УДК 66.022.34

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОФОБНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОГНЕТУШАЩИХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ СТРУВИТА

Ян Хуо¹, И. В. Вальцифер², А. Ш. Шамсутдинов², Н. Б. Кондрашова², В. В. Замащиков³, А. В. Пьянкова²

¹Колледж аэрокосмического и гражданского строительства, Харбинский инженерный университет, 150001 Харбин, Хэйлунцзян, КНР, huoyan205@hotmail.com

²Институт технической химии УрО РАН, 614013 Пермь, valtsifer i@itcras.ru

³Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск, albor@kinetics.nsc.ru

Дана сравнительная оценка реологических характеристик огнетушащих порошковых составов (ОПС) на основе струвита при использовании в качестве функционального наполнителя гидрофобного диоксида кремния, полученного в процессе одностадийного синтеза различными методами. С помощью ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной сорбции-десорбции азота и других методов исследовано влияние метода синтеза на текстурно-структурные свойства гидрофобных функциональных наполнителей ОПС. Установлено, что определяющим фактором, влияющим на реологические свойства ОПС, является равномерность распределения функционального наполнителя по поверхности частиц огнетушащего компонента (струвита). Доказана высокая огнетушащая эффективность порошкового состава на основе струвита и разработанного функционального наполнителя.

Ключевые слова: огнетушаций порошковый состав, кристаллогидраты, гидрофобный функциональный наполнитель, эксплуатационные свойства.

DOI 10.15372/FGV2022.9263

ВВЕДЕНИЕ

Для объектов энергетического, добывающего и оборонно-промышленного назначения, таких как шахты, склады боеприпасов, ангары для хранения взрывчатых и ядовитых химических веществ, производственные установки и т. д., моментальная локализация и тушение очагов возгорания являются одной из первостепенных задач.

Многообразие климатических районов определяет различные условия работы средств пожаротушения. Известно, что ликвидация очагов возгорания при отрицательных температурах осложнена увеличением среднего времени тушения, в том числе и в связи с отказом средств пожаротушения, заполненных огнетушащими веществами, содержащими воду. Данного недостатка лишены порошковые системы пожаротушения, которые устойчиво работают при температурах до -50 °C.

Ликвидация пожара на ранней стадии его развития является актуальной задачей, поскольку скорость нарастания площади пожара находится в прямой квадратичной зависимости от времени его распространения, и мгновенное внесение огнетушащего порошкового состава (ОПС) в объем пламени позволяет достичь быстрой ликвидации очага возгорания. Максимального результата в этом случае можно добиться путем равномерного распределения частиц ОПС в объеме тушения, а также при использовании газогенерирующих компонентов в составе ОПС. Таким образом, эффективность подавления пожаров при помощи порошковых реагентов зависит от нескольких ключевых факторов. В первую очередь, это физико-химические свойства порошка и свое-

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта «Огнетушаций порошковый состав комбинированного газогенерирующего воздействия» от 18.03.2021 (№ С-26/543).

Доложено на 10-й Международной конференции им. В. В. Воеводского «Химия и физика элементарных химических процессов», 5–9 сентября 2022 г., Новосибирск.

[©] Хуо Ян, Вальцифер И. В., Шамсутдинов А. Ш., Кондрашова Н. Б., Замащиков В. В., Пьянкова А. В., 2023.

временная доставка необходимого количества реагента к очагу возгорания. Во-вторых, это эффективный распыл ОПС, обеспечивающий необходимую его концентрацию в области возгорания. Наибольшее значение эта проблема приобретает при использовании автономных мобильных систем тушения, в которых запас порошкового реагента ограничен.

Анализ литературных данных показал, что в настоящее время отсутствуют порошковые составы, отвечающие вышеперечисленным требованиям. Отсутствуют и научно обоснованные рекомендации по химическому составу и дисперсности ОПС, позволяющие наиболее эффективно их использовать. Поэтому актуальными являются модификация существующих составов и создание новых средств пожаротушения и взрывоподавления, в том числе для обеспечения бесперебойной работы техники, используемой МЧС России.

