

УДК 630.432

В. В. БОГДАНОВА¹, О. И. КОБЕЦ¹,
А. А. ЛЮДКО²**ИССЛЕДОВАНИЕ ОГНЕЗАЩИТНЫХ
И ОГНЕГУШАЩИХ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИЙ
ОРТОФОСФАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ
ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ**¹ *НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*² *ГУО «Командно-инженерный институт» МЧС РБ, Минск, Беларусь*

С использованием в качестве реагентов местного природного сырья (бентонит, доломит, трепел), неорганических кислот и щелочных агентов получены устойчивые водные суспензии, содержащие фосфаты двух-, трехвалентных металлов и аммония. Исследованы фазовый состав, размер частиц дисперсной фазы в микро- и нанодиапазоне, огнезащитно-огнетушащие свойства суспензий по отношению к древесине и торфу. Установлено, что высокая атмосферостойкость наиболее эффективной суспензии обусловлена содержанием в суспензии рентгеноаморфного мелкодисперсного нерастворимого компонента, обеспечивающего его проникающую способность вглубь древесного пористого материала и прочное удерживание огнезащитного средства в процессе водных обработок.

The stable aqueous suspensions of ammonium bi-, trivalent-metalphosphates were synthesized by the use of local mineral raw material (bentonitic clay, dolomite, bergmeal), inorganic acids and alkaline agents. The phase structure, particles size of a dispersed phase in micro- and nano-range, fireproof and fire-extinguish properties of suspensions for wood and peat were investigated. It was revealed that the crystalline phase of the soluble component of the synthesized products consists of sodium or potassium and/or ammonium orthophosphates, sulfates (or chlorides). The insoluble component consists of amorphous phase. It was found that the weather resistance of suspensions is determined by the nature of chemical compound, the particles size, the mass ratio of insoluble and soluble components and their resistant holding in the pores of the wood.

Ключевые слова: суспензии фосфатов металлов–аммония, огнезащитные и огнетушащие свойства, природные минералы.

Key words: suspensions of metal–ammonium phosphates, fireproof and fire-extinguish properties, mineral raw materials.

Ранее нами установлено [1–4], что дисперсии нестехиометрических фосфатов металлов–аммония являются перспективной основой огнезадерживающих средств для природных горючих материалов (древесина, торф), так как, во-первых, содержат синергическую пару элементов (азот и фосфор), а

во-вторых, обеспечивают возможность получения продуктов различного химического состава с варьируемыми в широком диапазоне физико-химическими свойствами. При создании новых огнезащитно-огнетушащих средств (ОС) важными критериями применимости на практике являются их стоимость и возможность комплексного действия: высокая эффективность как при огнезащите древесины, так и при тушении древесины и торфа.

С целью обеспечения комплексных огнезадерживающих свойств ОС одновременно к древесине и торфу проведены синтезы и исследованы физико-химические свойства продуктов, полученных с использованием отечественных минералов (доломит, бентонит, трепел). Одновременно в качестве одного из реагентов использовали отход акрилатного производства – сульфат аммония. В сопоставительном плане исследованию подвергали известные специализированные ОС [5, 6]: для древесины – Метафосил (ОС 1), для торфа – Тофасил (ОС 2). Такая постановка задачи наряду с получением составов с требуемым комплексом свойств предполагала и снижение их стоимости.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Огнезащитно-огнетушащие суспензии комплексного действия получали как по методике известных специализированных ОС 1 и ОС 2 [5, 6], так и по методике синтеза, включающей предварительную щелочную обработку природного минерала. Синтез по первому способу проводили в две стадии: получение вязкой металлофосфатной кислой дисперсии растворением при нагревании доломита, брусита и/или сульфата аммония в фосфорной кислоте, а бентонита, трепела – в смеси минеральных кислот (H_3PO_4 , HCl или H_2SO_4) с последующей нейтрализацией щелочными агентами (водными растворами аммиака, щелочи и/или силиката натрия) до pH 5,0–5,5. Синтез ОС по второму способу осуществляли в несколько стадий: сначала проводили механическую обработку природного алюмосиликата (трепела) сухой щелочью до получения однородной массы, в которую затем добавляли расчетное количество воды и избыточное по сравнению со стехиометрическим количество минеральной кислоты (или смеси кислот). Кислую реакционную смесь нейтрализовывали раствором аммиака до pH 5,0–5,5. Проведение синтеза не требовало дополнительного подвода тепла, так как нагрев реакционной смеси происходил в результате чередующихся реакций нейтрализации щелочно-трепельной смеси кислотами и полученного кислого продукта раствором аммиака.

