

Шамсутдинов Артем Шамилович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОЗДАНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНОГО
ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ОГНЕТУШАЩИХ ПОРОШКОВЫХ СОСТАВОВ**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Работа выполнена в «Институте технической химии Уральского отделения Российской академии наук» - филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель:

Вальцифер Игорь Викторович

кандидат технических наук

Официальные оппоненты:

Почиталкина Ирина Александровна

доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Российский химико-
технологический университет имени
Д.И. Менделеева», профессор кафедры
«Технологии неорганических веществ и
электрохимических процессов»

Хамова Тамара Владимировна

кандидат химических наук,
ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов имени
И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
старший научный сотрудник лаборатории
неорганического синтеза

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет» (г. Казань)

Защита состоится «23» сентября 2021 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.05.02, по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, ауд.345.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (www.pstu.ru).

Автореферат разослан « » июля 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д ПНИПУ.05.02,
кандидат технических наук, доцент

Е.В. Калинина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Огнетушащие порошковые составы (ОПС) наиболее распространены в мире и используются в большинстве переносных и автоматических средствах пожаротушения. ОПС на основе фосфатов аммония (ФА) обладают большей удельной эффективностью, но в то же время имеют ряд существенных недостатков: гигроскопичность, слеживаемость, ухудшение технических характеристик при хранении, что приводит к неспособности эффективного тушения пожаров. Технология создания ОПС включает стадии получения и введения к тушащему компоненту функционального наполнителя, который определяет основные технические и эксплуатационные свойства состава – эффективность тушения, влагостойкость, текучесть.

Перспективным направлением улучшения технических и эксплуатационных свойств ОПС общего назначения является модернизация технологии изготовления функционального наполнителя с целью получения супергидрофобных нано- и микродисперсных частиц диоксида кремния. Использование реологических методов исследования для оптимизации содержания супергидрофобного функционального наполнителя и гранулометрического состава тушащего компонента позволяет существенно повысить пожаротушащую эффективность ОПС, улучшить его влагостойкость и текучесть.

Степень разработанности темы исследования. Над проблемой, затрагивающей получение гидрофобных нано- и микродисперсных частиц диоксида кремния и их влияние на реологические свойства порошковых составов работали такие ученые как К. Meyer, I. Zimmerman, D. Schulze, D. Geldart, Т. Kojima, R.E. Freeman, А.Д. Зимон, Е.И. Андрианов. В Российской Федерации разработкой и совершенствованием технологии создания функционального наполнителя для ОПС занимаются исследователи Ивановского государственного химико-технологического университета А.В. Кунин, Д.Н. Лапшин, С.А. Смирнов.

Таким образом, разработка современной технологии создания супергидрофобного функционального наполнителя, обеспечивающего получение ОПС с лучшими показателями пожаротушащей эффективности, текучести и влагостойкости среди существующих аналогов, применяемых в порошковых системах пожаротушения, является важной и актуальной задачей, имеющей практическую ценность.

Цель работы заключается в установлении физико-химических и технологических закономерностей поверхностной модификации нано- и микродисперсных частиц диоксида кремния и определении их влияния на реологические свойства дисперсных систем на основе фосфатов аммония для разработки технологии получения огнетушащего порошкового состава с повышенной текучестью, гидрофобностью и пожаротушащей эффективностью.

Для достижения цели в диссертационном исследовании были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Изучить физико-химические условия поверхностной модификации нано- и микродисперсных частиц диоксида кремния с различными текстурно-структурными характеристиками в процессе получения супергидрофобного функционального наполнителя;

2. Установить влияние морфологических и текстурных свойств функционального наполнителя на реологические и гидрофобные свойства огнетушащего порошка на основе фосфатов аммония;

3. Определить влияние гранулометрического состава фосфатов аммония на технические характеристики ОПС;

4. Выявить особенности снижения сопротивления ОПС динамическому течению путем изменения состава супергидрофобного функционального наполнителя;

5. Разработать технологию получения огнетушащего порошкового состава с супергидрофобным функциональным наполнителем;

6. Доказать, что разработанная технология получения функционального наполнителя, оптимизация его содержания и гранулометрического состава тушащего компонента позволяют получить ОПС, демонстрирующий лучшие показатели пожаротушащей эффективности, текучести и влагостойкости среди аналогов, применяемых в порошковых системах пожаротушения.

Научная новизна работы:

1. Впервые установлено, что количество функционального наполнителя, необходимого для получения ОПС с супергидрофобными свойствами, для гидрофобизированных частиц диоксида кремния с упорядоченной структурой пор (МСМ-41, МСМ-48, SBA-15) прямо пропорционально их удельной поверхности, без развитой структуры пор (Aerosil 380, монодисперсные частицы) – обратно пропорционально величине удельной поверхности.

2. Определено содержание функционального наполнителя (5 масс.% монодисперсных частиц SiO_2) в ОПС, при котором он проявляет супергидрофобные свойства (краевой угол смачивания 168°), позволяющие наиболее эффективно снизить сопротивление состава течению (основная энергия течения 732 мДж, удельная энергия течения 7,87 мДж/г, когезия 0,395 кПа, коэффициент функции истечения 10,3).

3. Выявлен эффект снижения не менее чем на 30% сопротивления динамическому течению ОПС (основная энергия течения 501 мДж, удельная энергия течения 6,35 мДж/г) при использовании в составе функционального наполнителя диоксида кремния из монодисперсных частиц/Aerosil 380 в массовом соотношении равном 98/2.

Теоретическая значимость работы. Установлено влияние удельной поверхности, размера и формы частиц диоксида кремния, а также длины алкильной цепи функциональной группы молекул гидрофобизатора на достижение супергидрофобного состояния частиц SiO_2 в результате их поверхностной модификации. Полученные закономерности позволили снизить расход гидрофобизирующей жидкости в процессе

поверхностной модификации частиц диоксида кремния, сохранив их высокую степень гидрофобности.

