкивания становится неизменным (табл. 2, образцы 2, 4-6). Ускорить процесс полимеризации можно, применив термообработку порошков в течение 5 ч при 60 °С (табл. 2, образец 7).

Таблица 2

Способность к водоотталкиванию гидрофобизированного аммофоса

№, образца	Состав образца, условия обработки	Способность к водоотталкиванию, мин, при времени выдержки с момента изготовления, ч					
		0	0,5	1	2	24	48
без термообработки							
лабораторная шаровая мельница*							
1	аммофос без добавок	0	0	0	0	0	0
2	аммофос+1% ГКЖ	1	1	2	30	150	150
3	аммофос+1% ГКЖ+0,1% октоат олова	1	1	2	5	90	150
4	аммофос+1% ГКЖ+10% нефелин	1	1	2	30	150	150
5	аммофос+1% ГКЖ+0,5% АМ	1	1	2	30	150	150
6	аммофос+1% ГКЖ+0,5% БС	1	1	5	30	150	150
с термообработкой							
7	аммофос+1% ГКЖ	1	60	120	120	150	150
без термообработки							
лабораторная роliko-кольцевая вибромельница**							
8	аммофос+0,5% ГКЖ+4,5 % БС	более 180					

*– измельчение 20 мин (количество подведенной энергии 14 Дж/г);

**– измельчение 2 мин (количество подведенной энергии 105 Дж/г).

Добавки октоата олова (табл. 2, образец 3) и нефелинового концентрата (табл. 2, образец 4) не ускоряют процесс гидрофобизации, причем в первом случае показатели готового продукта даже ухудшаются (табл. 2, образец 3). Гидрофобность образца с добавкой модифицированного аэросила (АМ) невысока (табл. 2, образец 5). Это может быть связано с тем, что модифицированный аэросил препятствует проникновению молекул ГКЖ к активным центрам на поверхности аммофоса. Укрупнения частиц огнетушащего порошка при термообработке не происходит. Таким образом, процесс полимеризации кремнийорганической жидкости не сопровождается срастанием и агломерацией мелких частиц аммофоса.

Использование вибрационной мельницы, имеющей большую, по сравнению с шаровой, энергонапряженность, позволяет при совместном измельчении аммофоса, 0,5 мас. % ГКЖ и 4,5 мас. % немодифицированной белой сажи после 2 мин измельчения (105 Дж/г) получить состав, содержащий 98,2 % фракции размером до 50 мкм (табл. 2, образец 8). Агрегирование аммофоса на стенках оборудования при этом не наблюдается (рис. 2). Это достигается за счет того, что при механохимической активации смеси в вибромельнице в результате адгезии белой сажи на поверхности фосфата образуется структурно-механический барьер, препятствующий агрегации частиц. Склонность к влагопоглощению для такого порошка составляет 2,3 %, а способность к водоотталкиванию – более 180 мин (табл. 2, образец 8; рис. 2), что отвечает требованиям ГОСТ (не более 3,0 % и не менее 120 мин соответственно).

Увеличение содержания ГКЖ в составе порошка до 3 мас. % приводит к тому, что после 2 мин измельчения в вибромельнице (105 Дж/г) свойства продукта ухудшаются: до 3,8 % увеличивается склонность к влагопоглощению, а количество фракции размером менее 50 мкм уменьшается до 60 %. Это связано с эффектом «замасливания», при котором молекулы гидрофобизатора взаимодействуют друг с другом и образуют так называемые «соляные мостики».

