

DOI: <https://doi.org/10.33408/2519-237X.2020.4-4.367>

УДК 546.185:544.032:661.174

ЗАВИСИМОСТЬ ОГНЕЗАЩИТНО-ОГНЕТУШАЩЕЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ ДВУХ- И ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ-АММОНИЯ ОТ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Богданова В.В., Кобец О.И., Врублевский А.В.

Цель. Объект исследований – огнезащитные и огнетушащие средства на основе аммонийных фосфатов двух- и трехвалентных металлов, используемые для обработки лесных горючих материалов (ЛГМ), в том числе древесины и торфа. Предмет исследований – определение огнезащитной и огнетушащей эффективности указанных средств в зависимости от их физико-химических свойств, определяемых условиями синтеза. Цель работы – установить общность или различия в механизме ингибирования горения ЛГМ металлофосфатными системами различного химического состава, а также выявить роли процессов, протекающих в конденсированной фазе под воздействием продуктов их терморазложения. Основная задача – исследование физико-химических, термических свойств огнезащитных и огнетушащих средств, а также огнезащищенных ими образцов торфа и других ЛГМ в интервале температур на горячей поверхности природных материалов (200–500 °С).

Методы. В работе использовались методы рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, химического анализа.

Результаты. В результате проведенных исследований определены факторы, обуславливающие огнезащитную и огнетушащую эффективность синтетических средств на основе фосфатов двух- и трехвалентных металлов-аммония с регулируемыми в зависимости от условий синтеза свойствами относительно ЛГМ, древесины и торфа. Установлен процесс, оказывающий доминирующее влияние на прекращение их горения – ингибирование летучими азотсодержащими продуктами радикальных реакций в газовой фазе. Одновременно показано, что при разработке новых огнезащитных и огнетушащих средств необходимо учитывать такие их свойства, как способность к образованию термоизолирующих структур в конденсированной фазе.

Область применения исследований. Полученные в работе результаты могут быть использованы при создании новых огнезащитных и огнетушащих синтетических составов на основе аммонийных фосфатов двух- и трехвалентных металлов для обработки лесных горючих материалов.

Ключевые слова: замедлители горения, древесина, торф, фосфаты металлов-аммония, физико-химические, термические, огнезащитные свойства.

(Поступила в редакцию 21 сентября 2020 г.)

Введение

Леса и торфяники занимают соответственно 36 и 20 % территории Республики Беларусь, из-за чего в природном комплексе страны по статистическим данным регистрируется большое количество природных пожаров: за предыдущие 8 лет (2012–2019 гг.) их произошло более 4290 с общей площадью горения 19 170 га. Несмотря на проводимые профилактические мероприятия, значительную часть пожаров не удастся предупредить.

Горение целлюлозных материалов (древесины, лесных горючих материалов – далее ЛГМ) и торфа протекает в диффузионном режиме (подсушивание, подогрев, термолиз с выделением и воспламенением горючих газов, беспламенное горение тлеющего остатка) и сопровождается тепло- и массообменом между зоной горения и исходным материалом [1; 2]. Особенность процессов, протекающих при горении природных тлеющих материалов (древесины, ЛГМ и торфа), заключается в том, что собственно сгорание материала включает два

основных этапа: термическое разложение вещества с образованием коксового остатка и газообразных горючих продуктов; гетерогенное горение этого остатка, протекающее с небольшой скоростью.

Для прекращения распространения лесных и локализации торфяных пожаров используются разнообразные традиционные (прокладка заградительных полос и канав, сбивание пламени по кромке) и новые приемы, способы, отечественные и иностранные технические средства и устройства (подрыв специальных огнегасящих зарядов, специальные стволы, трубопроводы для тушения водой), которые в целом не гарантируют предотвращения тления и возникновения пламенного горения [3–7].