Огнезащитные свойства синтезированных продуктов по отношению к древесине определяли по ГОСТ 16363 с дополнительной фиксацией температуры отходящих газов (T_r). Огнетушащую эффективность ОС по отношению к древесине определяли по их расходу (dm^3/m^2) на тушение лабораторных очагов из сосновых брусков [7]. Огнетушащие свойства синтезированных продуктов по отношению к торфу определяли по трем основным параметрам (смачивающая способность торфа растворами ОС ($\% \cdot g^{-1}$), потеря массы огнезащит-

щенными образцами торфа при огневом воздействии и их зольность), сопоставительно характеризующим состояние в зоне горения торфа, исходного и огнезащищенного различными ОС [8, 9]. Атмосферостойчивость ОС (способность нанесенных на древесину ОС сохранять огнезащитные свойства после обработки образцов водой) определяли по методике [10], моделирующей воздействие природных осадков (до 34–40 мм за пожароопасный сезон) на огнезащищенную древесину.

За степень удерживания ОС (α) в древесине принимали остаточную массу огнезащищенных образцов после водных обработок. Параллельно определяли содержание азота и фосфора в этих же образцах до и после обработки водой. Содержание азота и фосфора определяли по известным методикам: методом Тюрина [11] и спектрофотометрически [12]. Дисперсность частиц нерастворимого компонента (НК) суспензий исследовали с помощью автоматизированной системы «АСТА-5», включающей оптический микроскоп и телекамеру, совмещенную с компьютером, статистически обрабатывающим выведенное на монитор увеличенное изображение дисперсного материала. Размер коллоидных частиц жидкостного компонента (ЖК) суспензий устанавливали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе ЭМ-125, образцы препарировали нанесением капли суспензии на коллодиевую пленку. Рентгенофазовые исследования проведены на приборе марки «Дрон» с использованием CuK_α катода. Химический состав синтезированных суспензий представляли в виде соотношения основных компонентов в пересчете на оксиды, HCl и NH_3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по химическому составу синтезированных суспензий и составов сравнения приведены в табл. 1. Для получения продуктов, обладающих комплексными огнепреграждающими свойствами по отношению к двум отличающимся по физико-химическим свойствам материалам (древесина, торф), использовали местные природные минералы – доломит (ОС 3), бентонит (ОС 5–8), трепел (ОС 9–11), относительно чистый отход производства метакрилата – сульфат аммония (ОС4), а также недефицитный природный гидроксид магния – брусит (ОС 4, 11). Предварительно методом атомно-эмиссионной спектроскопии установлено, что химический состав природного минерального сырья в пересчете на оксиды следующий, масс. %: доломит – 30 CaO ; 20,5 MgO ; 1,7 SiO_2 ; 0,4 Al_2O_3 ; 0,4 Fe_2O_3 ; бентонит – 35 SiO_2 ; 11 Al_2O_3 ; 27,3 CaO ; 2,5 Fe_2O_3 ; трепел – 70 SiO_2 ; 11,5 Al_2O_3 ; 1,3 CaO ; 0,7 MgO ; 1,5 Fe_2O_3 . В соответствии с этим в синтезе ОС 5–ОС 11, в отличие от ОС 1 и ОС 2, вместо алюминий- и силикатсодержащих соединений (оксида алюминия и силиката натрия) использовали природные алюмосиликаты (трепел или бентонит). Количество силиката натрия для синтеза ОС пересчитывали на SiO_2 , трепела или бентонита – на оксиды кремния, алюминия и/или кальция, а доломита – на оксиды