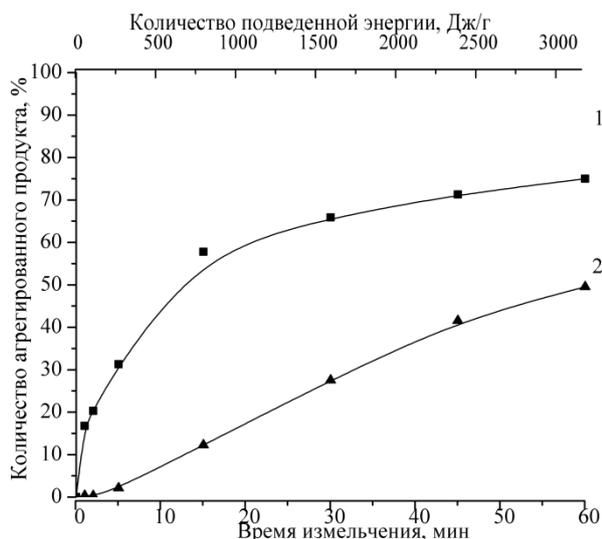


Рис. 2. Зависимость количества агрегированного на стенках вибромельницы продукта от времени измельчения порошка. (1– аммофос + 1 мас. % ГКЖ; 2– аммофос + 4,5 мас. % БС+ 0,5 мас. % ГКЖ)

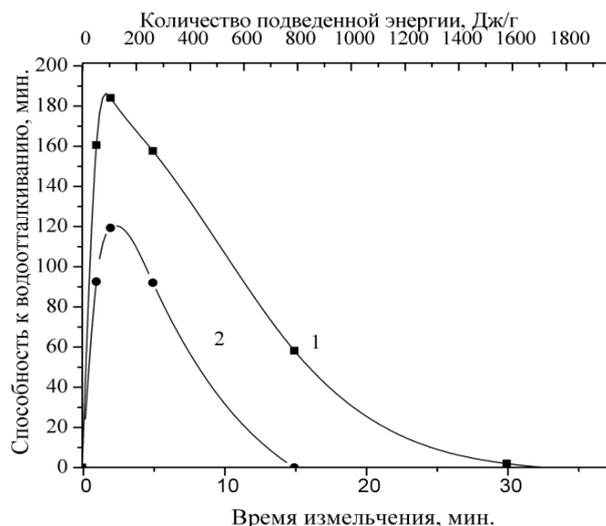


Рис. 3. Изменение способности к водоотталкиванию от времени измельчения порошка в вибромельнице. (1– аммофос + 4,5 мас. % БС-120 + 0,5 мас. % ГКЖ; 2 – аммофос + 1,0 мас. % ГКЖ)

Стадия сушки (5 ч при 60 °С) не оказывает существенного влияния на свойства измельченного в вибромельнице образца: способность к водоотталкиванию составляет более 180 мин (табл. 2, образец 8), а склонность к влагопоглощению менее 3 %. Это свидетельствует о формировании полимеризационной пленки на поверхности аммофоса и белой сажи в процессе механохимической активации. Согласно рис. 3, способность к водоотталкиванию в процессе диспергирования уменьшается, что связано с разрушением частиц порошка, покрытых гидрофобной пленкой, и образованием новых гидрофильных поверхностей. Вследствие этого уменьшается и выход мелкодисперсного продукта (рис. 2). Таким образом, для получения огнетушащих порошков на основе фосфатов аммония, по своим свойствам соответствующим требованиям ГОСТ, необходимо к измельчаемому материалу подводить оптимальное количество энергии и использовать мельницы с определенной энергонапряженностью (табл. 2; рис. 2, 3).

Для увеличения насыпной плотности и улучшения гидрофобных свойств в состав ОПС на основе фосфатов аммония вводили сульфат аммония. Последний, кроме того, играет роль несущей фракции огнетушащего состава с размером частиц 70-140 мкм, т.е. большим, чем у тушащей фракции (30-60 мкм).

Огнетушащую композицию готовили следующим образом: аммофос измельчали в вибромельнице совместно с 0,5 мас. % ГКЖ и 4,5 мас. % БС-120. Количество подведенной энергии составляло 105 Дж/г. Сульфат аммония измельчали в вибромельнице (263 Дж/г) с последующей классификацией (выделением фракции размером 70-140 мкм). Измельченную смесь аммофоса, белой сажи и ГКЖ смешивали с сульфатом аммония в соотношении 52,5 и 47,5 мас. % соответственно.