Известно, что ОПС — это мелкоизмельченные минеральные соли с различными функциональными добавками, препятствующими их слеживанию и комкованию. В рецептуру практически всех ОПС в качестве основных компонентов входят фосфорно-аммонийные соли, бикарбонаты и хлориды щелочных металлов, а также добавки, улучшающие огнетушащую способность и эксплуатационные свойства ОПС. Огнетушащие свойства фосфорноаммонийных солей связаны в том числе и с образованием на поверхности очага пожара полимерной пленки полифосфатов H_{n+2}P_nO_{3n+1} [1], которая обеспечивает экранирующее и изолирующее действие, предотвращающее повторное возгорание. Повысить удельную эффективность ОПС при локализации возгорания возможно за счет внесения в их состав кристаллогидратов, содержащих химически связанную воду. В процессе термического разложения кристаллогидратов, сопровождающегося поглощением тепла, происходит выделение большого количества паров воды, разбавляющих горючие газы и снижающих температуру в зоне горения. Для повышения огнетушащей эффективности ОПС в работах [2–4] предложено использовать различные кристаллогидраты: гидраты сульфатов цинка и железа (7 % воды от массы ОПС), соли щелочных и щелочноземельных металлов (1 ÷ 15 % воды от массы OПC), $MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 7H_2O$, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ и др. (содержание воды может достигать $25 \div 62 \%$

от массы ОПС). Показано, что необходимая тушащая концентрация ОПС может быть снижена в 1.5 ÷ 2 раза по сравнению с выпускаемыми порошковыми составами. Основным недостатком, ограничивающим применение кристаллогидратов в ОПС, является их склонность к интенсивной перекристаллизации во время хранения, что негативно сказывается на слеживаемости и текучести всей порошковой системы. Поэтому при использовании в составе тушащей смеси кристаллогидратов необходимо придать их частицам гидрофобные свойства для обеспечения требуемых эксплуатационных характеристик — текучести, влагостойкости и отсутствия слеживаемости на весь гарантийный срок применения ОПС. Подход к использованию в качестве наполнителей гидрофобных микрочастиц различных соединений, где краевой угол смачивания превышает 140°, известен в литературе [5, 6]. Равномерное распределение частиц наполнителя на дисперсных частицах тушащей смеси позволит предотвратить их взаимодействие и агломерацию [7, 8].

В настоящей работе предложено в составе ОПС использовать 6-водный фосфат магнияаммония (ФМА, струвит) MgNH₄PO₄ · 6H₂O, процесс синтеза которого является простым, экологичным и доступным [9–11].

Подавление очага возгорания с использованием струвита происходит в результате химического ингибирования пламени [12–16]. Известно, что терморазложение ФМА сопровождается существенным эндотермическим эффектом, благодаря выделению большого количества газообразных продуктов, которые взаимодействуют с активными центрами пламени и газообразными частицами. При этом поверхность огнетушащего компонента может выступать в качестве адсорбента, временно уводящего активные центры пламени из реакционной зоны. По результатам предыдущих исследований [17] определено, что применение струвита в качестве огнегасящего агента способствует увеличению количества поглощаемого тепла при его термодеструкции на $\approx 30 \%$ по сравнению с традиционно применяемыми для этих целей фосфорно-аммонийными солями. Для снижения гигроскопичности, слеживаемости и, как следствие, для повышения текучести струвита предлагается использовать функциональный гидрофобный наполнитель наноразмерный диоксид кремния. Как правило, получение гидрофобного кремнеземного наполнителя ОПС является двухэтапным процессом — синтез диоксида кремния с заданными свойствами и последующая модификация его поверхности неполярными функциональными группами [18, 19]. Этот процесс требует определенных энерговременных затрат. В данном исследовании рассматривается возможность более дешевого, одностадийного, синтеза гидрофобного функционального наполнителя ОПС.

Целью исследования является разработка способов получения гидрофобного наноразмерного диоксида кремния в процессе одностадийного синтеза, а также оценка его основных текстурно-структурных и эксплуатационных свойств, пригодных для использования в качестве функционального наполнителя ОПС на основе ФМА.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез огнегасящего компонента ОПС на основе ФМА осуществляли по схеме: в растворы солей 6-водного хлорида магния 0.1 М и гидрофосфата аммония 0.1 М добавляли раствор аммиака до достижения рН 9.5, смесь перемешивали магнитной мешалкой при температуре 25 °С в течение 5 мин. Осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, сушили при температуре 25 °С в течение суток. В качестве прекурсоров ФМА использовали: 6-водный хлорид магния (MgCl₂ · 6H₂O, х.ч., AO «Вектон»), гидрофосфат аммония ((NH₄)₂HPO₄, AO «Вектон») и гидроксид аммония (NH₄OH, 25 %, ч.д.а., AO «Вектон»).

Одностадийный синтез гидрофобного функционального наполнителя (диоксида кремния) ОПС на основе ФМА осуществляли двумя методами:

1) при введении гидрофобизирующего соединения полиметилгидросилоксана (ПМГС) в реакционную смесь до ввода источника диоксида кремния тетраэтоксисилана (ТЭОС), образец S1;

2) при введении гидрофобизирующего соединения ПМГС в реакционную смесь посредством миграционного агента (гексана) после введения источника диоксида кремния ТЭОС и формирования геля SiO₂, образец S2.

