

В.В. Гончарук, А.С. Макаров, Л.В. Дубровіна, І.М. Косигіна, І.М. Потапчук

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ СУХОВОДНИХ ВОГНЕГАСНИХ ПОРОШКІВ З НАТРІЮ БІКАРБОНАТОМ

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України
бульв. Академіка Вернадського, 42, Київ, 03142, Україна, E-mail: dubrovina@ua.fm

До ефективних та екологічно безпечних засобів пожежогасіння можна віднести суху воду. Суха вода утворюється при перемішуванні на високій швидкості гідрофобного пірогенного кремнезему та води, внаслідок чого на краплинах води утворюється шар з наночастинок кремнезему. Концентрація води може сягати 97 мас. % і суха вода є текучим порошком. При високих температурах кремнеземна оболонка руйнується і вивільняється дрібнодисперсна вода для гасіння вогню.

В цій статті було вивчено вплив технології одержання суховодних вогнегасних порошоків на основі пірогенного гідрофобного метилкремнезему з натрію бікарбонатом на їхню текстуру та вогнегасні властивості по відношенню до гасіння бензину на поверхні води.

Суховодний вогнегасний порошок одержували змішуванням компонентів при швидкості 15000 об/хв протягом 10 с. Було виготовлено зразки, що містять 10 мас. % метилкремнезему (АМ-1-300, Україна), 2; 4; 6 та 8 мас. % натрію бікарбонату і відповідну кількість води. При додаванні 2 і 4 мас. % NaHCO_3 в попередньо приготовлену суху воду утворюється кремоподібний матеріал, при концентрації 6 та 8 мас. % спостерігається розширення на дві фази – суспензію метилкремнезему у воді і водний розчин бікарбонату натрію. При додаванні до метилкремнезему водного розчину NaHCO_3 з концентрацією 2; 4 і 6 мас. % також відбувається розширення на дві фази. При концентрації водного розчину NaHCO_3 8 мас. % утворюється вологий грубодисперсний порошок. При одночасному змішуванні всіх компонентів утворюється суховодний порошок, насипна густина якого становить 0.321; 0.299; 0.276 та 0.271 г/см³ для зразків з 2; 4; 6 та 8 мас. % натрію бікарбонату, відповідно. Суха вода без домішок натрію бікарбонату має насипну густину 0.343 г/см³.

Вогнегасні властивості одержаних суховодних матеріалів вивчали при їх розпиленні на шар палаючого бензину А-92 на поверхні води. Визначали час до повного гасіння вогню і витрати речовини на одиницю площі горіння. Встановлено, що при використанні на гасіння бензину суховодного вогнегасного порошку, який одержано при одночасному змішуванні всіх компонентів, гасіння бензину та витрати на його гасіння зменшуються з ростом концентрації NaHCO_3 і для 2; 4; 6 та 8 мас. % складають 5.2; 4.9; 4.3; 3.8 с і 0.373; 0.370; 0.313; 0.217 г/см³, відповідно. Для суховодного порошку без домішок ці величини складають 7 с та 0.137 г/см³, відповідно. У додатках для гасіння вогню порошоків, які було одержано за іншою технологією, вогнегасні властивості набагато гірші – більше час та витрати порошку на гасіння вогню.

Ключові слова: гідрофобний кремнезем, натрію бікарбонат, суховодні вогнегасні порошки, гасіння бензину

ВСТУП

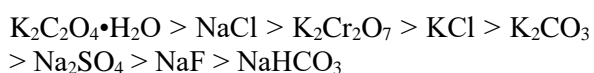
Вперше про будову, властивості та сфери застосування порошкових водних дисперсій, які стабілізовано гідрофобним нанокремнеземом, було представлено у роботі [1]. Дисперсна система, що має вигляд порошку, але на 98 мас. % може складатися з рідкої води, отримала назву «суха» вода [2]. Суху воду отримують змішуванням на великій швидкості в атмосфері повітря звичайної води та наночастинок гідрофобного діоксиду кремнію (пірогенний кремнезем – аеросил). Встановлено, що частинки сухої води мають

структуру ядро-оболонка, де ядро є мікрокраплею води, а оболонка складається з повітря та самоасоційованих частинок гідрофобного нанокремнезему, це забезпечує стійкість дисперсної системи. Незважаючи на велику кількість рідини, суха вода має властивості текучості, подібні до сухого порошку [3–5].