Термический анализ полученных ОПС показал, что суммарный тепловой эффект разложения композиции (фосфат и сульфат аммония) на 30 % больше суммы тепловых эффектов отдельных компонентов ОПС, что свидетельствует о синергизме смеси аммофоса и сульфата аммония. Это обусловлено взаимодействием образующихся полифосфатов с продуктами разложения сульфата аммония. Термообработка

смеси аммофоса и сульфата аммония приводит к образованию следующих соединений: ■ – $(\text{NH}_4)_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$; ▼ – $(\text{NH}_4)_5\text{H}_2(\text{SO}_3)_2\text{PO}_4$; ◆ – $\text{NH}_4[\text{P}_2\text{N}_3(\text{SO}_2)(\text{NH}_2)_4]$; ● – $(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_2\text{S}(\text{NH}_2))$; ○ – NH_3PO_4 , что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 4).

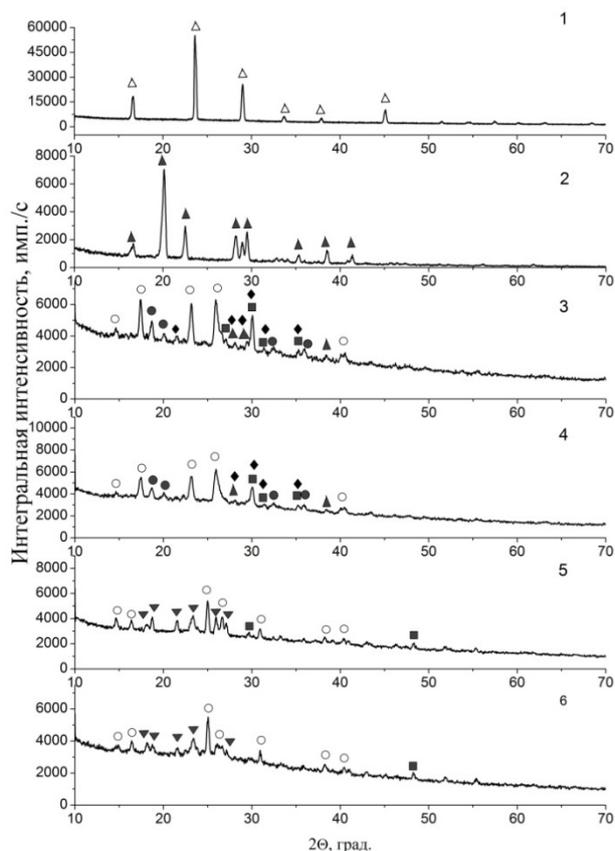


Рис. 4. Дифрактограммы ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) основных компонентов ОПС (аммофоса и сульфата аммония) и их смеси.

- 1 – аммофос;
- 2 – сульфат аммония;
- 3 – 6 – аммофос (менее 50 мкм) + сульфат аммония (70-140 мкм) в отношении 1:1.
- 3– 30 мин прокаливания при 300 °С;
- 4– 45 мин прокаливания при 300 °С;
- 5– 30 мин прокаливания при 390 °С;
- 6– 30 мин прокаливания при 450 °С

Таким образом, в результате полимеризации, дегидратации фосфатов аммония и разложения сульфата аммония образуются нестабильные соединения, которые, взаимодействуя, приводят к увеличению количества поглощенной энергии, усиливая огнетушащую эффективность порошков за счет охлаждения очага горения.

На последующем этапе изучали пути повышения огнетушащей эффективности с использованием вспучивающих добавок (карбамида и дициандиамида), нашедших широкое применение в производстве антипиренов. Введение в состав аммофоса 1 мас. % карбамида приводит к увеличению на 40 % значения эндотермического эффекта разложения смеси. Карбамид при нагревании разлагается с выделением газообразных продуктов (CO_2 , NH_3), которые вспенивают полифосфатный слой и придают ему подвижность. Это оказывает положительное влияние на эффективность тушения и охлаждения пламени очага пожара. С увеличением количества карбамида, вводимого в аммофос с 1,0 до 34,3 мас. %, температура разложения смеси понижается со 185 до 142 °С, что соответствует плавлению низкотемпературной эвтектики смеси. Исходя из данных по огнетушащей способности смесей установлено, что оптимальное количество вводимого карбамида составляет 5 мас. %

С использованием элементного анализа исследовано влияние времени прокаливания огнетушащего порошкового состава на степень разложения огнетушащей композиции (рис. 5). Порошок прокаливали при 550 °С в течение 20 мин. Показано, что использование карбамида позволяет сократить время разложения сульфата аммония с 20 до 15 мин. (рис. 5, б), что приводит к увеличению огнетушащей способности ОПС. Введение вспучивающей добавки ускоряет процесс разложения компонентов ОПС (рис. 5, а). Увеличивается скорость дегидратации фосфатов аммония и, соответственно, обеспечивается полимеризация фосфатов аммония.