При синтезе гидрофобного диоксида кремния использовали следующие реагенты: тетраэтоксисилан (Si(OC₂H₅)₄, TЭOC, Alfa Aesar), полиметилгидросилоксан (CH₃(H)SiO)_n, ПМГС, 99 %, MM = 1700 ÷ 3 200, Alfa Aesar) и гидроксид аммония (NH₄OH, 25 %, ч.д.а., AO «Вектон»).

Основные компоненты синтеза гидрофобного диоксида кремния при получении его обоими методами были взяты в молярном соотношении ТЭОС 1 : ПМГС 0.006 : $\rm H_2O$ 34 : $\rm C_2H_5OH$ 9.5 : $\rm NH_4OH$ 1.4.

Гидрофобизация диоксида кремния методом 1 (образец S1) проходила по следующей схеме. В водно-спиртовой раствор первоначально вводили рассчитанное количество ПМГС, добавляли 1/2 рассчитанного количества гидроксида аммония. Содержимое реактора перемешивали с помощью магнитной мешалки со скоростью 900 об/мин в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем в реакционную емкость при перемешивании вводили ТЭОС и добавляли оставшуюся часть раствора аммиака. Реакционную смесь перемешивали со скоростью 600 об/мин в течение 1.5 ч при температуре 25 ÷ 30 °C и оставляли до образования геля. Затем содержимое реактора переносили в испарительную емкость и выдерживали в сушильном шкафу при температуре 200 °С до сухого состояния. По завершении сушки осадок измельчали и определяли свойства полученного материала.

Получение гидрофобного диоксида кремния методом 2 (образец S2) осуществляли следующим образом. В водно-спиртовой раствор аммиака медленно добавляли ТЭОС. Полученную реакционную смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки со скоростью 600 об/мин в течение 1.5 ч при температуре 25 ÷ 30 °С. Далее в образовавшийся гель с маточным раствором при перемешивании добавляли растворенный в гексане ПМГС. Содержимое реактора вместе с маточным раствором переносили в ротационный испаритель для удаления жидкой фазы при температуре 90 °C. После удаления жидкой фазы осадок промывали спиртом, помещали в испарительную емкость и выдерживали на воздухе до достижения сухого состояния, затем — в сушильном шкафу при температуре 200 $^{\circ}$ С в течение 2 ч.

Структурные свойства образцов определяли методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре XRD-7000 («Shimadzu», Япония) при использовании Cu K_{α} -излучения ($\lambda = 1.54$ Å). Сканирование проводилось в интервале углов $2\Theta = 1.4 \div$ 10° и $10 \div 80^{\circ}$ с шагом $0.01 \div 0.005^{\circ}$, время накопления сигнала $1.5 \div 2$ с. Спектры идентифицировали с использованием картотеки JSPDS. Средний размер кристаллитов определяли по формуле Селякова — Шеррера: $D = K\lambda/(\beta\cos\Theta)$, где K = 0.89; $\lambda = 1.54184$ Å; β полуширина рефлекса (100), рад; Θ — дифракционный угол рефлекса, град. ИК-спектры регистрировали в области 400 ÷ 4000 см⁻¹ на ИК-фурье-спектрометре IFS-66/S («Bruker», Германия).

Текстурные свойства образцов определяли методом низкотемпературной сорбции азота на приборе ASAP 2020 («Micromeritics», США) после дегазации исследуемого материала в вакууме при температуре 60 °C в течение 3 ч. Удельную поверхность образцов (S_{BET}) и общий объем пор (V_{tot}) определяли методом ВЕТ, распределение пор по размерам определяли по изотермам десорбции, используя метод ВЈН в интервале размеров пор $D = 1.7 \div 300$ нм.

Морфологию и размер частиц синтезированных образцов исследовали методами динамического светорассеяния (DLS) на приборе ZetaPALS («Brookhaven Instruments Corporation», USA) и сканирующей электронной микроскопии на приборе FEI Quanta FEG650 («ThermoFisher Scientific», Нидерланды).

Краевой угол смачивания θ на поверхности предварительно спрессованных образцов диоксида кремния, а также порошковых составов на основе струвита оценивали с помощью лабораторного гониометра DSA100 («KRÜSS», Германия). Среднее значение краевого угла рассчитывали по формуле $\bar{\theta} = \theta n/n$, где n количество измерений.