Тільки в середині 1990-х років, коли спостерігалось швидке зростання косметичної промисловості, на суху воду звернули увагу. У подальшому сфера використання сухої води суттєво розширилась, тому що цей порошок можна одержувати в промисловому масштабі

за допомогою простих процесів змішування. Кінцевий продукт зручно використовувати як носій, тому що у воду можуть бути включені різні активні речовини [3–5]. Якість кінцевого продукту залежить від енергетичної складової процесу та спорідненості між твердою та рідкою фазами. Фізична хімія системи відіграє головну роль у процесі утворення сухої води [3–8].

Внаслідок того, що суха вода має дуже високий вміст рідкої води, в останні роки вона привернула увагу дослідників для використання її як вогнегасного порошку. Але вода як вогнегасна речовина має низку недоліків – низький коефіцієнт використання, заливання об'єктів пожежогасіння, а тому наявність непрямих збитків. Суха вода не має таких недоліків і її можна використовувати для гасіння електрообладнання, тонкого паперу, цінних об'єктів та ін. Для покращення вогнегасних властивостей широко використовують солі – антипірени. За зменшенням вогнегасної ефективності солі розташовуються в такому порядку:



З наведених вище даних видно, що це солі натрію та калію. Одним з антипіренів є натрію бікарбонат. Ця біла негорюча сіль широко використовується у пожежній справі – сода є основним інгредієнтом сухих вогнегасників та ручних універсальних вогнегасників, які призначені для гасіння різноманітних пожеж транспортних засобів, а також у житлових будинках та офісах [9–11].

Принцип одержання сухої води вивчено досить ретельно, включаючи час, швидкість, співвідношення її компонентів, тип та конструкцію змішувальних апаратів [3–5]. Але при розробці суховодних вогнегасних порошоків з різноманітними домішками виникають деякі технологічні аспекти, які суттєво впливають на властивості кінцевого продукту.

Метою даної роботи було вивчення впливу технології одержання суховодних вогнегасних порошоків на основі пірогенного гідрофобного метилкремнезему з натрію бікарбонатом на їхню текстуру та вогнегасні властивості по відношенню до гасіння бензину на поверхні води.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для одержання суховодних вогнегасних порошоків використовували дистильовану воду, натрію бікарбонат (харчова сода) та пірогенний гідрофобний кремнію діоксид марки АМ-1-300 (метилкремнезем, Калуш, Україна) ($S_{\text{шт}} = 260 \pm 30 \text{ м}^2/\text{г}$, розмір частинок 5–7 нм). Для визначення вогнегасних властивостей суховодних порошоків використовували бензин А-92.

Суховодні вогнегасні порошки одержували змішуванням вихідних компонентів в міксері Hamilton Beach commercial при швидкості 15000 об/хв протягом 10 с. Було виготовлено зразки, що містять 10 мас. % метилкремнезему, 2; 4; 6 та 8 мас. % натрію бікарбонату та відповідну кількість води. Використовували різні технологічні способи – одночасне змішування всіх компонентів, змішування заздалегідь одержаної сухої води з натрію бікарбонатом та змішування метилкремнезему з водними розчинами натрію бікарбонату відповідної концентрації.

Насипну густину визначали по відношенню маси вільно засипаного порошку до об'єму цього порошку.

Визначення вогнегасних властивостей суховодних порошоків проводили по гасінню 15 мл бензину А-92, який заливався у керамічне деко поверх шару води, як і у дослідах з гасіння пожежі класу В [12]. Розпилювання суховодного вогнегасного порошку на палаючий вогонь проводили за допомогою модифікованого пристрою, який описано у [13].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

Текстура кінцевого продукту, який утворюється при змішуванні пірогенного кремнезему з водою, визначається процесами змочування та занурення твердих частинок у рідину під час перемішування. Крім того, оболонкова структура частинок сухої води чітко вказує на те, що її утворення відбувається за рахунок покриття мікрокрапель води кремнеземом, що обумовлено мимовільним злипанням частинок кремнезему на поверхні краплі води. Схема утворення кінцевого продукту при змішуванні води та кремнезему представлена на рис. 1. Утворення сухої води визначається співвідношенням між гідрофобністю кремнезему, високими силами

зсуву і хорошими умовами перемішування. Залежно від цього може утворитися кремноподібна маса, суспензія і навіть може статися поділ на дві фази [3–5].