Использование реологических методов исследования ОПС на основе фосфатов аммония позволило изучить влияние свойств поверхности частиц функционального наполнителя, размера агломератов и их содержания в составе на поведение порошков при сдвиговых деформациях и динамическом течении. Показано, что избыточное введение модифицированных частиц диоксида кремния после достижения супергидрофобного состояния составов приводит к ухудшению гидрофобных и реологических характеристик. Причиной этого является рост размера агломератов наполнителя и ухудшение их распределения по поверхности частиц тушащего компонента.

Определены особенности влияния гранулометрического состава фосфатов аммония, являющегося основным тушащим компонентом, на реологические характеристики и гидрофобность ОПС.

Исследование течения огнетушащих порошков с разработанным функциональным наполнителем под действием давления движущего газа показало преимущество использования динамического теста перед сдвиговым в оценке реологических свойств ОПС. Показано, что динамический тест позволяет в большей степени предсказать поведение порошковых составов в условиях высоких скоростей течения.

Практическая значимость работы. Разработана рецептура и технология получения функционального наполнителя на основе модифицированных монодисперсных частиц диоксида кремния и Aerosil 380 для ОПС. Доказано, что разработанная технология получения и оптимизация содержания функционального наполнителя позволили увеличить краевой угол смачивания ОПС до более чем 160° , в сравнении с аналогами, и не менее чем на 20% уменьшить сопротивление динамическому течению. Выявлено, что удельная эффективность разработанного ОПС для тушения твердых и жидких горючих материалов превосходит лучшие российские и импортные аналоги в среднем на 25 и 50%, соответственно (патент РФ № 2723518 «Реологическая добавка для огнетушащих порошковых составов»).

Работа выполнена в соответствии с планами НИР «Создание огнетушащего порошкового состава с повышенной текучестью, обеспечивающего подавление взрыва метана в шахтах горнодобывающей промышленности», № государственной регистрации 14.607.21.0160.

Методология и методы исследования. Методология представленной работы основана на использовании методов определения сопротивления огнетушащих порошков сдвигу, динамическому течению и оценке гидрофобных, структурно-текстурных свойств их компонентов.

При выполнении работы использовалось современное лабораторное оборудование: порошковый реометр FT4 Powder Rheometer (Freeman Technology, Великобритания), гониометр DSA100 (Krüss, Германия), сканирующий электронный микроскоп

FEIQUANTA 650 FEG (Нидерланды), дериватограф TGA / DSC 1 (METTLER-TOLEDO, Швейцария), ИК–Фурье спектрометр IFS – 66/S (Bruker, Германия), адсорбционный анализатор удельной поверхности и пористости ASAP 2020 (Micromeritics, США), анализатор размера частиц лазерный ZetaPALS (Brookhaven Instruments Corporation, США).

Положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Результаты определения оптимальной концентрации кремнеорганической гидрофобизирующей жидкости, используемой в процессе модификации поверхности частиц диоксида кремния, для достижения наибольшей степени прививки.

2. Основы технологии поверхностной модификации нано- и микродисперсных частиц диоксида кремния с различными структурно-текстурными характеристиками.

3. Совокупность результатов исследований влияния морфологических и текстурных характеристик модифицированных частиц диоксида кремния на реологические и гидрофобные свойства ОПС.

4. Результаты определения удельной эффективности тушения твердых и жидких горючих материалов порошковым составом на основе фосфатов аммония с разработанным функциональным наполнителем и сравнение его с отечественными и зарубежными аналогами.

5. Результаты определения соответствия технических характеристик огнетушащего порошкового состава с разработанным функциональным наполнителем требованиям нормативных документов (ГОСТ Р 53280.4-2009 «Установки пожаротушения автоматические. Огнетушащие вещества. Часть 4. Порошки огнетушащие общего назначения», НПБ 170-98 «Порошки огнетушащие общего назначения. Общие технические требования. Методы испытаний»).

Достоверность результатов работы обеспечивалась использованием современных физико-химических методов исследования, воспроизводимостью результатов экспериментов и применением математических методов при их обработке.

Внедрение результатов. Результаты работы использованы в разработке и внедрении технологии изготовления ОПС общего назначения на производственной линии ООО «ИВЦ Техномаш», что подтверждено актом внедрения.

Личный вклад автора заключается в формулировке целей и задач исследования, определении реологических характеристик порошковых составов, установлении степени гидрофобности модифицированных частиц диоксида кремния и огнетушащего порошка, анализе и интерпретации полученных данных исследований. В результате выполнения работы автором установлены оптимальные технологические режимы получения функционального наполнителя и огнетушащего состава на его основе.

Апробация работы. Основное содержание диссертационной работы было представлено на международных, всероссийских и региональных конференциях: V Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2016), IV молодежной школы-конференции «Современные аспекты химии» (Пермь, 2017), III

Всероссийской научной конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (Апатиты, 2018), V Международной конференции «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем (Санкт-Петербург, 2018), Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы порошкового материаловедения» (Пермь, 2018), XXI Менделеевском конгрессе по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019), IX Международной конференции по химии для молодых ученых (Санкт-Петербург, 2019).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 5 работ, из которых 4 статьи в журналах, индексируемых в международных реферативных базах Web of Science и Scopus, получен 1 патент на изобретение.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 132 стр. основного текста, включает 59 рисунков, 22 таблицы, 170 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы её цель и основные задачи, представлена научная новизна и практическая значимость результатов работы.

В первой главе представлен анализ существующих технологических решений получения огнетушащих порошков и их функциональных наполнителей, рассмотрены наиболее эффективные способы улучшения текучести и гидрофобности составов. Обобщены данные о технологических процессах и параметрах создания функционального наполнителя на основе высокодисперсных частиц диоксида кремния.