Наиболее эффективными средствами предотвращения возгорания ЛГМ, древесины и торфа является применение химических реагентов или их смесей [8–10], огнезащитные свойства которых резко уменьшаются после первых атмосферных осадков. Среди средств огнезащиты и тушения долговременного действия для ЛГМ, древесины и торфа перспективны синтетические суспензии на основе фосфатов двух-, трехвалентных металлов-аммония [11; 12].

Вместе с тем до настоящего времени кроме наших исследований практически отсутствуют рекомендации по применению синтетических замедлителей горения для огнезащиты и тушения разных по физико-химическим свойствам природных горючих материалов (древесины и торфа).

С целью установления общности или различия в механизме ингибирования горения торфа и ЛГМ металлофосфатными системами различного химического состава, а также для выявления роли процессов, протекающих в конденсированной фазе под воздействием продуктов их терморазложения, проведено исследование физико-химических, термических свойств огнезащитных и огнетушащих средств (далее – ОС) на основе аммонийных фосфатов двух- и трехвалентных металлов, а также огнезащищенных ими образцов торфа и ЛГМ в интервале температур, реализующихся на горячей поверхности природных материалов (200–500 °С).

Основная часть

Получение ОС осуществляли в две стадии по описанной методике [13]. Огнезадерживающие свойства синтезированных продуктов по отношению к древесине определяли по ГОСТ 16363¹, а по отношению к торфу – по потере массы (в %) при горении огнезащищенных образцов торфа [14]. За термоизолирующую способность продуктов термообработки огнезащитно-огнетушащих средств, нанесенных на металлические пластины с одной стороны и прогретых при 350 °С в течение фиксированного времени, принимали высоту образующегося вспененного слоя и разницу температур (ΔT), фиксируемых с необогреваемой стороны исходной и огнезащищенных пластин при их остывании [15]. Экранирующие свойства ОС определяли по ГОСТ Р 50045 (ИСО 4534–80)² по показателю растекаемости по длине (F_L) их расплавов при 350 °С: $F_L = L_n / L_1$, где L_n – длина растекания расплава испытуемого состава, мм; L_1 – длина растекания расплава состава сравнения, мм. Рентгенофазовый анализ исходных и термообработанных ОС проводили на дифрактометре ДРОН-2 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) с идентификацией кристаллических фаз с помощью программного обеспечения ICDD [16]. В ходе калориметрических исследований методом дифференциальной сканирующей калориметрии (Netzsch STA 449C) исходных синтезированных продуктов, древесных опилок и торфа, а также этих горючих материалов, огнезащищенных одинаковым количеством каждого из исследуемых ОС, определяли суммарные тепловые эндо- и экзоэффекты ($\Sigma Q_{\text{эндо}}$

¹ Средства огнезащитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств: ГОСТ 16363. – Введ. 07.01.99. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2002. – 11 с.

² Эмали стекловидные. Определение характеристик текучести. Испытание на растекаемость: ГОСТ Р 50045 (ИСО 4534–80). – Введ. 01.01.93. – М.: Госстандарт России, 1993. – 6 с.

и $\Sigma Q_{\text{экзо}}$, Дж/г) в интервале температур 20–600 °С при скорости нагрева 10 град/мин на воздухе. Эффективную энергию активации процесса термического разложения исходной и огнезащитной древесины определяли дифференциальным методом по известным методикам [17] и ГОСТ 9.715–86³, используя аррениусовскую зависимость $k = k_0 \exp(-E_{\text{акт}} / (RT))$, где k – константа скорости; k_0 – предэкспоненциальный множитель; $E_{\text{акт}}$ – эмпирическая энергия активации, кДж/моль; R – газовая постоянная ($R = 8,314$ кДж/(моль·К)); t – время, мин; T – температура, °С. Константу скорости определяли исходя из логарифмической формы основного кинетического уравнения $da/dt = k f(\alpha)$, где α – степень превращения, принимая условно порядок реакций брутто-процесса термолитиза древесины (или торфа) на каждой стадии равным 1. Мгновенные значения $E_{\text{акт}}^*$ в координатах $\ln k - (RT)^{-1}$ определяли как тангенс угла наклона касательной к экспериментальной термогравиметрической кривой в точках с шагом не более 1,5°. За эффективную энергию активации принимали среднее арифметическое мгновенных значений в интервале температур, соответствующих протеканию первой стадии термического разложения древесины или торфа. Содержание общего азота в твердых продуктах термолитиза огнезащитной древесины и торфа, прогретых в течение 10 мин в статических условиях при температурах 200, 300, 400, 500 °С (моделировали градиент температур 200–500 °С, реализующийся в горючем материале на различном расстоянии от поверхности горения), определяли микрохромовым методом Тюрина с отгонкой аммиачного азота с водяным паром, содержание фосфора – спектрофотометрическим методом [18]. Суммарное поступление азот- и фосфорсодержащих соединений в газовую фазу в пересчете на азот и фосфор ($\Sigma \Delta N$ и $\Sigma \Delta P$) находили по разности содержания азота и фосфора в граммах на 100 г навески в непрогретых и прогретых образцах исходных и огнезащитных опилок или торфа.

