

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

«СУХОВОДНІ» ВОГНЕГАСНІ ПОРОШКИ З БЕНТОНІТОМ

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

Ефективні та екологічно безпечні засоби пожежогасіння дозволяють зменшити величезні економічні втрати від пожеж та захистити життя і майно людей. Окремою проблемою є гасіння нафтопродуктів на поверхні води. «Суха вода» – новий вид екологічно чистої вогнегасної речовини. Це порошок, вміст води в якому більше 90%, тому він має відмінні вогнегасні властивості.

Метою даної роботи було одержання «суховодних» вогнегасних порошоків на основі пірогенного гідрофобного метилкремнезему з бентонітом та вивчення їхніх вогнегасних властивостей щодо гасіння бензину на поверхні води.

Для отримання «суховодних» вогнегасних порошоків використовували дистильовану воду, дашуківський бентоніт (Україна) і пірогенний метилкремнезем (марка АМ-300, $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$, розмір частинок 5–7 нм) (Калуш, Україна). «Суховодний» вогнегасний порошок одержували змішуванням компонентів при швидкості 15000 об/хв протягом 10 с. Було виготовлено зразки, що містять 10 мас. % метилкремнезему, 3; 6; 10 і 15 мас. % бентоніту та відповідну кількість води. Насипна густина складала 0.423, 0.453, 0.459 і 0.464 г/см³ для зразків з 3, 6, 10 і 15 мас. % бентоніту, відповідно.

Методом оптичної мікроскопії показано, що у частинок «суховодного» порошку чітко простежується структура ядро-оболонка. «Суховодний» вогнегасний порошок є полідисперсною системою – більшість частинок є поодинокими дрібними частинками розміром 1 мкм і менше, також є агломерати з розміром більше 5 мкм. Внаслідок механодеструкції окремих частинок бентоніту при високошвидкісному змішуванні компонентів частинки бентоніту руйнуються, тому окремі частинки бентоніту оточуються оболонкою з гідрофобно-гідрофільної суміші наночастинок гідрофобного кремнезему та утворених при ексфолюації наночастинок самого бентоніту.

Дослідження вогнегасних властивостей «суховодного» порошку проводили при його 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 час гасіння бензину та витрати «суховодного» вогнегасного порошку на його гасіння залежать від концентрації бентоніту і складають для 3, 6, 10 і 15 мас. % 9, 7, 6 і 9 с та 0.333, 0.309, 0.284 і 0.260 г/см³, відповідно.

Розроблені «суховодні» вогнегасні порошки екологічно чисті, мають хороші вогнегасні властивості і можуть бути використані для гасіння нафтопродуктів на поверхні водоймищ.

Ключові слова: *гідрофобний кремнезем, бентоніт, «суха вода», вогнегасні порошки, гасіння бензину*

ВСТУП

Проблема гасіння пожеж, незважаючи на велику увагу до неї, досі далека від вирішення. При гасінні переважної більшості пожеж у всьому світі як вогнегасну речовину використовують воду. Це пояснюється наявністю у воді ряду унікальних властивостей, основними з яких є висока охолоджувальна та проникна здатності. Але вода як вогнегасна речовина має низку недоліків – низький коефіцієнт використання, заливання об'єктів пожежогасіння, а тому наявність непрямих збитків. Використання порошкових засобів гасіння пожеж суттєво покращує ефективність та якості пожежогасіння. Вогнегасні порошкові

композиції складаються з солі, яка має вогнегасні властивості (амоній фосфати, калій карбонат, натрій бікарбонат та ін.). Недоліком таких вогнегасних композицій є складність визначення та отримання оптимальних розмірів частинок порошкового засобу. Чим менші розміри мають ці частинки, тим більша їхня сумарна поверхня і тим ефективніші вогнегасні властивості порошкового засобу [1–3].