Таблица 1

**Содержание основных компонентов металлофосфатных суспензий
(отношение масса компонента : масса SiO₂)**

№	Недефицитное сырье	Содержание основных компонентов ОС										
		Al ₂ O ₃	ZnO	MgO	CaO	P ₂ O ₅	SO ₃	B ₂ O ₃	HCl	NH ₃	Na ₂ O	K ₂ O
1	ОС1	1	2,4	0	0	17,3	0	0	0	3,9	0	0
2	ОС2	1	2,4	0	0	30,3	0	0,4	0	8,9	0	0
3	Доломит	1	0	0,69	0,96	26,5	0	0,4	0	6,6	3,9	0
4	Брусит, сульфат аммония	1	0	1,19	0	11,7	2,5	0	0	3	0,4	0
5	Бентонит	0,32	0	0	0,8	15,9	7,9	0	0	8	2	0
6	Бентонит	0,32	0	0	0,8	15,9	7,9	0	0	8	0	2
7	Бентонит	0,32	0	0	0,8	14,9	0	0	2,6	10,1	2,4	0
8	Бентонит	0,32	0	0	0,8	14,9	0	0	2,6	10,1	0	2,4
9	Трепел	0,17	0	0	0	8,0	5,9	0	0	2,5	5,45	0
10	Трепел	0,17	0	0	0	8,0	5,9	0	0	2,5	0	5,5
11	Трепел	0,17	0	0,4	0	11,7	0	0	2,8	3,4	0	4,8

магния и кальция. Стоимость ОС снижали, частично заменяя фосфорную кислоту на более дешевые серную и соляную кислоты (ОС 5-11). Для увеличения реакционной способности трепела и снижения температуры синтеза в случае ОС 11 применяли предварительную механо-химическую обработку трепела гидроксидом калия. Как видно из табл. 2, огнезащитная эффективность ряда вновь полученных продуктов по отношению к древесине существенно выше по сравнению с базовыми ОС 1 и ОС 2. Наилучшие показатели как по потере массы при горении огнезащищенной древесины, так и по температуре отходящих газов имеют ОС 7 и ОС 8, полученные на основе бентонита и соляной кислоты. Трепелсодержащие ОС 9, ОС 10, для синтеза которых использовали серную кислоту, проявляют наименьшую эффективность.

Сравнением огнетушащей эффективности синтезированных продуктов по отношению к древесине и торфу установлено, что наиболее высокая комплексная эффективность присуща бентонитсодержащим ОС 7 и ОС 8. Кроме того, обращает на себя внимание ОС 11, полученный на основе трепела. Его эффективность при тушении торфа наиболее высокая (минимальная Δm), а при тушении древесины расход состава на ликвидацию горения очага сопоставим с этим же параметром для специализированного ОС 1.

Из сопоставления данных по атмосфероустойчивости (см. табл. 2) следует, что в результате обработки водой огнезащитная способность всех ОС падает, но из всех испытанных составов ее минимальные изменения наблюдаются в

Таблица 2

Огнезащитные и огнетушащие свойства продуктов синтеза

№ ОС	Огнезащитная эффективность* по отношению к древесине, ГОСТ 16363				Огнетушащая эффективность			
	Δm , %	$T_{г}$, °С	После водной обработки		По отно- шению к древесине, дм ³ /м ²	По отношению к торфу		
			Δm , %	$T_{г}$, °С		Δm , %	Смачивающая способность, %/г	Зольность, %
Вода	39,1	627	—	—	0,31	46,6	7,6	10,9
1	8,6	268	8,0	254	0,18	5,8	14	21
2	10,0	272	—	—	0,25	5,1	14	22,6
3	7,1	246	9,4	213	0,23	2,0	17,5	23,2
4	7,0	195	12,4	346	0,15	4,7	16,1	30,3
5	8,1	194	10,2	288	0,17	2,2	15,7	23,3
6	6,4	199	10,1	228	0,17	2,0	14,9	23,3
7	6,7	172	5,0	178	0,13	1,6	17,1	25,7
8	6,2	174	4,0	176	0,11	1,8	17,1	25,2
9	11,6	269	20,7	422	0,16	3,7	14,1	25,1
10	18,8	317	23,6	564	0,20	2,9	11,8	25,4
11	8,7	201	20,6	462	0,21	1,1	16,1	22,8

* Содержание сухих ОС на всех образцах древесины одинаково – 7,5 %.