Нахождение факторов, оказывающих доминирующее влияние на прекращение горения природных полимерных материалов, проводили с использованием синтетических азот-фосфорсодержащих продуктов, отличающихся природой исходных реагентов, их содержанием и соотношением и, как следствие, имеющих различные физико-химические свойства. Составы, предназначенные для огнезащиты древесины, обозначены как ОД, а для тушения торфа – ОТ (табл. 1). В таблице 1 приведены данные о химическом составе ОС (в пересчете на оксиды в моль) и их огнезащитных и огнетушащих свойствах. Все синтезированные продукты представляли собой устойчивые дисперсии с содержанием сухого остатка 30–35 %. Для определения огнезащитной и огнетушащей эффективности использовали их 10 %-ные растворы.

Таблица 1. – Химический состав, огнезащитная и огнетушащая эффективность фосфатов металлов-аммония по отношению к древесине и торфу

Состав	Молярные соотношения основных компонентов*								Эффективность, Δm , %
	Al ₂ O ₃	ZnO	MgO	CaO	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	NH ₃	Na ₂ O	
ОД1	0,25	0,75	0	0	3,1	0	5,85	0	16,0
ОД2	0,25	0	0	0,75	3,1	0	1,34	2,70	44,2
ОД3	0,25	0	0	0,75	3,1	0	4,50	0,82	10,0
ОД4	0,25	0,25	0,25	0,25	3,1	0	4,50	0,82	15,2
ОТ1	0,25	0,75	0	0	5,4	0,15	13,35	0	2,7
ОТ2	0,25	0,75	0	0	5,4	0,15	13,35	0	3,2
ОТ3	0,25	0	0,75	0	4,2	0,15	13,35	0	2,0

Примечание. Содержание SiO₂ для всех составов составляло 0,43 моль.

³ Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные. Методы испытаний на стойкость к воздействию температуры: ГОСТ 9.715–86. – Введ. 01.01.88. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 23 с.

Из данных таблицы 1 видно, что огнезащитная и огнетушащая эффективность синтезированных продуктов существенно зависит от их химического состава. Так, показатель эффективности (Δm) лучших составов ОД3 и ОТ3 для древесины и торфа в 1,4–4,4 и в 1,3–1,7 раза соответственно выше по сравнению с другими синтетическими продуктами. Составы по огнезащитной и огнетушащей эффективности по отношению к древесине и торфу соответственно располагаются в ряды: ОД3 > ОД4 \geq ОД1 \gg ОД2 и ОТ3 > ОТ1 > ОТ2.