У роботі [10] для приготування зразків суховодних порошоків з натрію бікарбонатом використовували гідрофобний пірогенний аеросил R812s фірми Evonik та 1 М водний розчин натрію бікарбонату. Суміш вихідних компонентів перемішували зі швидкістю

22000 об/хв протягом 30 с. У роботі [11] суховодний вогнегасний порошок одержували змішуванням гідрофобного пірогенного аеросилу R812s з водою при швидкості 12000–18000 об/хв протягом 30 с. Потім в отриману суху воду додавали необхідну кількість натрію бікарбонату і знову перемішували при тій самій швидкості протягом 10–30 с.

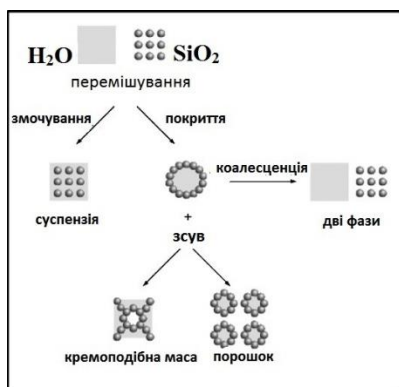


Рис. 1. Схема можливих перетворень при змішуванні води з пірогенним кремнеземом

Аеросил R812s отримують обробкою аеросилу з $S_{\text{пит}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$ гексаметилдисилазаном, і він містить на поверхні кремнезему триметилсилільні групи. Ми використовували пірогенний кремнію діоксид АМ-1-300, який був отриманий обробкою кремнезему А-300 диметилдихлорсиланом, тому поверхня кремнезему екранована метилсилільними групами слабше і його гідрофобність менша. Перемішування вихідної суміші проводили зі швидкістю

16000 об/хв протягом 10 с, тобто замінили не лише основний компонент для одержання суховодного порошку, а також час та швидкість перемішування, що має зменшити вартість одержання вогнегасного порошку.

На рис. 2 представлено фотографії текстури одержаних матеріалів в залежності від технології їх виготовлення. У таблицях 1 - 3 наведено результати з вивчення текстури та насипної густини одержаних нами за різними методикам суховодних вогнегасних порошоків.

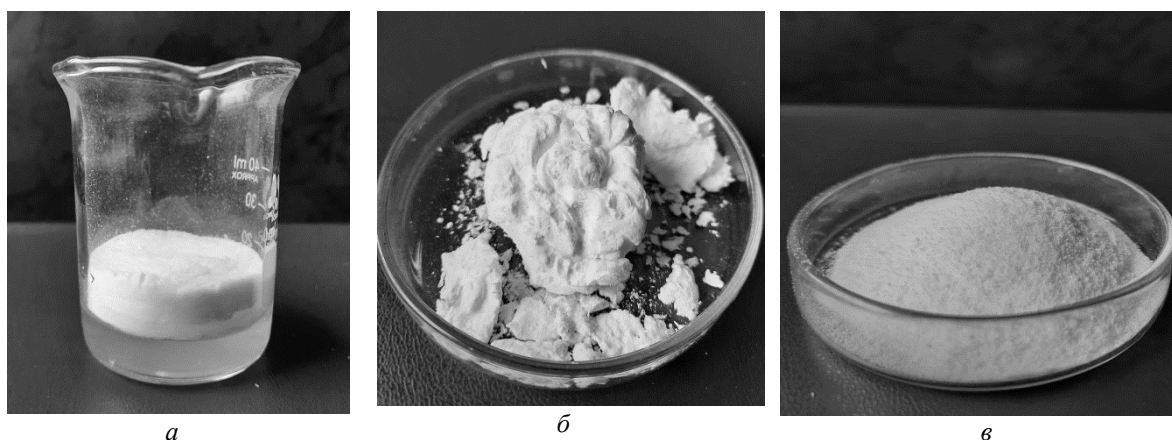


Рис. 2. Фотографії текстури зразків, які одержано за різною технологією їх виготовлення: а – двофазна система, б – кремоподібна маса, в – суховодний порошок