Во второй главе приведено описание лабораторного оборудования и установок, методик выполнения исследований, использованных в работе. Методы оценки сопротивления порошков сдвигу (когезия, коэффициент функции истечения (КФИ)) и динамическому течению (основная (ОЭТ) и удельная (УЭТ) энергия течения) позволили установить закономерности изменения реологических свойств огнетушащих порошков в широком диапазоне технологических параметров и внешних напряжений.

В третьей главе приведены физико-химические закономерности и технологические режимы поверхностной модификации нано- и микрочастиц диоксида кремния с различными структурно-текстурными характеристиками.

При выборе диоксида кремния для получения функционального наполнителя в работе использовались частицы различной формы и в широком диапазоне размеров: МСМ-41, МСМ-48, SBA-15 – частицы с упорядоченной структурой пор и размером от 100 нм до 2,5 мкм; Aerosil 380, монодисперсные сферические частицы SiO₂ размером менее 100 нм (рисунок 1). Традиционный метод Штобера позволяет получать сферические частицы размером 150 – 170 нм с соотношением компонентов синтеза: 1 TEOS : 100 H₂O : 60

C_2H_5OH : 0,75 NH_3 . Экспериментально определены соотношения компонентов для получения частиц SiO_2 размером менее 100 нм: 1 TEOS : 30 H_2O : 5 C_2H_5OH : 0,75 NH_3 .

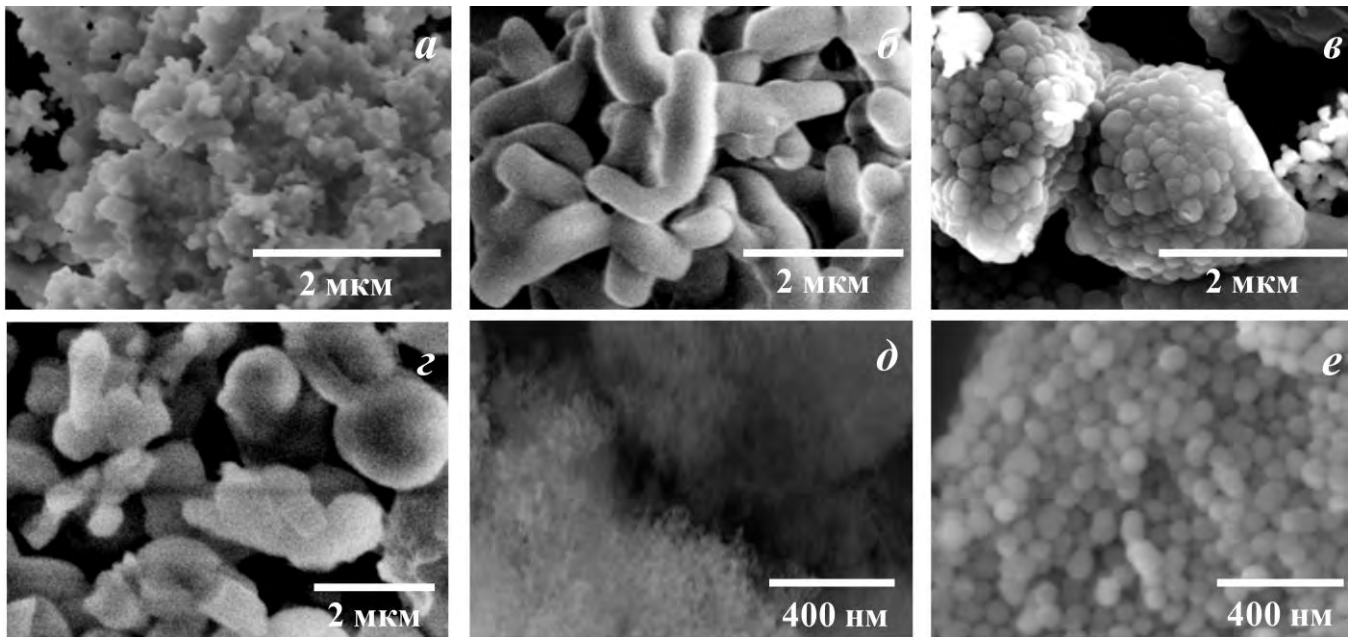


Рисунок 1 – Микрофотографии образцов диоксида кремния: а – МСМ-41 (1); б – МСМ-41 (2); в – МСМ-48; г – SBA-15; д – Aerosil 380; е – монодисперсные частицы SiO_2

В качестве гидрофобизирующей кремнеорганической жидкости (ГКЖ) использовался полисилоксан – полиметилгидросилоксан (ПМГС). Основные технологические стадии процесса модификации диоксида кремния представлены в таблице 1. Эффективность использования данного гидрофобизатора доказана получением частиц диоксида кремния с супергидрофобными свойствами, характеризуемыми краевым углом смачивания более 160° (рисунок 2).