Согласно данным рентгенофазовых исследований кристаллическая составляющая сухих ОС до прогрева представляет собой дигидрофосфат аммония (ОД1, ОД3, ОД4, ОТ1, ОТ2, ОТ3) или натрия (ОД2), а в композициях ОД1, ОД2, ОТ1 и ОТ2 дополнительно обнаружен фосфат аммония-цинка (NH_4ZnPO_4). Прогрев до 200 °С приводит к незначительному подплавлению (спеканию) исследуемых образцов, тогда как их фазовый состав практически не изменяется, за исключением ОД2, где зарегистрировано образование $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. При повышении температуры до 300 °С для всех составов наблюдается образование рентгеноаморфных плагов. В высокотемпературных (400–500 °С) продуктах термообработки ОС наряду с рентгеноаморфными фазами найдены конденсированные фосфаты: $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ – ОД1; $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{PO}_3)_6$ – ОД2; $\text{NH}_4\text{HAlP}_3\text{O}_{10}$ – ОТ2, ОТ3; $\text{NaMg}(\text{PO}_3)_4$ – ОТ3. Следовательно, обнаруженные в конденсированной фазе продукты термолиты образуют как изолирующие расплавы, так и каркасные структуры, препятствующие деструкции материала и снижающие выход летучих горючих продуктов в газовую фазу.

В таблице 2 представлены данные о физико-химических свойствах ОС, способных оказать влияние на изменение условий тепломассопереноса между пламенной зоной и пиролизующимся в конденсированной фазе горючим материалом. Как видно из сопоставления полученных данных с данными таблицы 1, по всем исследуемым параметрам отсутствует прямая корреляция с огнезащитной и огнетушащей эффективностью ОС.

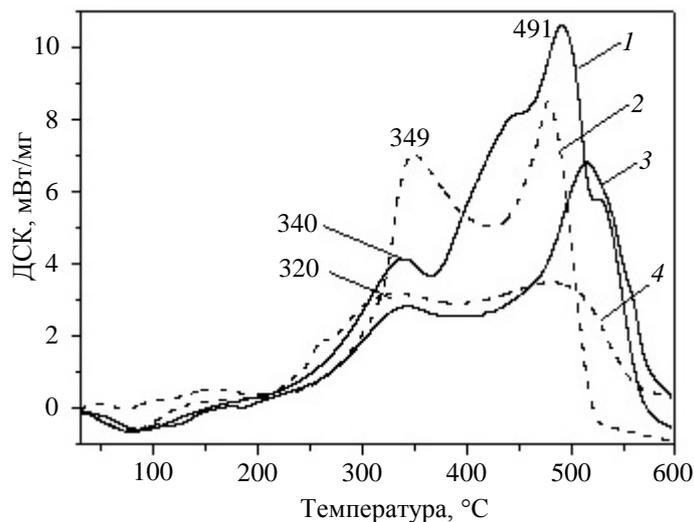
Таблица 2. – Химический состав, огнезащитная и огнетушащая эффективность фосфатов металлов-аммония по отношению к древесине и торфу

Состав	Температура начала образования расплава, °С	Средняя высота вспененного слоя, мм	Разность конечных температур остывания пластин, ΔT , °С	Показатель растекаемости расплава по длине, F_L	Суммарный эндоэффект ДСК, $\Sigma Q_{\text{эндо}}$, Дж·г ⁻¹
ОД3	250	6,0	31	2,50	234
ОД4	250	4,5	26	1,10	174
ОД1	300	2,5	21	1,00	168
ОД2	200	7,8	31	0,50	132
ОТ3	200	4,6	41	1,32	258
ОТ1	200	1,3	21	1,25	172
ОТ2	210	2,6	25	1,12	179

Примечание. Составы расположены в порядке убывания их огнезащитной и огнетушащей эффективности.

Для получения дополнительной информации о факторах, оказывающих доминирующее влияние на прекращение горения древесины и торфа в присутствии замедлителей горения, изучены термические превращения исследуемых исходных и огнезащищенных горючих материалов (рис. 1).

На кривых ДСК исходных образцов древесины и торфа имеются по два интенсивных экзотермических эффекта с максимумами 349, 478 и 340, 491 °С соответственно. Согласно литературным данным [19] первый максимум термолиты древесины (349 °С) обусловлен ее разложением и пламенным горением образующихся летучих продуктов, второй максимум (478 °С) соответствует процессу горения обугленного остатка. При термолите торфа первый экзотермический эффект (340 °С) отнесен к окислению углеводного комплекса, а второй – (491 °С) – к распаду гуминовых кислот [20].