Порошковый реометр FT4 («Freeman Technology», Великобритания) использовали для оценки реологических характеристик огнетушащих порошковых составов путем определения их когезии и функции текучести методом сдвигового теста [20]. Процедура сдвигового теста заключалась в следующем: уплоттестируемый порошковый состав нялся, проводился предварительный сдвиг слоя порошка до его постоянного течения, затем — сдвиг до начала течения порошка. Предварительный сдвиг порошка повторяли 4 ÷ 5 раз с использованием нормального напряжения величиной 20 ÷ 80 % от напряжения уплотнения. Результаты сдвигового теста интерпретировали с помощью кругов Мора (рис. 1) [21–25]. Точкам на круге со-



Рис. 1. Анализ результатов сдвигового теста с помощью круга Мора

ответствуют величины нормальных (σ_n , ось абсцисс) и сдвиговых (τ , ось ординат) напряжений сыпучего материала. По результатам сдвиговых испытаний при разной нормальной нагрузке на образец ОПС, уплотненный под действием одного и того же усилия, строилась линия предела текучести, которая выражает соотношение между сопротивлениями порошка сдвигу и нормальной сжимающей нагрузке. Экстраполяция этого отрезка до оси ординат соответствует когезии (τ_c , напряжению сдвига при нулевой нормальной нагрузке). Когезия отражает влияние аутогезии на течение грубодисперсных материалов, у которых линия предела текучести не проходит через начало координат. Угол между линиями текучести и осью абсцисс (φ) отображает внутреннее трение, которое возникает в точках контактов при взаимном перемещении частиц порошка. Затем определяли наибольшее напряжение при уплотнении образца порошкового материала



Классификация порошковых материалов по коэффициенту функции истечения [20]

КФИ	Характеристика течения порошка
< 1	Отсутствие течения
$1 \div 2$	Плохое течение
$2 \div 4$	Затрудненное течение
$4 \div 10$	Легкотекучий
> 10	Свободнотекучий

 (σ_1) и напряжение свободного истечения ОПС (σ_c) . Соотношение σ_1 и σ_c позволяет определить коэффициент функции истечения (КФИ), который качественно характеризует режим течения порошка (табл. 1) [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа по совокупности характеристических рефлексов была подтверждена кристаллическая структура синтезированного по вышеописанной методике ФМА, являющегося основой рассматриваемых в работе ОПС (рис. 2,*a*).

Текстурные свойства, определенные методом низкотемпературной сорбции азота, представленные на рис. 2, б, в, также подтверждают наличие кристаллических структур с упорядоченными порами. Так, изотермы сорбциидесорбции ФМА имеют форму с четко выраженной капиллярной конденсацией азота, характерную для мезопористых материалов с организованной структурой пор (IV тип в соответствии с классификацией IUPAC), распределенных в узком диапазоне значений. При этом основные текстурные характеристики синтезированного кристаллогидрата с размером кристаллитов 72 нм, средним диаметром пор D_{pore} = 3.5 нм являются невысокими: удельная поверхность $S_{\rm BET}=24~{\rm m}^2/{\rm r},$ объем сорбированного азота $V_{tot}=0.02~{\rm cm}^3/{\rm r}.$

Форму и размер частиц синтезированного кристаллогидрата, определенных методом сканирующей электронной микроскопии (SEM), иллюстрирует рис. 3. Из рисунка следует, что кристаллы струвита размером 0.5 ÷ 5 мкм, имеющие игольчатую, клиновидную либо короткопризматическую форму, собраны в бо-



Рис. 3. SEM-изображение фосфата магнияаммония

Таблица 2

Текстурно-структурные свойства образцов гидрофобных функциональных наполнителей ОПС, синтезированных разными методами

Образец	$S_{\rm BET},{\rm m}^2/{\rm r}$	$V_{tot}, \mathrm{cm}^3/\Gamma$	D_{pore} , нм	θ , град
S1	306	0.48	4.7	$161{\pm}1.6$
S2	37	0.33	24	$140{\pm}1.6$

лее крупные агрегаты различной конфигурации размером ≈ 30 мкм.

Текстурно-структурные особенности гидрофобных кремнеземных наполнителей ОПС на основе струвита, полученных в процессе одностадийного синтеза методами 1 и 2, приведены на рис. 4–6 и в табл. 2.

Методом ИК-спектроскопии показано, что в процессе одностадийного синтеза функциональных наполнителей ОПС по методикам, приведенным в экспериментальной части, происходит модификация поверхности диоксида



Рис. 2. Рентгенограмма (a), изотермы сорбции-десорбции (b), распределение пор по размерам фосфата магния-аммония(a)



Рис. 4. ИК-спектры диоксида кремния и гидрофобных функциональных наполнителей S1 и S2 на его основе



Рис. 5. Изотермы сорбции-десорбции (вверху) и распределение пор по размерам (внизу) образцов гидрофобных функциональных наполнителей ОПС, полученных различными методами

кремния неполярными фрагментами (—CH₃, —H) гидрофобизирующего агента ПМГС (рис. 4). При этом формируются новые связи. Так, полоса поглощения 2171 см⁻¹ может быть отнесена к валентным колебаниям связи Si—H в группах О—SiH₃, O₂—SiH₂ и O₃—SiH. Полосы поглощения в диапазоне $2852 \div 2970$ см⁻¹ соответствуют симметрич-