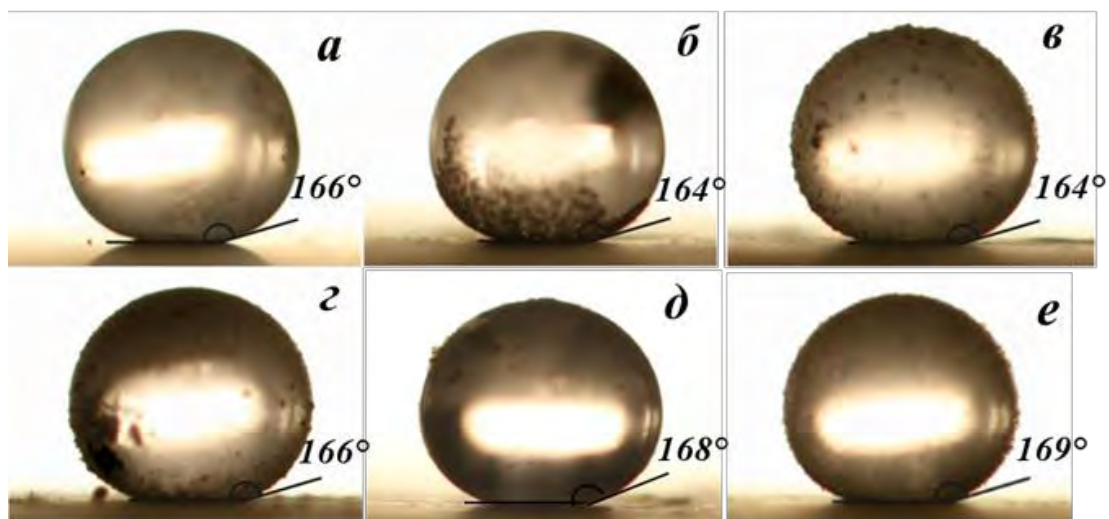


Рисунок 2 – Краевой угол смачивания воды на поверхности функционального наполнителя, модифицированного ПМГС: а, б – МСМ-41; в – МСМ-48; г – SBA-15; д – Aerosil 380; е – монодисперсные частицы SiO_2

Таблица 1 – Технологические стадии модификации диоксида кремния

Стадии	1. Сушка	2. Смешение ГКЖ с гексаном	3. Смешение SiO ₂ с ГКЖ	4. Удаление гексана	5. Закрепление гидрофобизатора
Условия	180 °С, 2 ч	10 мин., 150 об/мин.	T = 35 °С, 30 мин., 100 об/мин.	T = 90 °С, 100 об/мин.	T = 180 °С, 2 ч

Как видно из таблицы 2, необходимая концентрация гидрофобизатора снижается с уменьшением удельной поверхности частиц диоксида кремния. Экспериментально обнаружено, что для образцов диоксида кремния MCM-41, MCM-48, SBA-15, обладающих удельной поверхностью более 700 м²/г, 20 масс.% ПМГС является количеством, необходимым для появления супергидрофобных свойств. При использовании концентрации ПМГС менее 20 масс.% поверхность частиц сохраняет гидрофильность.

Таблица 2 – Текстульные характеристики SiO₂ до и после модификации ПМГС

Образец	Доля ПМГС, масс.%	C _{ОН} , ммоль/г	S _{ВЕТ} , м ² /г	
			до модификации	после модификации
MCM-41(1)	20,0	7,89	783	367
MCM-41 (2)	20,0	7,48	1418	895
MCM-48	20,0	5,89	1713	910
SBA-15	20,0	8,71	852	398
Aerosil 380	13,0	3,11	321	244
монодисперсный SiO ₂	3,5	4,40	105	96

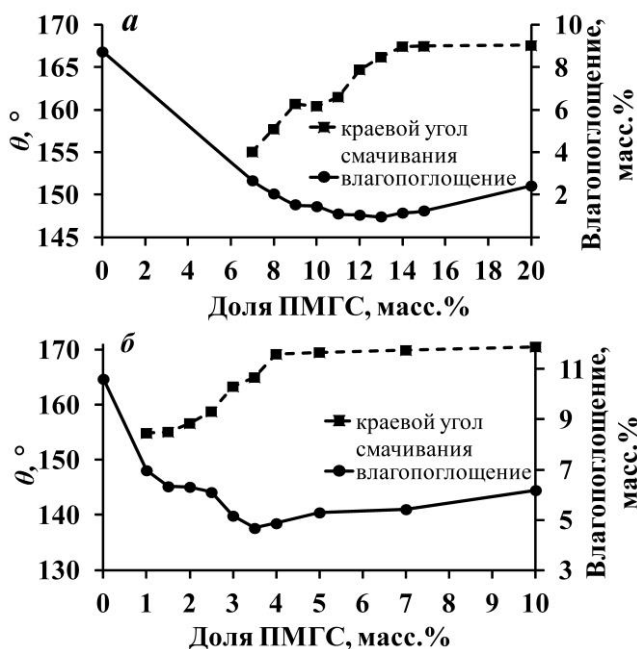


Рисунок 3 – Изменение технических характеристик (краевой угол смачивания воды, склонность к влагопоглощению) функционального наполнителя (а – Aerosil 380, б – монодисперсные частицы SiO₂) от количества ПМГС

Совместная оценка краевого угла смачивания и склонности к влагопоглощению модифицированного диоксида кремния позволила определить оптимальные технологические условия поверхностной модификации, которые необходимы для достижения наибольшей плотности прививки, обеспечивающей супергидрофобное состояние с углом смачивания более 160° и минимальным влагопоглощением (рисунок 3).

В четвертой главе приведены исследования, которые позволили определить требуемые технические характеристики функционального наполнителя и оптимальные

технологические условия, позволяющие получить огнетушащий порошок с повышенной текучестью и супергидрофобными свойствами.

Частицы ФА размером менее 50 мкм составляют не менее 40% от огнетушащих составов, однако, проявляет высокое сопротивление течению и легко слеживаются при хранении ($d_{cp} = 28,9$ мкм, когезия 1,43 кПа, коэффициент функции истечения 3,12 («когезионный» порошок)). Следовательно, улучшение их текучести позволяет гарантировать высокую подвижность состава в целом.

Установлено, что доля наполнителя, при которой состав приобретает супергидрофобные свойства, позволяет сформировать защитное покрытие на поверхности частиц фосфатов (рисунок 4). Выявлено, что требуемое количество наполнителя зависит от удельной поверхности гидрофобизированных частиц диоксида кремния.