1, 3 – исходный и обработанный составом ОТЗ торф;
2, 4 – исходные и обработанные составом ОДЗ древесные опилки

Рисунок 1. – Кривые ДСК

Характер термического разложения природных горючих материалов в присутствии ОС существенно изменяется: наблюдается резкое снижение интенсивности и изменение температуры максимумов экзоэффектов (рис. 1, кривые 3, 4). Так, сдвиг первого максимума на кривых ДСК огнезащищенных древесных опилок в сторону более низких температур (29 °C) с одновременным снижением общей потери массы (табл. 3) свидетельствует о преимущественном термолизе древесины по дегидратационному пути с образованием карбонизованных продуктов. Для огнезащищенного торфа в отличие от древесины температура первого экзоэффекта не сдвигается в сторону низких температур, что можно объяснить незначительным (до 7 %) содержанием целлюлозы в торфе [21].

Таблица 3. – Данные ТГ и ДСК по общей потере массы, суммарному тепловыделению (экзотермическому эффекту) и энергии активации для огнезащищенных образцов древесины и торфа

Образец	Общая потеря массы, %	Суммарный экзоэффект ДСК, $\Sigma Q_{\text{экзо}}$, Дж·г ⁻¹	$E_{\text{акт}}$, кДж·моль ⁻¹
Древесина (Д)	97,2	6412	139,5
ОД3+Д	49,7	950	48,6
ОД4+Д	70,6	1417	31,3
ОД1+Д	52,2	2139	26,8
ОД2+Д	55,5	3610	81,8
Торф (Т)	83,9	9796	57,6
ОТ3+Т	46,2	5926	9,8
ОТ1+Т	57,8	6216	17,0
ОТ2+Т	45,2	8114	12,7

Примечание. Составы расположены в порядке убывания их огнезащитной и огнетушащей эффективности.

Снижение энергии активации (табл. 3) процесса деструкции огнезащищенных образцов древесины в 3–5 раз по сравнению с исходной древесиной – доказательство высокой карбонизирующей активности исследуемых ОС в отношении древесины. Так, факт снижения эффективной $E_{\text{акт}}$ для образцов древесины в присутствии ОС в соответствии с литературными данными по термолизу огнезащищенной древесины [22] означает, что ОС способствуют протеканию термолиза с преимущественным образованием негорючих продуктов (H_2O , CO_2) и карбонизованного изолирующего слоя. Эффективные энергии активации термолиза огнезащищенного торфа, определенные по термогравиметрическим данным в области температур 180–350 °C, также существенно ниже по сравнению с $E_{\text{акт}}$ исходного торфа.

Поскольку исследуемый низинный торф содержит небольшое количество целлюлозы, снижение $E_{\text{акт}}$ свидетельствует об изменении условий процесса термодеструкции основных компонентов торфа – гуминовых и фульвовых кислот под влиянием замедлителей горения.

Вместе с тем общая потеря массы огнезащищенными образцами древесины и торфа не коррелирует с огнестойкими свойствами, что не позволяет считать процессы, протекающие по механизму дегидратационного катализа, вносящими определяющий вклад в ингибирование горения исследуемых природных горючих материалов.

Обращают на себя внимание данные по теплопоглощению (суммарному эндоэффекту) при термоллизе индивидуальных ОС и тепловыделению (суммарному экзоэффекту) огнезащищенных образцов древесины и торфа (табл. 2 и 3). Теплопоглощение лучшего по огнезащитным свойствам ОД3 в 1,8 раза больше по сравнению с худшим по эффективности ОД2, а для огнезащищенной этими же составами древесины разница в тепловыделении составляет уже 3,8 раза.