случаях ОС 1, ОС 7 и ОС 8. Для них сохраняется первая группа огнезащитной эффективности ($\Delta m \leq 9\%$). Остальные продукты синтеза после водных обработок огнезащищенной ими древесины относятся ко второй группе огнезащитной эффективности ($\Delta m \leq 25\%$).

Для нахождения факторов, вносящих определяющий вклад в огнезащитно-огнетушащую эффективность и атмосферостойкость ОС, проведены сопоставительные исследования фазового состава и степени удерживания в лесном горючем материале металлофосфатных суспензий на примерах ОС 1, ОС 8, ОС 10, ОС 11, выбранных для сравнения.

Известно, что древесина является пористым материалом с размерами пор 0,4–20 мкм (макропоры) и 3–200 нм (микропоры) [13, 14]. В соответствии с этим предположено, что атмосфероустойчивость исследуемых ОС может быть обусловлена, во-первых, различной проникающей способностью жидкостного и нерастворимого компонентов в микро- и макропоры, а во-вторых, образованием нерастворимых продуктов при гидролизе компонентов ОС. Вероятно, во время испытаний на атмосферостойкость, заключающихся в чередовании водных обработок и подсушивания огнезащищенной древесины, одновременно могут иметь место как процессы вымывания растворимого компонен-

та и продуктов гидролиза НК суспензий с поверхности, так и более глубокое их проникновение внутрь пор соответствующих размеров. Для проверки этого предположения дополнительно исследовали фазовый состав компонентов суспензий, их массовое соотношение в составах различной концентрации, распределение их частиц по размерам в микро- и нанодиапазоне, а также определяли степень удерживания антипиреновых элементов-синергистов – азота и фосфора после водной обработки огнезащищенной древесины.

Фазовый состав ЖК суспензий (табл. 3) представлен во всех случаях дигидрофосфатом аммония, а также, в зависимости от природы используемых исходных реагентов, фосфатами, сульфатами, хлоридами аммония и/или калия. Нерастворимый компонент всех ОС, предварительно отмытый водой от растворимых солей, рентгеноаморфен за исключением базовой суспензии, где обнаружен фосфат цинка-аммония.

Таблица 3

Степень удерживания суспензий в древесине после водных обработок, фазовый состав и массовое соотношение жидкостной и нерастворимой компонент для ОС различной концентрации

№ ОС	α, %	Фазовый состав		Соотношение ЖК : НК, масс. %	
		ЖК	НК	35 % суспензии	15 % суспензии
1	66,3	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	РА, NH_4ZnPO_4	38 : 61	54 : 46
8	100	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4Cl , KCl , KH_2PO_4 , K_2HPO_4	РА	13 : 87	63 : 37
10	72	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, K_2SO_4 , НФ	РА	77 : 23	93 : 7
11	74,2	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4Cl , KCl	РА	55 : 45	92 : 8

Примечание. РА – образец рентгеноаморфен; НФ – неидентифицированная фаза.

Найдено, что соотношение ЖК и НК существенно зависит от концентрации суспензий. Так, при разбавлении водой исходных концентрированных продуктов синтеза до получения суспензий с рабочей огнезащитно-огнетушащей концентрацией (15 %) наблюдается значительное уменьшение (в 2,4–5,6 раза) количества нерастворимого и увеличение содержания жидкостного компонента (см. табл. 3).

Изменение массового соотношения ЖК : НК при разбавлении суспензий исследуемых продуктов может быть обусловлено вымыванием растворимых солей, адсорбированных на частицах НК, а также переходом в коллоидное состояние присутствующих в НК частиц аморфного кремнезема и аммонийсо-

держатих нестехиометрических фосфатов двух- и/или трехвалентных металлов (Me = Al, Zn, Mg) при добавлении воды в концентрированные ОС. В этом случае в результате частичного гидролиза осадков фосфатов и силикатов металлов нестехиометрического состава, согласно литературным данным [15–17], может происходить выделение в раствор фосфат-ионов, а также формирование коллоидных частиц кремнезема.