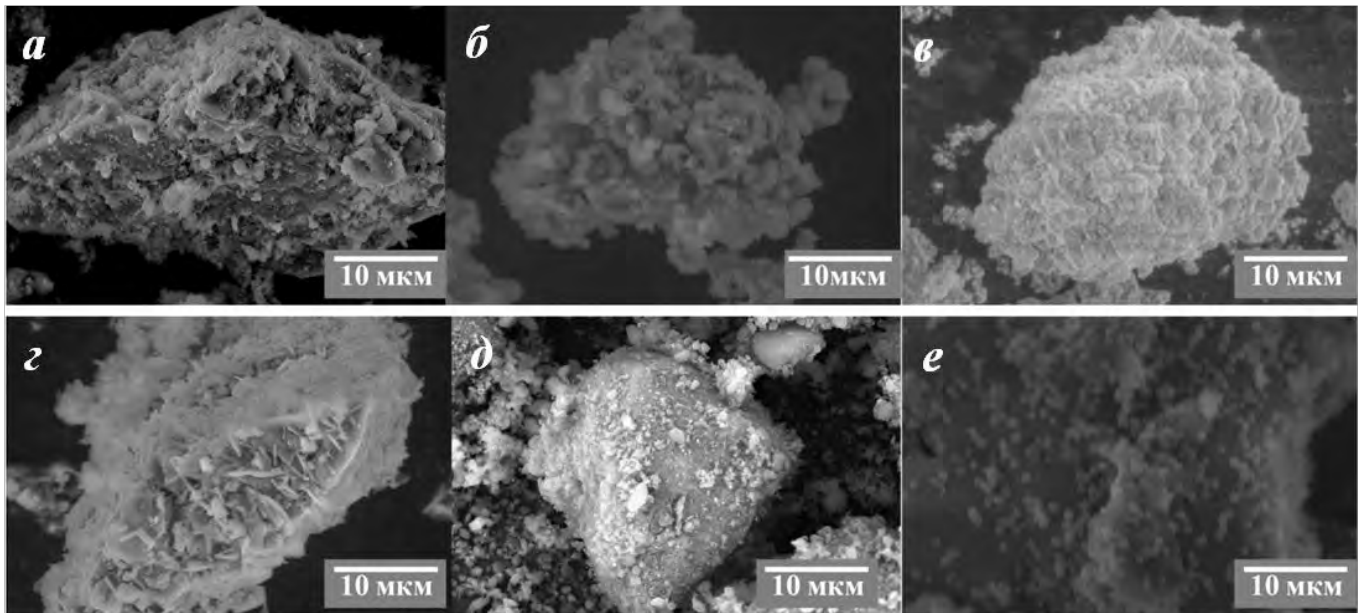


Рисунок 4 – Поверхность частиц огнетушащего порошка, покрытых функциональным наполнителем: а – МСМ-41 (1); б – МСМ-41 (2); в – МСМ-48; г – SBA-15; д – Aerosil 380; е – монодисперсные частицы SiO₂

Показано, что сформированное покрытие позволяет значительно снизить когезию порошка и его склонность к влагопоглощению. В таблице 4 показан закономерный переход частиц ФА в легко текучее состояние при снижении размера агломератов наполнителя. Наилучшие показатели достигнуты при использовании сферических монодисперсных частиц размером 55 нм (когезия 0,567 кПа, коэффициент функции истечения 7,80 («легкотекучий» порошок)). Избыточное введение наполнителей после достижения составом супергидрофобного состояния приводит к отрицательному эффекту, вследствие роста агломератов наполнителя и ухудшения их распределения по поверхности частиц фосфатов.

Таблица 4 – Изменение технических характеристик огнетушащих составов ($d_{cp} = 28,9$ мкм) от используемого функционального наполнителя

Образец		Доля SiO ₂ , масс. %	d_{cp} (SiO ₂), нм	θ , °	S _{ВЕТ} SiO ₂ , м ² /г	Когезия, кПа	КФИ
Фосфаты аммония	–	–	–	–	–	1,43	3,12
	МСМ-41 (1)	7,0	430	165	367	1,32	3,60
	МСМ-41 (2)	14,0	410	163	895	1,05	3,65
	МСМ-48	16,0	173	164	910	0,96	4,69
	SBA-15	9,0	138	165	398	0,88	5,12
	Aerosil 380	3,5	90	168	244	0,83	5,25
	монодисперсный SiO ₂	5,0	55	168	96	0,57	7,80

Помимо фракции мелкодисперсных частиц в ОПС важно присутствие частиц с размером частиц 50 – 300 мкм, поскольку они необходимы для распределения состава в объеме пламени. Путем изменения технологических режимов измельчения гранул фосфатов в центробежно-эллиптической мельнице были получены их образцы (1 – 6) с различным гранулометрическим составом частиц (рисунок 5а). Использование реологических методов позволило определить соотношение фракций ФА, при котором ОПС обладает оптимальным соотношением динамических и сдвиговых показателей течения, масс. %: 315 – 200 мкм – 5,0, 200 – 100 мкм – 25, 100 – 50 мкм – 23, менее 50 мкм – 47 (рисунок 5б).

За счет высокой удельной поверхности, не связанной с внутренней структурой частиц, Aerosil 380 способен эффективно снижать сопротивление порошковых составов динамическому течению. Однако его использование ограничено из-за значительного снижения показателей кажущейся плотности ОПС, несоответствующей нормам ГОСТ Р 53280.4-2009 «Установки пожаротушения автоматические. Огнетушащие вещества. Часть 4. Порошки огнетушащие общего назначения», НПБ 170-98 «Порошки огнетушащие общего назначения. Общие технические требования. Методы испытаний». Поэтому было предложено использование комплексного наполнителя на основе монодисперсных частиц/Aerosil 380 в массовом соотношении 98/2, позволяющего значительно улучшить динамические характеристики состава.

Технологические режимы получения функционального наполнителя и оптимизация гранулометрического состава фосфатов аммония позволили получить огнетушащий порошок со следующим соотношением компонентов, масс. %: фосфаты аммония – 94,6; монодисперсные частицы диоксид кремния – 5; диоксид кремния марки Aerosil 380 – 0,1; ПМГС (ГКЖ 136-175М) – 0,3. Состав обладает высокой гидрофобностью – краевой угол смачивания составляет 168°, склонность к влагопоглощению равна 1,5 масс. %, низкими показателями сопротивления сдвигу и динамическому течению (основная энергия течения 501 мДж, удельная энергия течения 6,35 мДж/г, когезия 0,439 кПа, индекс истечения 9,17 «легко текучий»), технические характеристики соответствуют требованиям ГОСТ Р

53280.4-2009 «Установки пожаротушения автоматические. Огнетушащие вещества. Часть 4. Порошки огнетушащие общего назначения», НПБ 170-98 «Порошки огнетушащие общего назначения. Общие технические требования. Методы испытаний».