Таблиця 1. Текстура та насипна густина матеріалу, який одержано при одночасному перемішуванні всіх вихідних компонентів

№№ з/р	Склад використаних компонентів, мас. %			Текстура одержаного матеріалу	Насипна густина, г/см ³
	SiO ₂	H ₂ O	NaHCO ₃		
1	10	90	–	порошок	0.343
2	10	88	2	порошок	0.321
3	10	86	4	порошок	0.299
4	10	84	6	порошок	0.276
5	10	82	8	порошок	0.271

Як видно з наведених у таблиці 1 даних у всьому діапазоні використаних концентрацій утворюється сушуваний порошок, тобто при цій технології досягнуто необхідне для одержання сухої води співвідношення між гідрофобністю кремнезему, концентраціями вихідних компонентів та силами зсуву і

умовами перемішування. При перемішуванні відбувається не тільки розчинення NaHCO₃ у воді, а також часткове вбудовування кристалів солі у поверхневу оболонку на краплинах води, тому зменшується насипна густина зразків.

Таблиця 2. Текстура та насипна густина матеріалу, який одержано при перемішуванні суміші водного розчину натрію бікарбонату і метилкремнезему

№№ з/р	Склад використаних компонентів, мас. %			Текстура одержаного матеріалу	Насипна густина, г/см ³
	SiO ₂	H ₂ O	NaHCO ₃		
1	10	88	2	відбулось розшарування на суспензію діоксиду кремнію у воді та шар водного розчину NaHCO ₃	0.320
2	10	86	4	відбулось розшарування на суспензію діоксиду кремнію у воді та шар водного розчину NaHCO ₃	
3	10	84	6	відбулось розшарування на суспензію діоксиду кремнію у воді та шар водного розчину NaHCO ₃	
4	10	82	8	скупчення вологих частинок розміром біля 2 - 3 мм, які досить міцно зчеплені між собою	

Таблиця 3. Текстура та насипна густина матеріалу, який одержано при перемішуванні суміші сухої води з натрію бікарбонатом

№№ з/р	Склад використаних компонентів, мас.%			Текстура одержаного матеріалу	Насипна густина, г/см ³
	SiO ₂	H ₂ O	NaHCO ₃		
1	10	88	2	неоднорідний порошок з включенням кремоподібних частинок розміром 5 – 8 мм	0.379
2	10	86	4	не суцільна кремоподібна маса	0.424
3	10	84	6	відбулось розшарування на суспензію діоксиду кремнію у воді та шар водного розчину NaHCO ₃	
4	10	82	8	відбулось розшарування на суспензію діоксиду кремнію у воді та шар водного розчину NaHCO ₃	

Як видно з таблиці 2, при використаних концентраціях водних розчинів NaHCO₃ не відбулося утворення сушувального порошку, а було або розшарування системи на дві фази, або утворення досить великих частинок кремоподібної маси з невеликими домішками

порошку. Для утворення сушувального порошку необхідно, щоб енергія, яка передається гідрофобним частинкам, була вище енергії занурення частинок у воду. Якщо вона нижче, то вода і кремнезем залишаються розділені один від одного і формуються дві

фази. За цією технологією одержання суховодного порошку використовували водний розчин NaHCO_3 , у якого поверхневий натяг вище, ніж у води, він є електролітом і дисоціює на іони. Енергія іон-дипольної взаємодії іонів з молекулами води та міжіонного притягання протилежно заряджених іонів значно перевищує енергію взаємодії між молекулами води. Внаслідок сукупності цих факторів при збільшенні концентрації натрію бікарбонату у суміші відбувається перехід від утворення двофазних систем до дисперсних.

Результати, які наведено у таблиці 3, можна пояснити тим, що натрію бікарбонат

має абразивні властивості та твердість за Моосом 2.5–3, тобто при перемішуванні з сухою водою він руйнує оболонку з метилкремнезему на краплинах води. Звільнені частинки кремнезему можуть повністю зануритися у воду з утворенням кремоподібної маси, а при подальшому збільшенні концентрації NaHCO_3 відбувається розшарування суміші на дві фази.

На рис. 3 представлено результати гасіння шару бензину на поверхні води, на якому видно, що під впливом потоку розпилюваного суховодного порошку полум'я зменшується і гасне.