Гідрофобний пірогенний діоксид кремнію (аеросил) широко використовується як антизлежувач, наповнювач для пластмас, загусник і гелеутворювач для неполярних рідин при виробництві лакофарбових матеріалів, фармацевтичних препаратів, косметики тощо [4].

Крім трьох відомих станів звичайної води, є ще один – це «суха вода». «Сушу воду» вперше одержали у другій половині ХХ сторіччя, а термін «суха вода» запропонував Аллан у 1977 р. «Суха вода» являє собою мікроскопічну краплю вологи в оболонці, основною речовиною якої найчастіше є гідрофобний діоксид кремнію. Саме завдяки йому краплини води не з'єднуються між собою і вона не розтікається, хоча концентрація води може бути більш ніж 90 %. Зовні «суха вода» схожа на порошок. Мікрокапсульовані водні розчини різних речовин можна використовувати у фармацевтиці, косметології, а також для їхнього зберігання та транспортування. Перспективним є транспортування в «сухій воді» природного газу в гідратованій формі, що безпечніше, ніж трубопроводом або у зрідженому стані і економічно вигідніше приблизно на 25 % [5–7].

В останні роки все більше дослідників почали звертати увагу на «суховодні» засоби пожежогасіння, які мають переваги води, туману та сухої порошкової вогнегасної речовини. Структура ядро-оболонка «суховодного» вогнегасного засобу надає йому текучість і диспергованість, які притаманні порошковим вогнегасним речовинам для гасіння пожежі. «Суха вода» не пошкодить документи, книги та речі, в тому числі побутову техніку, тому що в процесі гасіння пожежі вода перетворюється на пару, яка потім осідає на навколишніх поверхнях і поступово випаровується, що займає лише кілька секунд. «Сухою водою» неможливо змочити навіть дуже тонкий папір, що можна назвати безцінним для гасіння пожеж в установах, призначених для зберігання історичних цінностей, а також на тих підприємствах, робота яких пов'язана з дорогим обладнанням та високою напругою. Крім того, у таких засобах пожежогасіння висока ефективність – джерело займання нейтралізується за рахунок високого рівня випаровування протягом 10–15 секунд. Внаслідок своєї гідрофобності «суховодні» засоби пожежогасіння не тонуть, тому їх ефективно використовувати для гасіння горючих рідин на поверхні води [8, 9].

Для покращення вогнегасних властивостей у «сушу воду» почали додавати водорозчинні солі – антипірени [10].

Більшість антипіренів є солями калію, амонію або солями фосфорної кислоти, тобто вони використовуються в рослинництві як мінеральні добрива і не отруюють ґрунт, але частина їх потрапляє в ґрунтові води і призводить до забруднення навколишнього середовища. При гасінні рідких вуглеводнів на поверхні водоймищ вони одразу потрапляють у воду, що забруднює водоймища зі всіма негативними наслідками цього. Забрудненню можна запобігти, якщо використовувати інші домішки, наприклад, бентоніт. Бентоніт – природний глинистий мінерал, який на 80 % складається з монтморилоніту $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Бентоніт нетоксичний, хімічно та термічно стійкий, тому область його використання досить широка – він застосовується як у металургії, так і у косметології. Це внаслідок того, що він добре розподіляється у дисперсному середовищі, адсорбує та затримує воду, витримує багато циклів заморожування-відтаювання, відмінно зчіплюється з ґрунтом [11, 12]. Ми використовували бентоніт як обтяжувач і для зменшення втрат води в суховодному вогнегасному порошку при зберіганні.

У роботі [13] ми вже одержали «сушу воду» з домішкою бентоніту і структуру води було вивчено методом низькотемпературної ^1H -ЯМР-спектроскопії.

Метою даної роботи було одержання «суховодних» вогнегасних порошоків на основі пірогенного гідрофобного метилкремнезему АМ-300 з бентонітом та вивчення їхніх вогнегасних властивостей по відношенню до гасіння бензину на поверхні води.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для одержання «суховодних» вогнегасних порошоків використовували дистильовану воду, дашуківський бентоніт (Україна) і пірогенний гідрофобний кремнезем марки АМ-300 (метилкремнезем, Калуш, Україна). Це діоксид кремнію, модифікований метильними групами ($S_{\text{пит}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$, розмір частинок 5–7 нм).