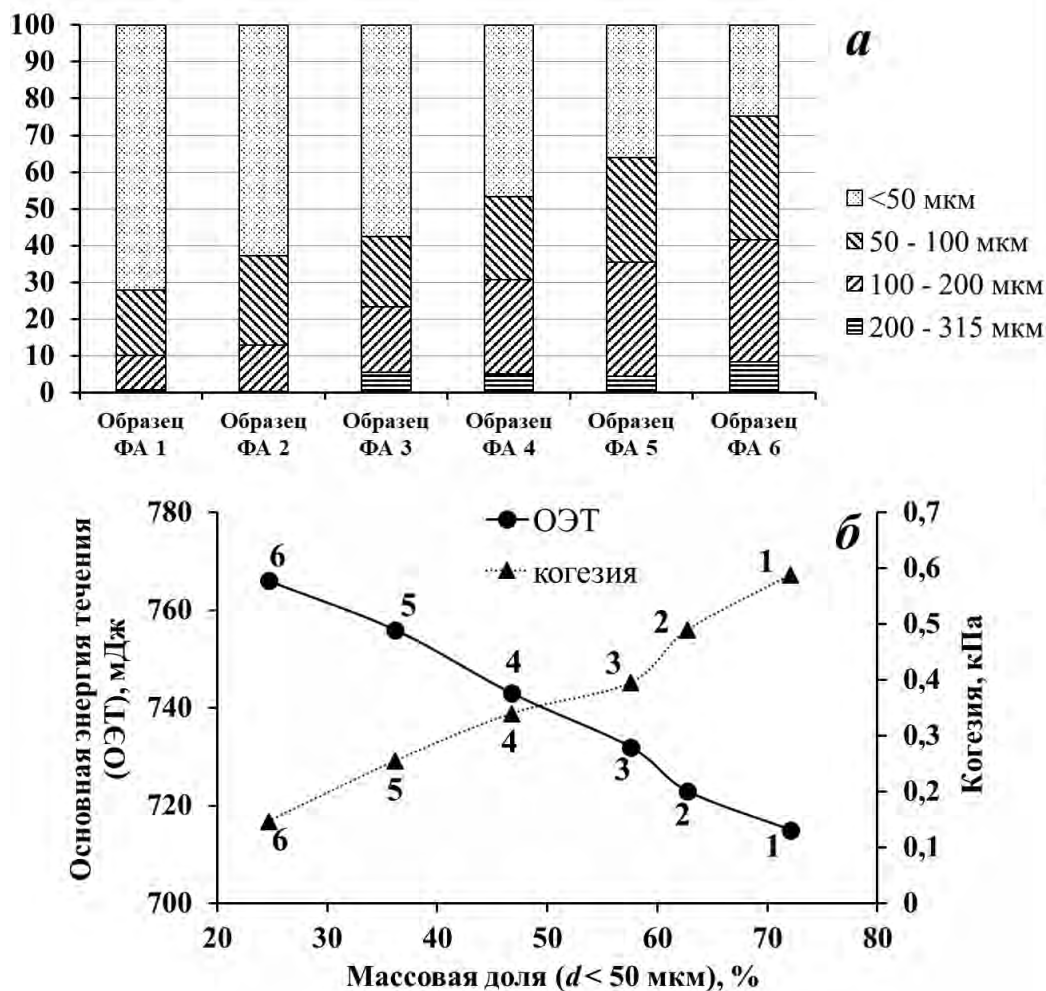


Рисунок 5 – Влияние гранулометрического состава (а) образцов фосфатов аммония (1 – 6) на реологические характеристики ОПС (б) на их основе

В пятой главе представлена усовершенствованная последовательность технологических операций и условий получения ОПС, где основные технологические решения заключаются в соблюдении определенного гранулометрического состава фосфатов аммония и их массового соотношении с супергидрофобным функциональным наполнителем (рисунок 6).

Модернизации стадии создания функционального наполнителя позволила не менее чем в 2 раза снизить содержание гидрофобизирующей кремнеорганической жидкости и сократить расходы в процессе поверхностной модификации диоксида кремния. Улучшение технологии получения ОПС позволило исключить из состава сульфат аммония и сократить общее число технологических операций производства.