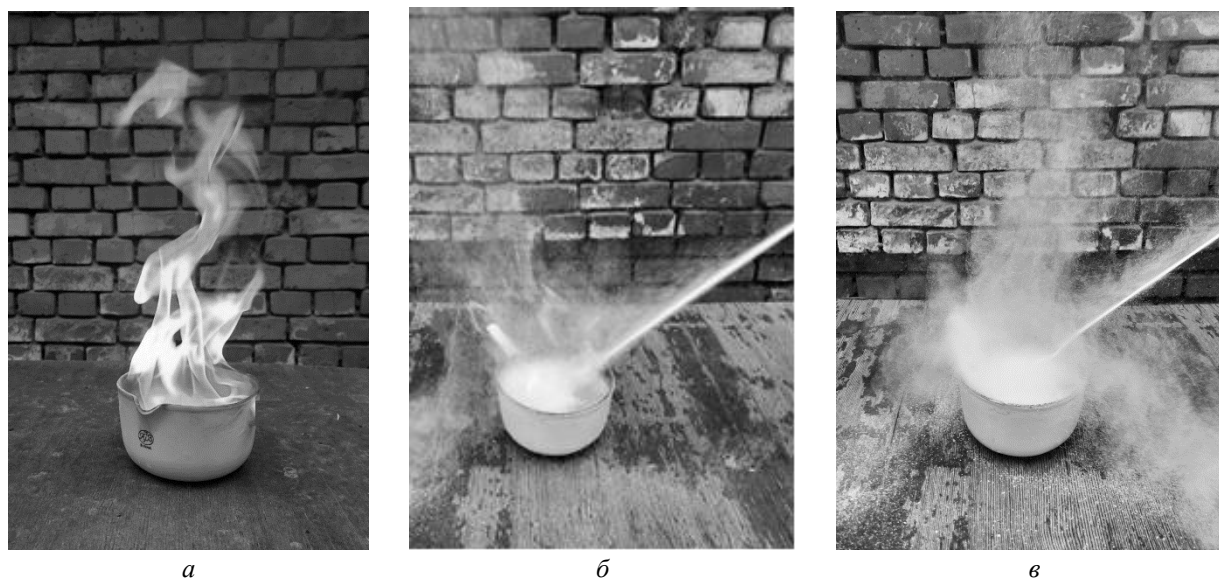


Рис.3. Гасіння бензину на поверхні води суховодним вогнегасним порошком: а – горіння бензину; б – процес гасіння вогню; в – вогонь погашено

Таблиця 4. Вогнегасні властивості суховодних порошоків з натрію бікарбонатом

№№ з/р	Склад використаних компонентів, мас. %			Час гасіння шару бензину на воді, с	Витрати суховодного порошку на гасіння, г/см ²
	SiO_2	H_2O	NaHCO_3		
одночасне перемішування всіх вихідних компонентів					
1	10	90	–	7.0	0.137
2	10	88	2	5.2	0.373
3	10	86	4	4.9	0.370
4	10	82	8	3.8	0.217
перемішування суміші сухої води з натрію бікарбонатом					
5	10	88	2	13.0	0.330
6	10	86	4	за 25 с полум'я не згасло	0.344
перемішування АМ-1-300 з водним розчином NaHCO_3					
7	10	82	8	4.4	0.362

З таблиці 4 видно, що зі зростанням вмісту натрію бікарбонату у вогнегасному порошку, який одержано за нашою технологією, час гасіння шару бензину у порівнянні з порошком без домішок значно зменшується. У порошоків, які були одержані іншими технологіями, якщо навіть вдалося одержати придатні для гасіння вогню матеріали, вогнегасні властивості набагато гірші. Що стосується до витрат суховодних порошоків на гасіння бензину, можна вважати, що вони залежні від текстури матеріалу.

ВИСНОВКИ

Показано, що з суміші метилкремнезему, води та натрію бікарбонату в залежності від технології високошвидкісного змішування компонентів – одночасне змішування всіх

компонентів, додавання натрію бікарбонату до заздалегідь приготовленої сухої води або змішування метилкремнезему з водним розчином натрію бікарбонату – може утворитися як суховодний порошок, так і кремоподібна маса, або відбудеться розшарування на дві фази (водна та суспензійна).