Характерно, что при аналогичном сопоставлении данных термических исследований индивидуальных составов и образцов огнезащищенного ими торфа существенной разницы по огнезащитной эффективности и между теплопоглощающими свойствами лучшего и худшего состава не обнаружено. Одновременно прослеживается корреляция между эффективностью ОС (огнезащитной и огнетушащей) и суммарным тепловыделением при термоллизе огнезащищенных ими материалов (табл. 3). Вместе с тем экспериментальные данные, полученные при исследовании процессов, протекающих при горении в предпламенной зоне конденсированной фазы, не позволяют объяснить причину, обуславливающую наблюдаемую корреляцию.

Исходя из того что горение твердых горючих материалов – сложный многостадийный процесс, протекающий как в конденсированной, так и в газовой фазах [3], на примере составов ОД3, ОД2 и ОТ3, ОТ2, проявляющих различные огнезадерживающие свойства, исследовано количественное поступление летучих азот- и фосфорсодержащих соединений в газовую фазу. Согласно полученным данным (табл. 4) следует, что, несмотря на высокое содержание фосфора в исходных огнезащищенных образцах древесины и торфа, суммарное его поступление во время термолиза в газовую фазу независимо от природы защищаемого материала невелико и примерно одинаково для составов различной эффективности. Это свидетельствует о преимущественном участии фосфора в образовании органоминеральных вспененных структур и (или) расплавов в конденсированной фазе.

Другая картина наблюдается для азотсодержащего компонента исследуемых ОС. В целом суммарное поступление летучих азотсодержащих продуктов в газовую фазу от 5 до 14 раз выше по сравнению с летучими фосфорсодержащими продуктами. При этом прослеживается тенденция снижения огнезащитной и огнетушащей эффективности ОС с уменьшением поступления азотсодержащих продуктов в пламенную зону, следовательно, независимо от природы твердых горючих материалов требуемая огнезащитная эффективность обеспечивается выходом достаточного количества летучих азотсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу.

Таблица 4. – Содержание азота и фосфора в непрогретых огнезащищенных образцах и суммарное поступление летучих азот- и фосфорсодержащих продуктов в газовую фазу ($\Sigma\Delta N$ и $\Sigma\Delta P$) при термообработке (200–500 °С) огнезащищенных опилок и торфа

ОС	Содержание N в непрогретом образце, г	$\Sigma\Delta N$, г	Содержание P в непрогретом образце, г	$\Sigma\Delta P$, г
ОД3	5,38	16,25	10,80	1,95
ОД2	2,23	6,80	10,90	1,44
ОТ3	8,96	20,84	14,00	1,42
ОТ2	8,40	17,27	14,44	2,12

Заключение

Сопоставительными исследованиями физико-химических, термических свойств и огнезащитной, огнетушащей эффективности по отношению к древесине и торфу составов на основе фосфатов двух-, трехвалентных металлов-аммония показано, что для синтезированных систем основной вклад в ингибирование горения природных горючих материалов вносят процессы с участием летучих азотсодержащих продуктов. Одновременно при разработке новых огнезащитных и огнетушащих средств необходимо учитывать такие их свойства, как способность к теплопоглощению, образованию изолирующих расплавов, вспененных структур.