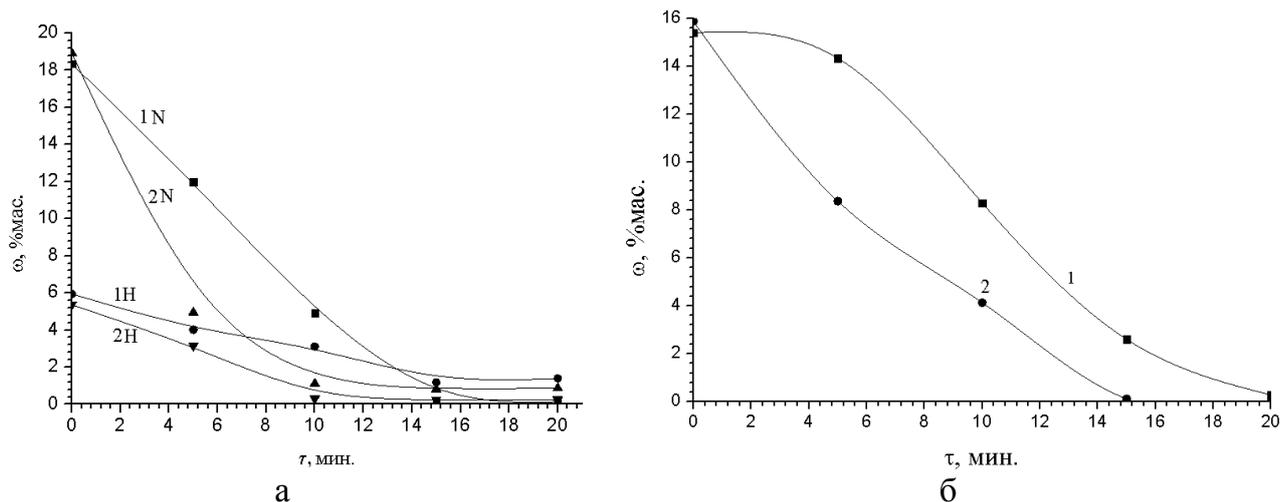


Рис. 5. Зависимость степени разложения огнетушащей композиции (w , %) от времени прокаливания (τ , мин): (а) – уменьшение массовой доли азота и водорода; (б) – уменьшение массовой доли сульфата аммония в пересчете на серу. Состав ОПС: 1– гидрофобизированный аммофос – 52,5 мас. %, сульфат аммония– 47,5 мас. %; 2– гидрофобизированный аммофос– 50 мас. %, карбамид– 5,0 мас. %, сульфат аммония 45 мас. %

В пятой главе представлены результаты разработки технологических основ производства ОПС с использованием методов МХА, а также наработки и апробации полученных ОПС. На основании полученных данных разработана технологическая схема производства ОПС с применением методов МХА. Последовательность технологических стадий представлена на рис. 6.

Результаты исследования механохимического модифицирования в лабораторных мельницах (шаровая, вибрационная) различного типа нагружения показали, что стадию предварительной сушки сульфата аммония и аммофоса из технологического цикла можно исключить. При совместном введении в мельницу белой сажи и ГКЖ из схемы также исключается стадия гидрофобизации диоксида кремния.