Вивчення вогнегасних властивостей (гасіння шару бензину на поверхні води) одержаних матеріалів показало, що для практичного використання придатні лише порошки, які одержано одночасним змішуванням всіх компонентів. Крім того, така технологія значно простіша, оскільки не потребує жодної попередньої підготовки компонентів перед змішуванням.

Effect of technology of obtaining on the properties of dry water fire extinguishing powder with sodium bicarbonate

V.V. Goncharuk, A.S. Makarov, L.V. Dubrovina, I.M. Kosygina, I.M. Potapchuk

*Dumanskii Institute of Colloid Chemistry and the Chemistry of Water of National Academy of Sciences of Ukraine
42 Akademik Vernadsky Blvd., 03142, Kyiv, Ukraine, dubrovina@ua.fm*

Dry water can be classified as an effective and environmentally safe means of extinguishing fire. Dry water is formed by high-speed mixing of hydrophobic fumed silica and water, resulting in a coating of silica nanoparticles on the water droplets. At high temperatures, the silica shell is destroyed and finely dispersed water is released for extinguishing the fire.

The article studies the effect of the technology of obtaining dry water material from hydrophobic methylsilica, water and the addition sodium bicarbonate of various concentrations on the texture and properties of the of the resulting dry water powder.

Dry water fire extinguishing powder was obtained by mixing the components at the speed of 15,000 rpm for 10 s. Samples were made containing 10 wt. % methyl silica 2; 4; 6; and 8 wt. % sodium bicarbonate and the appropriate concentration of water. Adding 2 and 4 wt. % NaHCO_3 to preliminarily prepared dry water results in a cream-like material; at concentrations of 6 and 8 wt. % the formation of a two-phase system - of a suspension of methyl silica in water and an aqueous solution of sodium bicarbonate is observed. When adding an aqueous solution of NaHCO_3 with a concentration of 2; 4; and 6 wt. % to methyl silica, separation into two phases is also observed; at the NaHCO_3 concentration of 8 wt. %, a wet coarse powder is formed. With the simultaneous mixing of all components, a dry water powder is obtained. The bulk density is 0.321; 0.299; 0.276; and 0.271 g/cm^3 for samples with 2; 4; 6; and 8 wt. % of sodium bicarbonate, respectively. Dry water without sodium bicarbonate admixture has a bulk density of 0.343 g/cm^3 .

The fire extinguishing properties of the obtained dry water powders were studied by spraying them onto a layer of burning gasoline A-92 on the water surface. The time to complete extinguishing of the fire and the consumption of the substance per unit area of burning were determined. It has been found out that when using dry water fire extinguishing powder, which was obtained by simultaneously mixing all components, for extinguishing gasoline, the time of extinguishing gasoline and the costs of extinguishing it decrease with increasing concentration of NaHCO_3 and amount to 2; 4; 6 and 8 wt. % 5.2; 4.9; 4.3; 3.8 s and 0.373; 0.370; 0.313; 0.217 g/cm^3 , respectively. For dry powder without impurities, these values are 7 s and 0.137 g/cm^3 , respectively. Powders suitable for extinguishing fire, which were obtained by another technology, have much worse fire-extinguishing properties. The texture of the material

affects the consumption of dry water powder to extinguish gasoline - more time and consumption of powder for extinguishing the fire.

Keywords: hydrophobic silica, sodium bicarbonate, dry water fire extinguishing powders, extinguishing gasoline