В результате проведенных исследований разработан общий подход к синтезу и регулированию огнетушащей и огнезащитной эффективности синтетических дисперсий на основе фосфатов двух- и трехвалентных металлов-аммония, заключающийся в выборе таких условий синтеза, природы и соотношений исходных реагентов, которые во время термодеструкции огнезащитного материала в конденсированной фазе способствуют образованию вспененных, карбонизованных структур, изолирующих низковязких расплавов, полезных для увеличения поступления требуемого количества летучих ингибиторов горения в газовую фазу. Показано, что в результате протекания данных процессов изменяются условия тепло-, массопереноса, замедляется прогрев и термолит горючего материала. Найдено, что для поступления достаточного количества газообразных ингибиторов в пламенную зону при горении огнезащитного материала разрабатываемые антипиреновые композиции на основе фосфатов металлов-аммония должны содержать не менее 5 г азота в пересчете на 100 г огнезащитного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гришин, А.М. Общая физико-математическая модель зажигания и горения древесины / А.М. Гришин // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2010. – № 2(10). – С. 60–70.
2. Лобода, Е.Л. Моделирование процесса зажигания торфа / Е.Л. Лобода, А.С. Якимов // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2012. – № 1(17). – С. 91–102.
3. Тимофеева, С.С. Физико-химические основы развития и тушения пожара / С.С. Тимофеева [и др.] // Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2013. – 178 с.
4. Ласута, Г.Ф. Лесные и торфяные пожары на территории Республики Беларусь / Г.Ф. Ласута, А.В. Врублевский, А.Д. Булва. – Минск: Командно-инженерный институт МЧС Республики Беларусь, 2010. – 255 с.
5. Подрезов, Ю.В. Технология борьбы с природными пожарами / Ю.В. Подрезов // Противопожарные и аварийно-спасательные средства. – 2004. – № 2. – С. 21–24.
6. Способ и устройство для локализации и тушения лесного пожара: пат. 2237501 Россия, МПК А 62 С 3/00 / В.В. Баландин [и др.]; заявитель Рос. федер. центр ВНИИ физ., Мин-во РФ по атом. энергии. – № 2002126089/12; заявл. 01.10.2002; опубл. 10.10.2004.
7. Способ предотвращения, локализации и тушения пожара на торфяных месторождениях: пат. 2290238 Россия, МПК А 62 С 3/02 / В.Г. Чайкин, А.К. Вишняков, А.Е. Непряхин; заявитель ФГУП ЦНИИ геол. неруд. полез. ископаемых. – № 2005111290/12; заявл. 11.05.2005; опубл. 27.12.2006.
8. Wildfire prevention through prophylactic treatment of high-risk landscapes using viscoelastic retardant fluids / A.C. Yu [at al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2019. – V. 116, № 42. – P. 20820–20827. DOI: 10.1073/pnas.1907855116.
9. Ивченко, О.А. Тушение лесных горючих материалов гидрогелями на основе гидроксида алюминия / О.А. Ивченко, К.Е. Панкин // Лесотехнический журнал. – 2019. – № 1. – С. 76–84. DOI: 10.12737/article_5c92016e1314b2.49705560.
10. Liodakis, S. Thermal analysis of Pinus sylvestris L. wood samples treated with a new gel – mineral mixture of short- and long-term fire retardants / S. Liodakis, V. Tsapara, I.P. Agiovlasis, D. Vorisis // Thermochimica Acta. – 2013. – V. 568. – P. 156–160. DOI: 10.1016/j.tca.2013.06.011.