ным и асимметричным валентным колебаниям алкильной связи ≡С—Н в группах ≡Si— СН₃, =Si=CH₂ и —Si≡CH. Гидрофобизация кремнеземов, полученных методами 1 и 2, по всей видимости, осуществляется посредством реакционноспособных силанольных групп поверхности SiO₂, что в обоих случаях приводит, по сравнению с чистым диоксидом кремния, к снижению интенсивности полосы 3442 см⁻¹. связанной с наложением поглощения валентных колебаний группы Si—OH и молекул адсорбированной воды. Об участии силанольных групп в процессе гидрофобизации свидетельствует также исчезновение полосы 960 см⁻¹, характерной для колебаний связи ≡Si—OH в чистом диоксиде кремния. Полосы 905 и 844 см⁻¹ в образцах $\hat{S}1$ и S2, скорее всего, соответствуют колебаниям связи ≡Si— CH_3 . Смещение полосы поглощения 803 см⁻¹ колебаний силоксановой группы O—Si—O, наблюдаемое в чистом диоксиде кремния, в низкочастотную область ($\lambda = 774 \text{ см}^{-1}$) в образцах S1 и S2 также свидетельствует о формировании новых связей. Надо отметить, что интенсивность полос поглощения связей, свидетельствующих о гидрофобизации поверхности диоксида кремния, в образце S1 существенно выше, чем в образце S2.

Значительные различия гидрофобных функциональных наполнителей S1 и S2, обусловленные методом их синтеза, проявляются при исследовании их текстурных свойств методом низкотемпературной сорбции-десорбции азота (рис. 5, табл. 2). Как следует из рис. 5, форма изотерм сорбции-десорбции азота в образце S1 также соответствует IV типу (IUPAC) и имеет определенное сходство с изотермами сорбции организованных мезопористых кремнеземных структур типа SBA-15 [26]. Гистерезис на изотермах сорбции образца S1 соответствует типу H2, что свойственно глобулярным системам, в том числе силикагелям. Распределение пор по размерам в образцах этой группы определяется в узком диапазоне значений. В связи с этим можно предположить, что гидрофобизирующее соединение ПМГС, содержащее наряду с неполярными функциональными группами ≡Si—CH₃ и ≡Si—Н полярные силоксановые группы ≡Si—O—Si≡ и обладающее поверхностно-активными свойствами, сыграло в этом случае роль структуроформирующего агента. Полученный методом 1 в процессе

одностадийного синтеза гидрофобный диоксид кремния имеет достаточно высокую удельную поверхность (см. табл. 2). Распределение пор по размерам в образце S1 сосредоточено в узком диапазоне с максимумом ≈ 5 нм.

Изотермы сорбции-десорбции образца S2 также можно отнести к IV типу (IUPAC). Но петля гистерезиса в этом случае находится в области высоких относительных давлений, что свидетельствует о наличии крупных мезопор (см. табл. 2). Форму гистерезиса на изотермах сорбции в образце S2 можно отнести к типу H1, что характерно для корпускулярных пористых структур, образованных сферическими частицами близкого размера с однородной упаковкой. Распределение пор по размерам демонстрирует, что пористость в образце S2 определяется в основном межчастичным пространством.

Исследование поверхностных свойств синтезированных функциональных наполнителей методом определения краевого угла смачивания показало, что наилучший гидрофобный эффект наблюдается в образце S1, при получении которого ПМГС вводился раньше источника диоксида кремния ТЭОС. Поверхность частиц этого образца характеризуется краевым углом смачивания $\theta > 160^\circ$, что свидетельствует о достижении супергидрофобного состояния (рис. 6).

Для исследования реологических свойств ОПС на основе ФМА готовили порошковые смеси с массовым соотношением компонентов 95 % ФМА / 5 % гидрофобного наполнителя. Смешение гидрофобного диоксида кремния и ФМА с целью равномерного распределения частиц функционального наполнителя в порошковой смеси осуществляли в шаровой мельнице в течение 3 ч. В качестве функциональных наполнителей использовали образцы гидрофобного диоксида кремния S1 и S2, полученные



Рис. 6. Краевой угол смачивания воды на поверхности дисперсного функционального наполнителя S1

различными методами одностадийного синтеза. Размер частиц функциональных наполнителей, определенный методом DLC, составил <10 нм в образце S1 и ≈30 нм в образце S2.