«Суховодний» вогнегасний порошок одержували змішуванням дистильованої води з гідрофобним метилкремнеземом (АМ) та бентонітом в міксері Hamilton Beach commercial при швидкості 15000 об/хв

протягом 10 с. Було виготовлено зразки, що містять 10 мас. % метилкремнезему, 3, 6, 10 і 15 мас. % бентоніту та відповідну кількість води (10АМ/87Н₂О/3бентоніт, 10АМ/84Н₂О/6 бентоніт, 10АМ/80Н₂О/10бентоніт, 10АМ/75Н₂О/15бентоніт).

Насипну густина визначали по відношенню маси вільно засипаного порошку до об'єму цього порошку. Мікрофотографії бентоніту та «суховодних» порошоків одержували за допомогою оптичного мікроскопа Laboval 4.

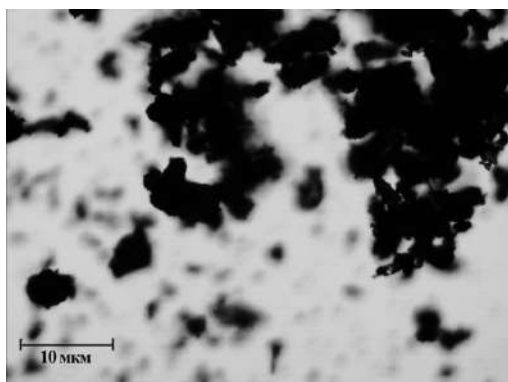
Експериментальне дослідження вогнегасних властивостей проводили по гасінню 15 мл бензину А-92, який заливався у керамічне деко поверх шару води, як і у дослідах з гасіння пожежі класу В [10]. Розпилювання «суховодного» вогнегасного порошку на палаючий вогонь проводили за

допомогою модифікованого пристрою, що описано у [3].

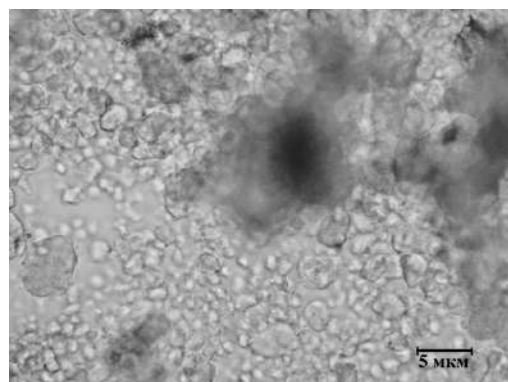
РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 представлено мікрофотографії бентоніту і одержаного «суховодного» порошку.

Як видно з рис. 1 а частинки бентоніту знаходяться як в ізольованому стані, так і об'єднані в агрегати, розмір яких може переважити 10 мкм. «Суховодний» порошок (рис. 1 б) є полідисперсною системою – більшість частинок є поодинокими дрібними частинками розміром 1 мкм і менше, крім цих мікрокапсул є агломерати з розміром біля 5 мкм. У частинок «суховодного» порошку чітко простежується структура ядро-оболонка та хороша інкапсуляція краплин води.