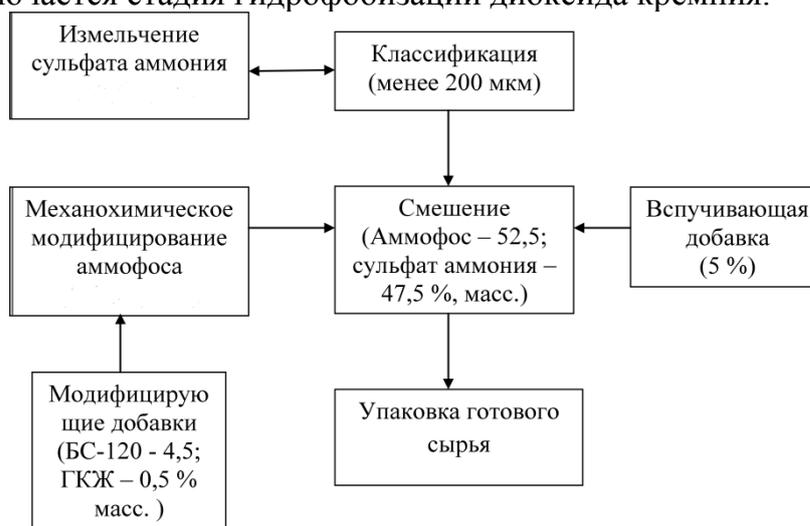


Рис. 6. Последовательность технологических стадий в производстве огнетушащего порошкового состава с применением методов МХА

На основании предложенной схемы наработаны образцы ОПС, которые прошли испытания соответствия нормативной документации на огнетушащие порошки в аккредитованной лаборатории ООО «НТЦ Экохиммаш». Как показали результаты испытаний, разработанные ОПС превосходят по своим эксплуатационным характери-

стикам отечественные аналоги (табл. 3). Применяя отдельное измельчение основных компонентов до определенного фракционного состава (фосфат аммония 30 - 60 мкм, сульфат аммония 70 - 140 мкм), можно получить ОПС с высокой насыпной плотностью, без введения утяжеляющих добавок (кварцевый песок, корунд и т.д.), за счет чего увеличивается огнетушащая эффективность порошкового состава.

На базе научно-технического центра «Экохиммаш» (г. Буй, Костромская обл.), проведены полигонные испытания разработанных порошковых составов с использованием амидных добавок по тушению пожара модельных очагов класса 1А и 43 А, а также 55 В. Результаты испытаний показали, что порошковая смесь по эффективности тушения на 30 % превосходит промышленный аналог. Произведена опытная партия ОПС в количестве 500 кг. Партию наработали с использованием промышленной мельницы МШ-1 (энергонапряженность 24 кВт/т); время измельчения составляло 75 мин (108 Дж/г).

Таблица 3

Результаты испытаний по соответствию ОПС нормативной документации

Наименование огнетушащего порошка	Наименование показателя / Результат анализа						
	Кажущаяся насыпная плотность порошка, кг/м ³		Склонность к влагопоглощению, %	Способность к водоотталкиванию, мин	Влажность, мас. %	Удельная поверхность, см ² /г	Склонность к слеживанию, %
	неуплотненного	уплотненного					
Требования согласно ГОСТ Р 53280.4-2009	не менее 700	не менее 1000	не более 3	не менее 120 мин	не более 0,35	-	не более 2
ОПС производства РФ	760	1100	1,70	220	0,23	3125	0,5
Разработанный ОПС на основе МАФ	870	1220	1,48	455	0,12	4085	0
Разработанный ОПС на основе аммофоса	855	1135	1,63	385	0,18	4000	0

Исследования опытной партии ОПС по определению огнетушащей концентрации производились на базе ФГУ ВНИИПО (г. Балашиха, Московская обл.) при подаче порошка на очаг сверху под давлением. Огнетушащую концентрацию исследованных образцов (С, г/см³) рассчитывали по формуле:

$$C = \frac{4 \cdot m}{\pi \cdot d^2 \cdot h},$$

где m – минимальная масса навески порошка для тушения, г; d – диаметр противня, см²; h – высота пламени, см.

Проведенные испытания показали, что отдельное измельчение компонентов ОПС до фракции тушителя 30 - 60 мкм (фосфаты аммония) и фракции носителя 70 - 140 мкм (сульфат аммония) с одновременной гидрофобизацией и смешением, а также введение в состав карбамида в количестве 5 мас. % (синергетический эффект) повышает эффективность огнетушащих композиций при подавлении углеводородного пламени. Об этом свидетельствует уменьшение на 47 % огнетушащей концентрации ОПС с добавлением карбамида. Рекомендовано промышленное производство таких средств; расчетный экономический эффект от их внедрения составляет 3111000 руб./год.