ПЭМ исследование коллоидных частиц ЖК суспензий 15 % концентрации (рис. 1, а) показало наличие частиц сферической формы как в одиночном состоянии, так и в виде их агломератов, размеры которых в основном находятся в диапазоне 50–250 нм. Необходимо отметить, что подавляющая часть (~70 %) коллоидных частиц жидкостного компонента ОС 8, наиболее устойчивого к водным обработкам, имеют диаметры от 50 до 75 нм. Для сравнения, в ЖК менее атмосферостойких ОС 10 и ОС 11 более 60 % частиц находятся в диапазоне 75–125 нм.

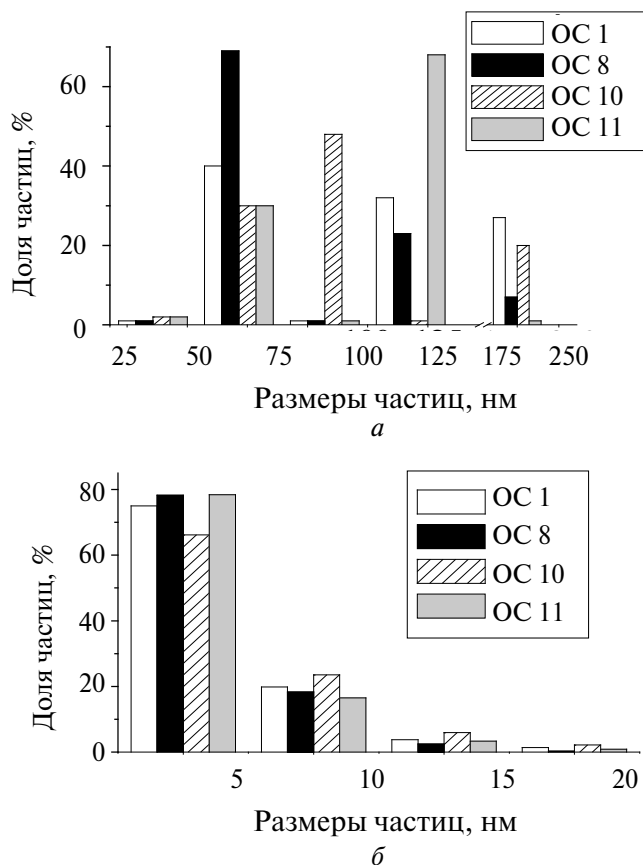


Рис. 1. Распределение частиц по размерам в ОС с концентрацией 15 %:
а – жидкостный компонент; б – нерастворимый компонент

Согласно результатам исследования дисперсности НК (рис. 1, б) около 80 % частиц дисперсной фазы суспензий ОС1, ОС8, ОС11 имеют размер, не превышающий 5 мкм. Наименее эффективная суспензия (ОС 10) содержит наименьшую долю (66 %) частиц такого же размера. Остальные частицы крупнее.

Из полученных результатов следует, что невысокая атмосфероустойчивость и огнезащитная эффективность суспензии ОС 10 обусловлена ее низкой дисперсностью как в микро-, так и в нанодиапазоне размеров частиц по сравнению с эффективной и устойчивой к воздействию влаги ОС 8. Кроме того, причину высокой атмосферостойкости ОС 1 и ОС 8, по-видимому, можно объяснить большим содержанием (в 10 раз) нерастворимого мелкодисперсного остатка в рабочих растворах 15 % концентрации по сравнению с ОС 10 и ОС 11 (см. табл. 3).