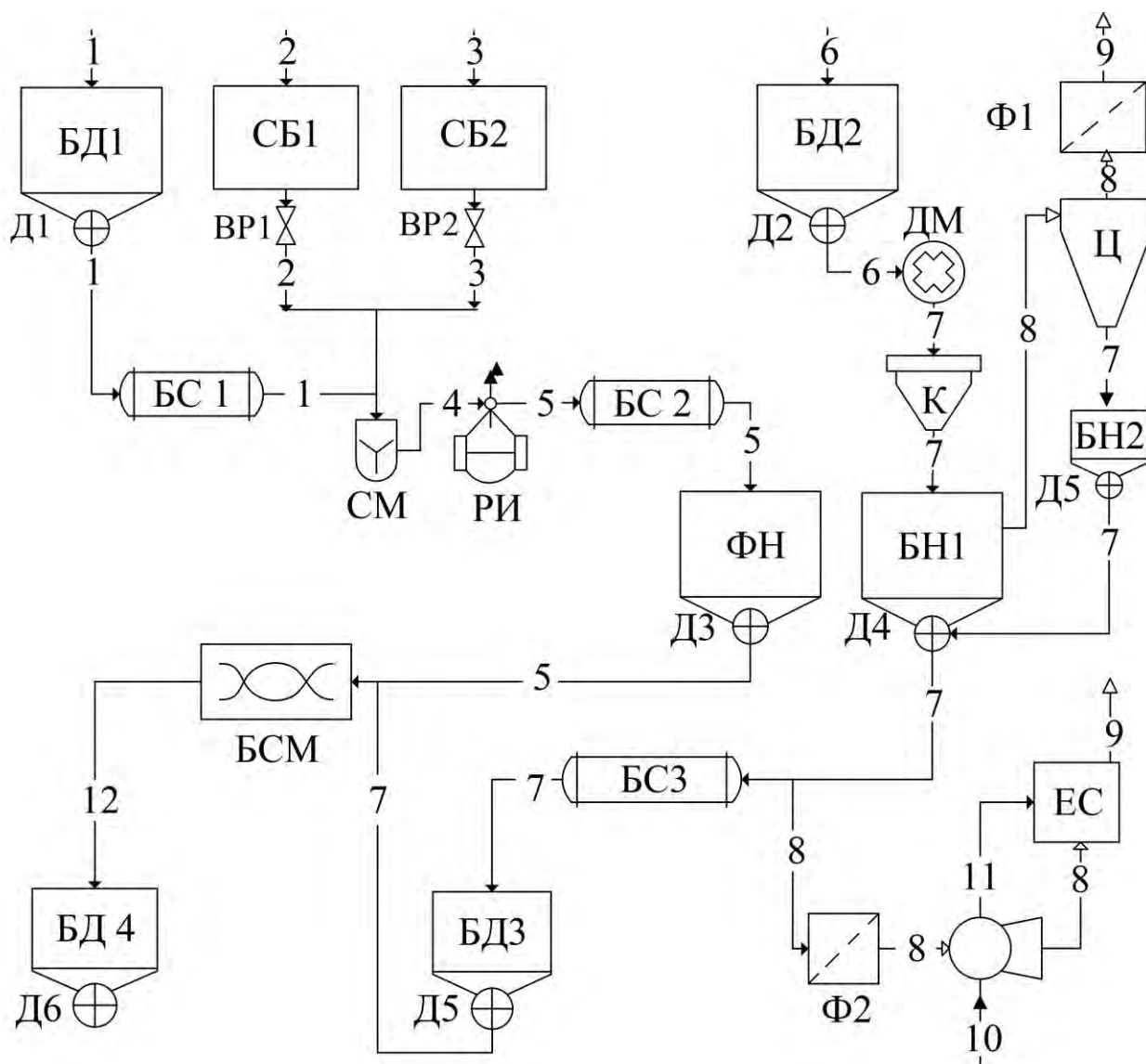


Рисунок 6 – Принципиальная технологическая схема получения огнетушащего порошкового состава с супергидрофобным функциональным наполнителем: БД1-4 – бункер-дозатор; СБ1 – сборник ГКЖ; СБ2 – сборник гексана; Д1-6 – дозатор; ВР1,2 – вентиль регулирующий; БС1-3 – барабанная сушилка; СМ – смешивающее устройство; РИ – ротационный испаритель; ДМ – дробилка молотковая; К – классификатор; БН1,2 – бункер-накопитель; Ц – циклон; Ф1,2 – фильтры тканевые; ФН – функциональный накопитель; БСМ – барабанный смеситель; Н – насос; ЕС – емкость стоков; 1 – аморфный диоксид кремния; 2 – гидрофобизирующая кремнеорганическая жидкость (ГКЖ); 3 – гексан; 4 – аморфный диоксид кремния в растворе ГКЖ; 5 – функциональный наполнитель; 6 – гранулы аммофоса; 7 – измельченный аммофос; 8 – запыленный воздух; 9 – очищенный воздух в атмосферу; 10 – водопроводная вода; 11 – загрязненная вода; 12 – огнетушащий порошковый состав

Производство ОПС с супергидрофобным функциональным наполнителем включает следующие технологические стадии:

1. Измельчение гранул фосфатов аммония, разделение полученного порошка по размерам на фракции в классификаторе;
2. Смешение фракций фосфатов аммония в требуемом соотношении;

3. Приготовление супергидрофобного функционального наполнителя на основе высокодисперсного диоксида кремния и ПМГС в промышленном роторном испарителе;

4. Высушивание функционального наполнителя и порошка фосфатов аммония в барабанных сушилках;

5. Смешение основных компонентов ОПС в определенном соотношении в барабанном смесителе и упаковка готового состава.

Показано, что разработанный огнетушащий порошок состав демонстрирует наибольшую степень гидрофобности, наименьшее сопротивление динамическому течению, наилучшую удельную эффективность тушения (УЭТ) твердых и жидких горючих материалов в сравнении с российскими и импортными аналогами (Вексон ABC 50 EN (РФ), Adex ABC (Польша), Glutex ABC (Германия)), применяемыми в порошковых системах пожаротушения (таблица 5).

Таблица 5 – Сравнение технических характеристик разработанного огнетушащего порошкового состава и его аналогов

Критерии	Разработанный ОПС	Аналоги		
		Вексон ABC 50 EN (РФ)	Adex ABC (Польша)	Glutex ABC (Германия)
краевой угол смачивая, °	168	154	151	155
ОЭТ, мДж	501	695	1370	1064
УЭТ, мДж/г	6,35	7,63	9,50	8,20
УЭТ – класс А, кг/м ²	0,15	0,24	0,19	0,16
УЭТ – класс В, кг/м ²	0,47	1,04	1,04	0,71

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены физико-химические условия получения супергидрофобного состояния (краевой угол смачивания более 160°) поверхности функционального наполнителя огнетушащего порошкового состава. Установлены оптимальные значения концентрации полиметилгидросилоксана для модификации поверхности частиц диоксида кремния: МСМ-41 ($S_{уд} = 783 \text{ м}^2/\text{г}$), МСМ-41 ($S_{уд} = 1418 \text{ м}^2/\text{г}$), МСМ-48 ($S_{уд} = 1713 \text{ м}^2/\text{г}$), SBA-15 ($S_{уд} = 852 \text{ м}^2/\text{г}$) – 20 масс.%; Aerosil 380 ($S_{уд} = 321 \text{ м}^2/\text{г}$) – 13 масс.%; монодисперсные частицы ($S_{уд} = 105 \text{ м}^2/\text{г}$) – 3,5 масс.%.