ИТОГИ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Мелкодисперсный гидрофобный порошок на основе фосфатов аммония, применяемый как компонент огнетушащих средств, может быть получен при измельчении в присутствии модифицирующих добавок различного назначения. Для предотвращения слеживаемости и снижения сил межчастичного взаимодействия фосфатов аммония на стадии измельчения следует вводить 4-5 мас. % инертных наполнителей (микроталька, кварцевого песка, белой сажи БС-120), при этом обеспечивается сохранение огнетушащей эффективности порошкового состава.
2. Показана необходимость введения стадии гидрофобизации в технологию производства огнетушащих порошков. Установлено положительное действие ГКЖ на качественные показатели ОПС: возрастают текучесть и способность к водоотталкиванию, снижаются склонность к влагопоглощению и слеживанию.
3. Выявлено, что для завершения процесса гидрофобизации и полимеризации ГКЖ на поверхности частиц аммофоса после измельчения в лабораторной шаровой мельнице (с энергонапряженностью 0,012 кВт/кг) время выдержки должно составлять 24 ч. Для сокращения времени выдержки необходима термообработка ОПС в течение 5 ч. при 60° С.
4. Показано, что при полимеризации ГКЖ на поверхности частиц фосфата аммония, не происходят процессы срастания и агломерации частиц, которые ведут к изменению гранулометрического состава.
6. Установлено, что для получения гидрофобного порошка аммофоса с размером частиц 30-60 мкм (основная тушащая фракция), необходимо проводить его диспергирование в присутствии 4,5 мас. % белой сажи марки БС-120 и 0,5 мас. % гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ 136-41. При этом количество подведенной энергии должно составлять порядка 105 Дж/г. Для получения порошка сульфата аммония с размером частиц 70-140 мкм (носитель тушащей фракции) следует применять измельчение (263 Дж/г) с последующей классификацией.
7. Показано, что сульфат аммония выполняет функции носителя тушащей фракции (аммофоса) и ингибитора горения, вследствие высокого охлаждающего эффекта, возникающего при его разложении и взаимодействии образующихся полифосфатов аммония с продуктами разложения.
8. Впервые выявлены эффекты синергизма смеси фосфата аммония и карбамида. Экспериментальным путем установлены зависимости ингибирующей способности от соотношения компонентов.
9. Результаты теоретических и экспериментальных разработок усовершенствованной технологии получения огнетушащих порошковых составов, обладающих повышенной теплоизолирующей огнетушащей способностью, подтверждены испытаниями в ФГУ ВНИИПО г. Балашиха. Показано, что разработанный ОПС по эффективности тушения на 30 % превосходит промышленный аналог. Разработан способ получения огнетушащего порошка многоцелевого назначения, включающего в свой состав производную азодикарбоновой кислоты (от 5 до 35 мас. %).
10. Испытаниями огнетушащего порошка, выполненными в ИЦ ООО «НТЦ Экохиммаш» (аттестат аккредитации № РОСС.RU.0001.21ХИ76), подтверждается, что разработанный порошок соответствует ГОСТ Р 53280.4-2009 «Порошки огнетушащие общего назначения. Технические требования. Методы испытаний» и европейскому стандарту EN 615 «Технические требования к огнетушащим порошкам». В ЗАО

«Экохиммаш» (Костромская обл., г. Буй) наработана опытно-промышленная партия нового ОПС, что подтверждается актом внедрения результатов научно-исследовательской работы. Полигонные испытания показали, что разработанный огнетушащий порошок обеспечивает тушение модельного класса 43 А из огнетушителя ОП-5. Дополнительно установлена высокая огнетушащая способность по тушению модельного очага класса В. Ожидаемый экономический эффект от внедрения разработки составляет 3111000 руб./год.

Основные положения диссертации опубликованы в работах.