ЛІТЕРАТУРА

1. *US patent No 3393155*. Predominantly aqueous composition in a fluffy powdery form approximating powdered solids behavior and process for forming same / Schutter D., Schmitz F., Bruner H. – Опубл. 1968.
2. *US patent No. 4008170*. Dry water / Allan B.D. – Опубл. 1977.
3. *Forny L., Pezron I., Saleh K. et al.* Storing Water in powder form by self-assembling hydrophobic silica nanoparticles // *Powder Technology*. – 2006. – V. 171, N 1. – P. 15–24.
4. *Forny L., Saleh A., Guidon P., Pezron I.* Dry water: From physico-chemical aspects to process related parameters // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2011. – V. 89, N 5. – P. 537–544.
5. *Boonyasittikul A., Charnvanich D., Chongcharoen W.* Effect of the ratio between hydrophobic mesoporous silica (Aerosil®R812S) and water on the formation and physical stability of water-entrapped self-assembly particle // *Part. Sci. Technol.* – 2021. – V. 39, N 7. – P. 781–789.
6. *Hasenzahl S., Gray A., Walzer E., Braunagel A.* Dry water for the skin // *SÖFW-Journal*. – 2005. – V. 3. – P. 1–8.
7. *US patent 6290941*. Powder to liquid compositions / Lahanas K.M., Vrabie N., Santos E., Miklean S. – Опубл. 2001.
8. *Wei Y., Maed N.* Dry Water as a Promoter for Gas Hydrate Formation: A Review // *Molecules*. – 2023. – V. 28, N 9. – P. 3731–3750.
9. *Антонов А.В., Боровиков В.О., Орел В.П. та ін.* Вогнегасні речовини. Посібник. – Київ: Пожінформтехніка, 2004. – 176 с.
10. *Lee E., Son H., Choi Y.* Elucidating the effects of particle sizes on the fire extinguishing performance of core-shell dry water // *Korean J. Chem. Eng.* – 2020. – V.37. – P.1642–1648.
11. *US patent 9724663*. Systems and methods of continuously producing encapsulated liquid water / Cabrera J.M. – Опубл. 2017.
12. *Wang Q., Wang F., Li C. et al.* Fire extinguishing performance and mechanism for several typical dry water extinguishing agents // *RSC Adv.* – 2021. – V. 11, N 17. – P. 9827–9836.
13. *Корольченко Д.А.* Анализ процесса тушения пламени горючих жидкостей дисперсными огнетушащими веществами и пеной низкой кратности // *Пожаровзрывобезопасность*. – 2016. – Т. 39, № 5. – С. 51–58.

REFERENCES

1. *US patent No 3393155*. Schutter D., Schmitz F., Bruner H. Predominantly aqueous composition in a fluffy powdery form approximating powdered solids behavior and process for forming same. 1968.
2. *US patent No. 4008170*. Allan B.D. Dry water. 1977.
3. *Forny L., Pezron I., Saleh K., Guidon P., Komunjer L.* Storing Water in powder form by self-assembling hydrophobic silica nanoparticles. *Powder Technology*. 2006. **171**(1): 15.
4. *Forny L., Saleh A., Guidon P., Pezron I.* Dry water: From physico-chemical aspects to process related parameters. *Chem. Eng. Res. Des.* 2011. **89**(5): 537.
5. *Boonyasittikul A., Charnvanich D., Chongcharoen W.* Effect of the ratio between hydrophobic mesoporous silica (Aerosil®R812S) and water on the formation and physical stability of water-entrapped self-assembly particle. *Part. Sci. Technol.* 2021. **39**(7): 781.
6. *Hasenzahl S., Gray A., Walzer E., Braunagel A.* Dry water for the skin. *SÖFW-Journal*. 2005. **3**: 1.
7. *US patent 6290941*. Lahanas K.M., Vrabie N., Santos E., Miklean S. Powder to liquid compositions. 2001.
8. *Wei Y., Maed N.* Dry Water as a Promoter for Gas Hydrate Formation: A Review. *Molecules*. 2023. **28**(9): 3731.
9. *Antonov A.V., Borovikov V.O., Orel V.P., Zhartovskij V.M., Kovalishin V.V.* *Fire extinguishing substances. Manual*. (Kyiv: Pozhinformtehnika: 2004). [in Ukrainian].
10. *Lee E., Son H., Choi Y.* Elucidating the effects of particle sizes on the fire extinguishing performance of core-shell dry water. *Korean J. Chem. Eng.* 2020. **37**: 1642.
11. *US patent 9724663*. Cabrera J.M. Systems and methods of continuously producing encapsulated liquid water. 2017.

12. Wang Q., Wang F., Li C., Li Zh., Li R. Fire extinguishing performance and mechanism for several typical dry water extinguishing agents. *RSC Adv.* 2021. **11**(17): 9827.
13. Korolchenko D.A. Analysis of the process of extinguishing flames of flammable liquids with dispersed fire extinguishing agents and low expansion foam. *Pozharovzryvobezopasnost.* 2016. **39**(5): 51. [in Russian].

Надійшла 13.03.2024, прийнята 03.09.2024