Реологические свойства ОПС оценивали определением когезии и коэффициента функции истечения (КФИ) методом сдвигового теста (табл. 3). Предварительно методом лазерной дифракции при распылении порошковых образцов сжатым воздухом определили размер агрегатов частиц в исследуемых образцах ОПС (рис. 7), а также методом SEM — равномерность распределения гидрофобных функцио-

Таблица З

Реологические характеристики огнетушащих порошковых составов

Образец ОПС	Функциональный наполнитель	$ au_c,$ кПа	КФИ
$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$		$2.53{\pm}0.05$	1.75
ОПС-1	S1	$0.52{\pm}0.01$	7.70
ОПС-2	S2	$0.42{\pm}0.03$	10.70



Рис. 7. Распределение агрегатов частиц по размерам в образце Φ MA и огнетушащего состава 95 % Φ MA + 5 % функционального наполнителя S1

нальных наполнителей S1 и S2 на поверхности кристаллогидратов (рис. 8).

Из рис. 7 следует, что размер d агрегатов частиц кристаллогидрата (ФМА) без использования функционального наполнителя определяется в интервале до 300 мкм, в то время как при введении в порошковый состав гидрофобного диоксида кремния S1 в количестве 5 % (ОПС-1) размер агрегатов частиц ОПС не превышает 15 мкм. Распределение агрегатов частиц по размерам в ОПС-2 с функциональным наполнителем S2 имеет характер, аналогичный образцу ОПС-1. Размер 50 % агрегатов частиц (D_{50}) в этом случае составил 3.63 мкм; $D_{90} = 9.00$ мкм; $D_{99} = 14.88$ мкм.

Более равномерным на поверхности кристаллогидрата (ФМА) оказалось распределение частиц функционального наполнителя S2, имеющего монодисперсный состав с размером глобулярных частиц ≈ 30 нм (см. рис. 8).

Равномерность покрытия поверхности струвита функциональным наполнителем явилась определяющим фактором, влияющим на реологические свойства ОПС (см. табл. 3). Из данных табл. 3, согласно принятым стандартам (см. табл. 1), когда КФИ > 10, следует, ОПС-2 с гидрофобным функциональотр ным наполнителем S2 классифицируется как свободнотекучий. Состав ОПС-1 с функциональным наполнителем S1 можно отнести к категории легкотекучих (4 < КФИ < 10). Тем не менее, и в том и в другом случае введение гидрофобных функциональных наполнителей в огнетушащий порошковый состав позволило значительно улучшить реологические свойства ОПС по сравнению с немодифицированным ΦMA.

Анализ литературных и патентных источников показал, что для устранения проблем, связанных с использованием в ОПС кристаллогидратов, разработчики заменяют их другими газогенерирующими и диспергирующими добавками, например перхлоратом аммония, хлоратом аммония, нитратом аммония, ацетатом аммония, формиатом аммония. При этом стоить отметить, что указанные добавки при термическом разложении привносят дополнительный кислород в систему, что, естественно, снижает эффективность действия основного порошкового состава. Более высокая эффективность огнегасящего действия ОПС-2 по сравнению с вышеперечисленными составами доказана в проведенных огневых испытаниях (рис. 9).



Рис. 8. SEM-изображения ОПС-1 и ОПС-2 на основе ФМА с гидрофобными функциональными наполнителями S1 и S2 соответственно

Таблица 4

		ОПС-2	Патенты на газогенирирующие ОПС		
Критери	2670297 RU [27]		2583365 RU [28]	2504415 RU [29]	
Газогенерация, не	640	250	200	215	
Доля тушащего компонента	93	92			
Температура начала га	120	300	250		
Огнетушащая способность:					
	по классу А, кг/м ²	0.15	0.32	0.30	0.35 ± 0.40
	по классу В, кг/м 2	0.3	0.5	0.5	$0.50 \div 0.40$

Сравнение характеристик ОПС на основе струвита с газогенерирующими ОПС

Установлено, что огнетушащая способность по возгораниям класса A состава ОПС-2 на основе струвита и функционального наполнителя S2 превосходит аналоги не менее чем в 2 раза, а огнетушащая способность по возгораниям класса В — в 1.5 раза (табл. 4).

выводы

В работе предложены два метода получения гидрофобного диоксида кремния в процессе одностадийного синтеза для потенциального применения его в качестве функционального наполнителя, предотвращающего закристаллизованность и слеживаемость, уменьшающего размер агрегатов частиц огнетушащих порошковых составов на основе ФМА.

Методом ИК-спектроскопии определено, что рассмотренные методы синтеза функциональных наполнителей ОПС на основе диоксида кремния позволяют осуществить химическую модификацию его поверхности неполярными группами гидрофобизирующего соединения ПМГС с образованием новых связей.