а



б

Рис. 1. Мікрофотографії бентоніту (а) та «суховодного» вогнегасного порошку (б), отриманого з води, гідрофобного метилкремнезему та бентоніту (15 мас. %)

Таблиця. Насипна густина і вогнегасні властивості «суховодних» порошоків з бентонітом

Склад «суховодного» порошку, %	Насипна густина, г/см ²	Час гасіння шару бензину на воді, с	Витрати «суховодного» порошку на гасіння 1 см ² площі пожежі, г
10АМ/90 Н ₂ О	0.343	7	0.137
10АМ/87 Н ₂ О/3бентоніт	0.423	9	0.333
10АМ/84 Н ₂ О/6бентоніт	0.453	7	0.309
10АМ/80 Н ₂ О/10бентоніт	0.459	6	0.284
10АМ/75 Н ₂ О/15бентоніт	0.464	9	0.260

При контакті бентоніту з водою молекули води адсорбуються як на поверхні його частинок, так і у проміжках між елементарними шарами кристалічної ґратки монтморилоніту [11–12]. При високошвидкісному змішуванні води з бентонітом у присутності пірогенного кремнезему агрегати

з частинок бентоніту руйнуються, при механодеструкції окремих частинок бентоніту відбувається їхня ексфоціація, але коагуляційна структура утворитися не встигає внаслідок інкапсулювання крапель води гідрофобним кремнеземом. Окремі частинки бентоніту оточуються оболонкою з

гідрофобно-гідрофільної суміші наночастинок гідрофобного кремнезему та наночастинок, що утворилися при ексfolіації самого бентоніту (рис. 1 б).

В таблиці наведено деякі властивості одержаних «суховодних» порошків, включаючи вогнегасні.

Як видно з таблиці, зі зростанням вмісту бентоніту у «суховодному» порошку зростає насипна густина. Зразок з 15 мас. % бентоніту менш однорідний і має у своєму складі

скупчення агломератів. Для порівняння у таблиці наведено властивості «сухої» води без бентоніту. Хоча її вогнегасні властивості майже не відрізняються від «суховодних» вогнегасних порошків з бентонітом, витрата на гасіння бензину по масі значно менша, але при гасінні вогню на відкритому повітрі, де завжди присутній вітер, витрата буде набагато більша – вітер знесе частинки порошку від пожежі в бік.



а



б



в



г

Рис. 2. Гасіння горіння бензину на поверхні води «суховодним» вогнегасним порошком з бентонітом. а – горіння бензину; б, в – процес гасіння вогню; г – вогонь погашено

На рис. 2 представлено результати гасіння шару бензину на поверхні води, з яких видно, що під впливом потоку розпилюваного «суховодного» порошку полум'я зменшується і поступово гасне. Концентрації бентоніту від 3 до 10 мас. % у

порошку покращує його вогнегасні властивості – зменшуються час гасіння і витрати «суховодного» порошку на гасіння шару бензину на поверхні води. Підвищення концентрації бентоніту до 15 мас. % зменшує витрати на гасіння вогню, але час гасіння

зростає. Можливо, це обумовлено структурою цього порошку, яка має у своєму складі скупчення агломератів і тому його шар на поверхні бензину утворюється більш щільним, що зменшує витрати. Для порівняння у таблиці наведено властивості «сухої» води без бентоніту. Хоча її вогнегасні властивості майже не відрізняються від «суховодних» вогнегасних порошоків з бентонітом, витрата на гасіння бензину по масі значно менша, але при гасінні вогню на відкритому повітрі, де завжди присутній вітер, витрата буде набагато більша – вітер знесе частинки порошку від пожежі в бік.

ВИСНОВКИ

Показано, що при високошвидкісному змішуванні метилкремнезему, води та бентоніту утворюється «суховодний» порошок. Встановлено, що у ньому чітко простежується структура ядро-оболонка, він є

полідисперсною системою і складається з поодиноких частинок (розмір біля 1 мкм) і агломератів (розмір біля 5 мкм). Частинки бентоніту оточені оболонкою з гідрофобно-гідрофільної суміші наночастинок як гідрофобного кремнезему, так і наночастинок бентоніту, що утворились при його ексfolіації.

Вивчення вогнегасних властивостей одержаного «суховодного» порошку показало, що в залежності від концентрації бентоніту, полум'я бензину на поверхні води згасає за 6–9 с, витрати на гасіння 1 см² площі пожежі складають від 0.260 до 0.333 г. Такі результати дозволяють використовувати розроблені «суховодні» порошки як екологічно безпечні для гасіння не лише нафтопродуктів на поверхні водоймищ, а і для будь-яких інших пожеж.