Более высокая дисперсность компонентов суспензии ОС 8 обеспечивает наилучшую степень ее удерживания в порах и на поверхности древесины (см. табл. 3), а также, как показано нами ранее в работе [18], высокую проникающую способность внутрь защищаемого материала. Так, после испытаний устойчивости к водным обработкам содержание ОС 8 в образце древесины практически не изменяется, тогда как в случае других суспензий (ОС 1, ОС 10, ОС 11) в тех же условиях испытаний потеря массы сухого вещества с поверхности древесины составляет более 25 %. С результатами по потере массы согласуются данные по содержанию азота и фосфора в огнезащищенных ОС 8 и ОС 1 образцах древесины после водных обработок: в первом случае степень удерживания азота и фосфора после испытаний на атмосферостойкость соответственно в 1,6 и в 2 раза больше по сравнению с базовым составом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана принципиальная возможность использования местного минерального сырья (трепелабентонита, доломита) для получения устойчивых водных суспензий ортофосфатов огнезащитно-огнетушащего действия по отношению к древесине и торфу. Установлено, что максимально эффективны и наиболее атмосферостойки суспензии, полученные с использованием бентонита и соляной кислоты. Установлено, что максимальное сохранение огнестойких свойств после водных обработок огнезащищенной древесины характерно для суспензии ОС 8. Предположено, что высокая атмосферостойкость ОС 8 обусловлена достаточным (~40 %) содержанием в суспензии 15 % концентрации рентгеноаморфного мелкодисперсного нерастворимого компонента, обеспечивающего его проникающую способность вглубь древесного пористого материала, что, в свою очередь, обеспечивает прочное удерживание огнезащитного средства во время водных обработок.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Богданова В. В., Кобец О. И., Банасевич Е. В. // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск : БГУ, 2006. Вып. 3. С. 135–141.
2. Богданова В. В., Кобец О. И. // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 125–133.
3. Богданова В. В., Кобец О. И. // Полимерные материалы пониженной горючести : сб. тр. VI Междунар. конф. Вологда, 2011. С. 34–36.
4. Богданова В. В., Кобец О. И. // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2011. Вып. 7. С. 21–27.
5. Состав для профилактики, локализации лесных пожаров и/или борьбы с ними : пат. 2149 Респ. Беларусь, МПК А 62 Д 1/00, С 09 К 21/02 / Л. В. Кобец, В. В. Богданова, Н. М. Кобзева; заявитель НИИ ПФП БГУ, НИИ ФХП БГУ, Гомельский хим. завод. — № 950285; заявл. 08.06.95. Опубл. 30.06.98.
6. Огнетушащий химический состав для борьбы с торфяными пожарами : пат. 6460 Респ. Беларусь, С1 ВУ, МПК А 62 D 1/00, А 62 С 3/02 / В. В. Богданова, О. И. Кобец, В. В. Усеня, Г. Ф. Ласута; НИИ ФХП БГУ, ИЛ НАН Беларуси. — № а 20001029; заявл. 20.11.2000; опубл. 30.09.2004.
7. Богданова В. В., Лахвич В. В., Врублевский А. В., Дмитриченко А. С. // Вестн. Ком.-инж. ин-та МЧС Респ. Беларусь. 2008. № 1. С. 35–41.
8. Богданова В. В., Кобец О. И., Усеня В. В., Ласута Г. Ф. Эффективность тушения торфа при комплексном применении огнегасящих составов и растворов ПАВ // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация. 2004. № 6. С. 181–193.
9. Богданова В. В., Усеня В. В., Кобец О. И., Тищенко В. Г. // Проблемы лесоведения и лесоводства : тр. ИЛ НАН Беларуси. Гомель, 1998. Вып. 49. С. 108–114.
10. Методика определения атмосфероустойчивости огнетушащих химических составов (ОХС) для предотвращения и тушения лесных и торфяных пожаров : МИ 100050710.0098; введ. 16.06.2011 / НИИ ФХП БГУ, ГУО КИИ МЧС РБ. Минск, 2011.
11. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М. : Наука, 1970.
12. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М. : Мир, 1971.
13. Grioui N., Halouani K., Zoulalian A., Halouani F. Maderas. Ciencia y tecnología. 2007. Vol. 9, № 1. P. 15–28.
14. Фенгель Д., Вегенер Г. Древесина: химия, ультраструктура, реакции. М., 1988.
15. Ещенко Л. С. Основные закономерности образования фосфатов трехвалентных металлов и разработка научных основ их получения. : автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.01. СПб., 1992.
16. Сычев И. М. Неорганические клеи. Л., 1989.
17. Айлер Р. К. Химия кремнезема: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства. Ч. 1. М. : Мир, 1982.
18. Богданова В. В., Кобец О. И., Людко А. А. // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация. 2012. № 1. С. 53–61.

Поступила в редакцию 18.10.2012.