Методом низкотемпературной адсорбциидесорбции азота показано, что удельная по-



Рис. 9. Испытание огнетушащей способности ОПС-2 на модельном очаге пожара класса В $(S=1.75~{\rm M}^2)$

верхность и объем пор выше в образце S1, полученном при вводе ПМГС в реакционную смесь до источника кремния ТЭОС (метод 1). С помощью SEM и DLS определено, что наименьший размер частиц (< 10 нм) также имеет образец S1, полученный методом 1.

Установлено, что определяющим фактором, влияющим на реологические свойства ОПС, является равномерность распределения функционального наполнителя по поверхности частиц огнетушащего компонента — струвита. Порошковый состав, где в качестве функционального наполнителя использовался гидрофобный диоксид кремния S2 с размером частиц ≈ 30 нм, полученный методом 2, продемонстрировал наименьшие показатели сопротивления течению (когезия — 0.42 кПа, КФИ — 10.7), что позволяет его отнести к свободнотекучим.

Доказана высокая огнетушащая эффективность состава на основе струвита и разработанного функционального наполнителя, превосходящая не менее чем в 1.5 ÷ 2 раза аналогичные составы газогенерирующего действия.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Смирнов С. А. Исследование и разработка технологии огнетушащих материалов на основе фосфатов аммония: дис. ... канд. техн. наук / Ивановский государственный химикотехнологический университет. — Иваново, 2011.
- 2. Пат. РФ 2277003С2. Огнетушащий порошковый состав / Вершинин С. Н. Заявл. 16.06.2004. Опубл. 27.05.2006.
- 3. Pat. US4149976A. Powder for extinguishing fires of liquid substances or of a mixture of liquid substances / Reuillon M., Mellottee H., Alfille L. et al. Publ. date 17.04.1979.
- 4. Pat. CN105641846A. Fire extinguishing agent for fire protection engineering / Zuo Q. — Publ. date 08.06.2016.
- Karde V., Panda S., Ghoroi C. Surface modification to improve powder bulk behavior under humid conditions // Powder Technol. — 2015. — V. 278. — P. 181–188. — DOI: 10.1016/j.powtec.2015.03.025.
 York P. The use of glidants to improve the flowa-
- York P. The use of glidants to improve the flowability of fine lactose powder // Powder Technol. 1975. V. 11, N 2. P. 197–198. DOI: 10.1016/0032-5910(75)80045-3.
- 7. Shamsutdinov A. Sh., Kondrashova N. B., Valtsifer I. V., Bormashenko E., Huo Y.,

Saenko E. V., Pyankova A. V., Valtsifer V. A. Manufacturing, properties, and application of nanosized superhydrophobic spherical silicon dioxide particles as a functional additive to fire extinguishing powders // Ind. Eng. Chem. Res. — 2021. — V. 60, N 32. — P. 11905–11914. — DOI: 10.1021/acs.iecr.1c01999.

- Вальцифер И. В., Шамсутдинов А. Ш., Кондрашова Н. Б., Пьянкова А. В. Высокоэффективный огнетушащий порошковый состав // Вестн. Перм. фед. исслед. центра. — 2022. — № 2. — С. 6–16. — DOI: 10.7242/2658-705X/2022.2.1.
- Zhang S., Shi H.-S., Huang S.-W., Zhang P. Dehydration characteristics of struvite-K pertaining to magnesium potassium phosphate cement system in non-isothermal condition // J. Therm. Anal. Calorim. — 2013. — V. 111, N 1. — P. 35– 40. — DOI: 10.1007/s10973-011-2170-9.
- Shih K., Yan H. The crystallization of struvite and its analog (K-struvite) from waste streams for nutrient recycling // Environ. Mater. Waste. — 2016. — P. 665–686. — DOI: 10.1016/B978-0-12-803837-6.00026-3.
- Siciliano A., Limonti C., Curcio G. M., Molinari R. Advances in struvite precipitation technologies for nutrients removal and recovery from aqueous waste and wastewater // Sustainability. — 2020. — V. 12, N 18. — 7538. — DOI: 10.3390/su12187538.
- Birchall J. D. On the mechanism of flame inhibition by alkali metal salts // Combust. Flame. 1970. — V. 14, N 1. — P. 85–95. — DOI: 10.1016/S0010-2180(70)80013-X.
- Yan H., Shih K. Effects of calcium and ferric ions on struvite precipitation: A new assessment based on quantitative x-ray diffraction analysis // Water Res. — 2016. — V. 95. — P. 310–318. — DOI: 10.1016/j.watres.2016.03.032.
- 14. Liu H. Q., Zong R. W., Gao J. X., Lo S. M., Hu Y. A good dry powder to suppress high building fires // APCBEE Proc. — 2014. — V. 9. — P. 291–295. — DOI: 10.1016/j.apcbee.2014.01.052.
- Gurchumelia L., Tsarakhov M., Machaladze T., Tkemaladze S., Bejanov F., Chudakova O. Elaboration of new types, environmentally safe fire-extinguishing powders and establish the conditions of extinguish optimum and effective Use of such powders // Mod. Chem. Applic. — 2018. — V. 6, N 2. — P. 257–266. — DOI: 10.4172/2329-6798.1000257.
- Dewitte M., Vrebosh J., Van Tiggelen A. Inhibition and extinction of premixed flames by dust particle // Combust. Flame. — 1984. — V. 18, N 4. — P. 257–266. — DOI: 10.1016/0010-2180(64)90079-3.
- 17. Пьянкова А. В., Кондрашова Н. Б., Вальцифер И. В., Шамсутдинов А. Ш., Бормашеноко Э. Ю. Синтез и термическое поведе-