Dry water fire extinguishing agents with bentonite

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

*A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
42 Academician Vernadsky Blvd., Kyiv, 03142, Ukraine, dubrovina@ua.fm*

Efficient and environmentally friendly means for fire extinguishing can reduce extreme economic losses from fires and protect people's lives and property. A separate problem is extinguishing oil products on the water surface. Dry water is a new type of environmentally friendly fire extinguishing agent. It is a powder with a water content of more than 90 %, so it has excellent fire extinguishing properties.

The purpose of this work was to obtain dry water fire extinguishing powders based on pyrogenic hydrophobic methyl silica with bentonite and to study their fire extinguishing properties in case of extinguishing gasoline on water surface.

To obtain dry water fire extinguishing powders, there were used distilled water, Dashukovsky bentonite (Ukraine), and pyrogenic methyl silica (AM-300 brand, $S_{sp} = 300 \text{ m}^2/\text{g}$, particle size 5–7 nm) (Kalush, Ukraine). Dry water fire extinguishing powder was prepared by mixing the components at a speed of 15000 rpm for 10 s. Were made samples containing 10 wt. % methyl silica, 3, 6, 10, and 15 wt. % bentonite and the corresponding amount of water. The bulk density was 0.423, 0.453, 0.459, and 0.464 g/cm³ for samples of 3, 6, 10, and 15 wt. % bentonite, respectively.

Optical microscopy has shown that the particles of the dry water powder have a clearly visible core-shell structure. Dry water fire extinguishing powder is a polydisperse system - most of the particles are single fine particles with a size of 1 micron or less, and there are also agglomerates with a size of more than 5 microns. As a result of the mechanical destruction of individual bentonite particles during high-speed mixing of components, bentonite particles are destroyed, therefore, individual bentonite particles are surrounded by a hydrophobic-hydrophilic mixture of hydrophobic silica nanoparticles and bentonite nanoparticles formed during exfoliation.

The study of the fire-extinguishing properties of the dry water powder was carried out by spraying it onto a layer of burning gasoline A92 on 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 determined that the time for extinguishing gasoline and the consumption of dry water fire extinguishing powder for extinguishing it depend on the

concentration of bentonite and are for 3, 6, 10, and 15 wt. % 9, 7, 6, and 9 s and 0.333, 0.309, 0.284, and 0.260 g/cm³, respectively.

The developed dry water fire extinguishing powders are environmentally friendly, have good fire extinguishing properties, and can be used to extinguish oil products on the surface of water bodies.

Keywords: hydrophobic silica, bentonite, dry water, fire extinguishing agents, extinguishing gasoline