1. Смирнов, С.А. Механохимическое модифицирование аммофоса в производстве огнетушащих порошков общего назначения / С.А. Смирнов, А.В. Кунин, А.П. Ильин // Химическая технология.– 2010.– №11.– С. 641-645.
2. Беловошин, А.В. Научно-технические предпосылки к созданию огнетушащих порошков, обладающих повышенной огнетушащей и теплоизолирующей способностью / А.В. Беловошин, С.А. Смирнов // Пожаровзрывобезопасность.– 2010.– Т.19. №11.– С. 56-60.
3. Лапшин, Д.Н. Исследование свойств гидрофобизированного моноаммоний фосфата / Д.Н. Лапшин, А.В. Кунин, С.А. Смирнов, А.П. Ильин // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология.– 2010.– Т. 53. Вып. 11.– С. 77-80.
4. Смирнов, С.А. Исследования процесса измельчения компонентов огнетушащих порошков / С.А. Смирнов, А.В. Кунин, А.П. Ильин, В.А. Левицкий, Т.М. Краснова, С.М. Агаларова // Сборник научных трудов НИОХИМ «Химия и технология производств основной химической промышленности», г. Харьков, Украина.– 2010.– Т. LXXVI.– С. 147-153.
5. Левицкий, В.А. Гидрофобизация аммофоса этилгидридсилоксановой жидкостью / В.А. Левицкий, С.А. Смирнов, А.В. Кунин, А.П. Ильин, Е.В. Краснов, А.С. Смирнов // Сборник научных трудов НИОХИМ «Химия и технология производств основной химической промышленности», г. Харьков, Украина.– 2010.– Т. LXXVI.– С. 153-158.
6. Смирнов, С.А. Исследование процесса получения антислеживающей добавки на основе мелкодисперсного диоксида кремния / С.А. Смирнов, А.В. Кунин // Всерос. конференция по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ-90» (с междунар. участием). Тез. докл. Москва.– 2008.– С. 61-62.
7. Смирнов, С.А. Исследование процесса получения антислеживающей добавки в производстве огнетушащих порошков / С.А. Смирнов, А.В. Кунин, М.Е. Богданова, А.П. Ильин // III Международная конференция «Фундаментальные основы механохимических технологий», «ФВМТ 2009» (с междунар. участием). Тез. докл. Новосибирск.– 2009.–С. 186.
8. Смирнов, С.А. Исследование процесса механохимической активации аммофоса в производстве огнетушащих порошков / С.А. Смирнов, А.П. Ильин, А.В. Кунин, М.Е. Богданова // III Международная конференция «Фундаментальные основы механохимических технологий», «ФВМТ 2009» (с междунар. участием).– Новосибирск.– 2009.–С. 187.
9. Смирнов, С.А. Исследование процесса гидрофобизации поверхности аммофоса с использованием методов механохимической активации / С.А. Смирнов, А.В. Кунин // Всероссийский семинар «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбция».– Иваново, Плес.– 2009.– С. 82-83.

10. Смирнов, С.А. Исследование процесса получения огнетушащей композиции на основе аммофоса с использованием методов механохимической активации / С.А. Смирнов // VIII региональная студенческая научная конференция «Фундаментальные науки специалисту нового века». – Иваново. – 2009. – С. 22.
11. Смирнов, С.А. Регулирование свойств огнетушащего порошка путем варьирования технологических параметров основных стадий получения / С.А. Смирнов, Д.Н. Лапшин, А.В. Кунин // XIII Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии». Суздаль. – 2010. – С. 31.
12. Лапшин, Д.Н. Исследование процесса смачивания аммофоса / Д.Н. Лапшин, С.А. Смирнов, А.В. Кунин // XIII Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии». Суздаль. – 2010. – С. 21.
13. Лапшин, Д.Н. Гидрофобные свойства огнетушащих композиций на основе аммофоса / Д.Н. Лапшин, С. А. Смирнов, А. В. Кунин // V Региональная конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем», Крестовские чтения. Иваново. – 2010. – С. 89.
14. Лапшин, Д.Н. Исследование теплового эффекта разложения огнетушащих порошковых композиций / Д.Н. Лапшин, С. А. Смирнов, А. В. Кунин // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии», Волгоград. – 2011. – С. 119.

Автор выражает глубокую благодарность за ценные советы и консультации при выполнении диссертационной работы старшему научному сотруднику НИОХИМ Левицкому Владимиру Анатольевичу, д.т.н., проф. Ильину Александру Павловичу, а также ведущему инженеру ООО «НТЦ Экохиммаш» Агаларовой Светлане Мусабековне.

Соискатель

(Смирнов С.А.)