ние мелкодисперсного порошкового огнегасящего агента на основе струвита // Неорг. материалы. — 2021. — Т. 57, № 10. — С. 1144–1152. — DOI: 10.31857/S0002337X21100122.

- 18. Кондрашова Н. Б., Вальцифер И. В., Шамсутдинов А. Ш., Старостин А. С., Вальцифер В. А. Регулирование реологических свойств порошковых композиций на основе фосфатно-аммониевых солей и гидрофобизированного оксида кремния // Журн. прикл. химии. — 2017. — Т. 90, № 10. — С. 1309–1314.
- Кондрашова Н. Б., Вальцифер И. В., Шамсутдинов А. Ш., Старостин А. С., Вальцифер В. А. Гидрофобизированные кремнеземы как функциональные наполнители огнетушащих порошковых составов // Неорг. материалы. — 2018. — Т. 54, № 10. — С. 1141– 1146. — DOI: 10.1134/S0002337X1810010X.
- Leturia M., Benali M., Lagarde S., Ronga I., Saleh K. Characterization of flow properties of cohesive powders: A comparative study of traditional and new testing methods // Powder Technol. — 2014. — V. 253. — P. 406–423. — DOI: 10.1016/j.powtec.2013.11.045.
- 21. Jallo L. J., Schoenitz M., Dreizin E. L., Dave R. N., Johnson C. E. The effect of surface modification of aluminum powder on its flowability, combustion and reactivity // Powder Technol. — 2010. — V. 204, N 1. — P. 63–70. — DOI: 10.1016/j.powtec.2010.07.017.
- 22. Yang J., Sliva A., Banerjee A., Dave R. N., Pfeffer R. Dry particle coating for improving the flowability of cohesive powders // Powder Technol. — 2005. — V. 158, N 1-3. — P. 21–33. — DOI: 10.1016/j.powtec.2005.04.032.
- 23. Tanaka M., Komagata M., Tsukada M., Kamiya H. Fractal analysis of the influence of surface roughness of toner particles on their flow properties and adhesion behavior // Powder Technol. — 2008. — V. 186, N 1. — P. 1–8. — DOI: 10.1016/j.powtec.2007.10.030.
- 24. Jonat S., Hasenzahl S., Gray A., Schmidt P C. Mechanism of glidants: Investigation of the effect of different colloidal silicon dioxide types on powder flow by atomic force and scanning electron microscopy // J. Pharm. Sci. — 2004. — V. 93, N 10. — P. 2635–2644. — DOI: 10.1002/jps.20172.
- 25. Yan Z., Wilkinson S. K., Stitt E. H., Marigo M. Investigating mixing and segregation using discrete element modelling (DEM) in the Freeman FT4 rheometer // Int. J. Pharm. 2016. V. 513, N 1-2. P. 38–48. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2016.08.065.
- 26. Saenko E. V., Huo Y., Shamsutdinov A. Sh., Kondrashova N. B., Valtsifer I. V., Valtsifer V. A. Mesoporous hydrophobic silica nanoparticles as flow-enhancing additives for fire and explosion suppression formulations // ACS Appl. Nano Mater. —

2020. — V. 3, N 3. — P. 2221–2233. — DOI: 10.1021/acsanm.9b02309.

- Пат. РФ 2670297С2. Композиция для получения комбинированного газопорошкового огнетушащего состава / Бедило М. В., Битуев Б. Ж., Молчанов В. П. и др. — Опубл. 22.10.2018.
- 28. Пат. РФ 2583365С1. Термоактивируемый огнетушащий порошок / Близнец И. В., Молчанов В. П. — Опубл. 10.05.2016.
- Пат. РФ 2504415С1. Аэрозолеобразующий состав / Амосов А. П., Кузнец Е. А., Рекшинский В. А., Самборук А. Р., Вдовин А. В. — Опубл. 20.01.2014.

Поступила в редакцию 09.11.2022. Принята к публикации 14.12.2022.