ЛІТЕРАТУРА

1. *Абрамов Ю.А., Киреев А.А.* Гелеобразующие огнетушащие и огнезащитные средства повышенной эффективности применительно к пожарам класса А. – Харьков: НУГЗУ, 2015. – 254 с.
2. *Козьяр Н.М.* Механізм дії та методологія розроблення рецептур порошкових вогнегасних засобів для гасіння пожеж класу А // Пожежна безпека. – 2014. – № 24. – С. 79–84.
3. *Корольченко Д.А.* Анализ процесса тушения пламени горючих жидкостей дисперсными огнетушащими веществами и пеной низкой кратности // Пожаровзрывобезопасность. – 2016. – Т. 39, № 5. – С. 51–58.
4. <http://www.aerosil.com/product/aerosil/en/Pages/default.aspx>.
5. *US патент 4008170.* Dry water / Allan B.D. – Опубл. 1977.
6. *Forny L., Saleh K., Pezron I. et al.* Influence of mixing characteristics for water encapsulation by self-assembling hydrophobic silica nanoparticles // Powder Technol. – 2009. – V. 189, N 2. – P. 263–269.
7. *Hao W. F., Wang J.Q., Fan S.S., Hao W.B.* Evaluation and analysis method for natural gas hydrate storage and transportation processes // Energy Convers. Manage. – 2008. – V. 49, N 10. – P. 2546–2553.
8. *Wang Y., Zhu G., Chai G. et al.* Experimental study on the effect of release pressure on the extinguishing efficiency of dry water // Case Stud. Therm. Eng. – 2021. – V. 26 – P. 101177.
9. *Ni X., Zhang S., Zheng Z., Wang X.* Application of water@silica core-shell particles for suppressing gasoline pool fires. // J. Hazard. Mater. – 2018. – V. 341 – P. 20–27.
10. *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. – P. 9827–9836.
11. *Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А.* Микроструктура глинистых пород. – Москва: Недра, 1989. – 211 с.
12. *Тарасевич Ю.И.* Поверхностные явления на дисперсных материалах. – Киев: Наукова думка, 2011. – 390 с.
13. *Дубровина Л.В., Макарова Е.В., Димитрюк Т.Н. та ін.* Дисперсные водосодержащие композиты на основе гидрофобного пирогенного диоксида кремния с бентонитом // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2018. – Т. 16, № 3. – С. 535–546.

REFERENCES

1. *Abramov Yu.A., Kireev A.A.* Gel-forming fire-extinguishing and flame retardants of increased efficiency in relation to class A fires. (Harkiv: NUGZU, 2015). [in Russian].
2. *Kozyar N.M.* Mechanism of action and formulation development methodology powder extinguishing agents for extinguishing Class A fires. *Pozhezhna bezpeka*. 2014. **24**: 79. [in Ukrainian].
3. *Korolchenko D.A.* Analysis of the process of extinguishing of a flame of flammable liquids by disperse extinguishing agents and low expansion foam. *Fire and Explosion Safety*. 2016. **25**(2): 51. [in Russian].
4. <http://www.aerosil.com/product/aerosil/en/Pages/default.aspx>.
5. *US Patent 4008170.* Allan B.D. Dry water. 1977.
6. *Forny L., Saleh K., Pezron I., Komunjer L., Guigon P.* Influence of mixing characteristics for water encapsulation by self-assembling hydrophobic silica nanoparticles. *Powder Technol.* 2009. **189**(2): 263.
7. *Hao W.F., Wang J.Q., Fan S.S., Hao W.B.* Evaluation and analysis method for natural gas hydrate storage and transportation processes. *Energy Convers. Manage.* 2008. **49** (10): 2546.
8. *Wang Y., Zhu G., Chai G., Zhou Y., Chen C., Zhang W.* Experimental study on the effect of release pressure on the extinguishing efficiency of dry water. *Case Stud. Therm. Eng.* 2021. **26**: 101177.
9. *Ni X., Zhang S., Zheng Z., Wang X.* Application of water@silica core-shell particles for suppressing gasoline pool fires. *J. Hazard. Mater.* 2018. **341**: 20.

10. Wang. Q., Wang F., Li C., Li Z., Li R. Fire extinguishing performance and mechanism for several typical dry water extinguishing agents. *RSC Adv.* 2021. **11**: 9827.
11. Osipov V.I., Sokolov V.N., Romyanceva N.A. *Microstructure of clay rocks.* (Moscow: Nedra, 1989). [in Russian].
12. Tarasevich Yu.I. *Surface phenomena on dispersed materials.* (Kyiv: Naukova dumka, 2011). [in Russian].
13. Dubrovina L.V., Makarova E.V., Dimitryuk T.N, Krupskaya T.V., Turov V.V., Goncharuk V.V. Dispersed water-containing composites based on hydrophobic pyrogenic silicon dioxide with bentonite. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii.* 2018. **16**(3): 535. [in Russian].

Надійшла 06.12.2022, прийнята 05.09.2023