2. Впервые определены технологические условия, позволяющие получить ОПС с повышенной текучестью, супергидрофобностью (краевой угол смачивания 168°) и низкой склонностью к влагопоглощению (1,5 масс.%). Установлено, что увеличение удельной поверхности диоксида кремния, не обладающего упорядоченной структурой пор, позволяет сократить его содержание в составе до 3,5 масс.% для 244 м²/г (Aerosil 380) и 5 масс.% для 96 м²/г (монодисперсные частицы). Показано, что наполнитель из частиц диоксида кремния сферической формы размером 55 нм позволяет получить порошковые составы, обладающие свободно текучими свойствами.

3. Определено влияние гранулометрического состава фосфатов аммония на реологические и гидрофобные свойства ОПС. Установлено определяющее влияние частиц тушащего компонента размером менее 50 мкм на технические характеристики огнетушащих порошков.

4. Впервые установлено, что использование двухкомпонентного функционального наполнителя на основе модифицированного диоксида кремния, состоящего из монодисперсных частиц/Aerosil 380 в массовом соотношении 98/2, позволяет значительно улучшить динамические характеристики ОПС (основная энергия течения 501 мДж, удельная энергия течения 6,35 мДж/г), сохранив его свободно текучие свойства (когезия 0,439 кПа, коэффициент функции истечения 9,17) и соответствие кажущейся плотности ($\rho_{\text{неупл.}} = 735 \text{ кг/м}^3$, $\rho_{\text{упл.}} = 1042 \text{ кг/м}^3$) требованиям регламентирующих документов.

5. Разработан огнетушащий порошковый состав с супергидрофобным функциональным наполнителем. Показано, что разработанная технология получения функционального наполнителя и оптимизация его содержания позволяют создать огнетушащий состав, который демонстрирует лучшие показатели пожаротушащей эффективности, текучести, влагостойкости среди существующих аналогов. Разработанная технология получения функционального наполнителя реализована в ООО «ИВЦ Техномаш» в составе производственной линии изготовления ОПС общего назначения.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

Работы, опубликованные в ведущих рецензируемых научных изданиях, и в изданиях, приравненных к ним:

1. Кондрашова, Н.Б. Регулирование реологических свойств порошковых композиций на основе фосфатно-аммониевых солей и гидрофобизированного оксида кремния / Н.Б. Кондрашова, И.В. Вальцифер, **А.Ш. Шамсутдинов**, А.С. Старостин, В.А. Вальцифер // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – № 10. – С. 1309-1314 (**Web of Science, Scopus**).

переводная версия: Kondrashova, N.B. Control over rheological properties of powdered formulations based on phosphate-ammonium salts and hydrophobized silicon oxide / N.B. Kondrashova, I.V. Val'tsifer, **A.Sh. Shamsutdinov**, A.S. Starostin, V.A. Val'tsifer // Russian Journal of Applied Chemistry. – V. 90. – №. 10. – 2017. – P. 1592-1597.

2. Кондрашова, Н.Б. Гидрофобизированные кремнеземы как функциональные наполнители огнетушащих порошковых составов / Н.Б. Кондрашова, **А.Ш. Шамсутдинов**, И.В. Вальцифер, А.С. Старостин, В.А. Вальцифер // Неорганические материалы. – Т. 54. – № 10. – 2018. – С. 1141-1146 (**Web of Science, Scopus**).

переводная версия: Kondrashova, N.B. Hydrophobizedsilicas as functional fillers of fire-extinguishing powders / N.B. Kondrashova, **A.Sh. Shamsutdinov**, I.V. Valtsifer, A.S. Starostin, V.A. Valtsifer // Inorganic Materials. – V. 54. – № 10. – 2018. – P. 1078-1083.

3. Saenko, E.V. Mesoporous hydrophobic silica nanoparticles as flow-enhancing additives for fire and explosion suppression formulations / E.V. Saenko, Y. Huo, **A.Sh. Shamsutdinov**, N.B. Kondrashova, I.V. Valtsifer, V.A. Valtsifer // ACS Applied Nano Materials. – V. 3. – №3. – 2020. – P. 2221-2233. (**Web of Science, Scopus**).

4. Kondrashova, N.B. Preparation and properties of iron oxide doped mesoporous silica systems / N.B. Kondrashova, **A.Sh. Shamsutdinov**, T.D. Batueva, V.A. Valtsifer, V.N. Strelnikov, S.A. Uporov // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – V.30. – 2020. – P.2081-2088. (**Web of Science, Scopus**).

Другие публикации по теме диссертации

5. Вальцифер, В.А. Функциональный наполнитель на основе гидрофобизированного оксида кремния для улучшения реологических свойств порошковой композиции / В.А. Вальцифер, **А.Ш. Шамсутдинов**, И.В. Вальцифер, А.С. Старостин // Труды Кольского научного центра «Химия и материаловедение». – Т. 9. – С. 557-561.

6. Патент RU 2723518 С2 МПК С01В 33/159 А62D 1/100 С09С 3/12 Реологическая добавка для огнетушащего порошкового состава / В.Н. Стрельников, В.А. Вальцифер, И.В. Вальцифер, А.С. Старостин, **А.Ш. Шамсутдинов**, Н.Б. Кондрашова, К.В. Прохоренко, С.Ю. Серебрянников (РФ); Опубл. 11.06.2020 Бюл. №17.