11. Богданова, В.В. Огнегасящий эффект замедлителей горения в синтетических полимерах и природных горючих материалах / В.В. Богданова // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. ст. / Под ред. О.А. Ивашкевича. – Минск, 2003. – Вып. 2. – С. 344–375.
12. Bogdanova, V.V. Synthesis and Physicochemical Properties of Di- and Trivalent Metal-Ammonium Phosphates / V.V. Bogdanova, O.I. Kobets // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2014. – Vol. 87, N 10. – Pp. 1387–1401. DOI: 10.1134/S1070427214100012.
13. Богданова, В.В. Синтез, физико-химические и огнезащитные свойства аммонийных металлофосфатов / В.В. Богданова, О.И. Кобец // Вестник БГУ. – Сер. Химия. Биология. География. – 2009. – Вып. 1. – С. 34–39.
14. Богданова, В.В. Направленное регулирование огнезащитной и огнетушащей эффективности N-Р-содержащих антипиренов в синтетических и природных полимерах / В.В. Богданова, О.И. Кобец, О.Н. Бурая // Горение и взрыв. – 2019. – Т. 12, № 2. – С.106–115. DOI: 10.30826/CE19120214.
15. Богданова, В.В. Регулирование физико-химических свойств композиций на основе фосфатов металлов-аммония, проявляющих огнезащитный и огнетушащий эффект / В.В. Богданова, О.И. Кобец // Свиридовские чтения: сб. ст. / Под ред. О.А. Ивашкевича. – Минск: Изд. центр БГУ, 2011. – Вып. 7. – С. 21–27.
16. Powder diffraction file: Search manual, Hanawalt method inorganic / JCPDS – International Centre for Diffraction Data. – Swarthmore, Pa.: The Centre, 1989. – 1160 p.
17. Байрамов, В.М. Основы химической кинетики и катализа / В.М. Байрамов. – М.: Академия, 2003. – 256 с.
18. Марченко, З. Фотометрическое определение элементов / З. Марченко. – М., 1971. – 570 с.
19. Асеева, Р.М. Горение древесины и ее пожароопасные свойства / Р.М. Асеева, Б.Б. Серков, А.Б. Сивенков. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2010. – 160 с.
20. Zhao, W. Thermogravimetric analysis of peat decomposition under different oxygen concentrations / W. Zhao, H. Chen, N. Liu, J. Zhou // J. Therm. Anal. Calorim. – 2014. – N 7. – P. 1–9. DOI: 10.1007/s10973-014-3696-4.
21. Хорошавин, Л.Б. Торф: возгорание торфа, тушение торфяников и торфокомпозицы. / Л.Б. Хорошавин [и др.]. – М.: ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 2013. – 255 с.
22. Diitenberger, M.A. Wood Products: Thermal Degradation and Fire / M.A. Diitenberger, L.E. Hasburgh // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. – 2016. – P. 1–7. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.03338-5.

Зависимость огнезащитно-огнетушащей эффективности составов на основе фосфатов двух- и трехвалентных металлов-аммония от их физико-химических свойств
Dependence of the fire retardant and fire extinguishing efficiency of compositions based on phosphates of bivalent and trivalent ammonium metals on their physicochemical properties

Богданова Валентина Владимировна

доктор химических наук, профессор

Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», лаборатория огнетушащих материалов, заведующий лабораторией

Адрес: ул. Ленинградская, 14,
220006, г. Минск, Беларусь

e-mail: bogdanova@bsu.by

ORCID: 0000-0002-8557-9925

Valentina V. Bogdanova

Grand PhD in Chemistry Sciences, Professor

Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Laboratory of Fire Extinguishing Materials, Materials, Head of the Laboratory

Address: Leningradskaya str., 14,
220006, Minsk, Belarus

e-mail: bogdanova@bsu.by

ORCID: 0000-0002-8557-9925

Кобец Ольга Игоревна

кандидат химических наук

Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», лаборатория огнетушащих материалов, ведущий научный сотрудник

Адрес: ул. Ленинградская, 14,
220006, г. Минск, Беларусь

e-mail: kobetsoi@mail.ru

ORCID: 0000-0002-6702-7430

Ol'ga I. Kobets

PhD in Chemical Sciences

Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Laboratory of Fire Extinguishing Materials, Leading Researcher

Address: Leningradskaya str., 14,
220006, Minsk, Belarus

e-mail: kobetsoi@mail.ru

ORCID: 0000-0002-6702-7430

Врублевский Александр Васильевич

кандидат химических наук, доцент

Государственное учреждение образования «Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь», кафедра процессов горения и взрыва, заведующий кафедрой

Адрес: ул. Машиностроителей, 25,
220118, г. Минск, Беларусь

e-mail: 63063@mail.ru

ORCID: 0000-0002-4179-5407

Alexander V. Vrublevsky

PhD in Chemical Sciences, Associate Professor

State Educational Establishment «University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus», Chair of Combustion and Explosion Processes, Head of the Chair

Address: Mashinostroiteley str., 25,
220118, Minsk, Belarus

e-mail: 63063@mail.ru

ORCID: 0000-0002-4179-5407

DOI: <https://doi.org/10.33408/2519-237X.2020.4-4.367>

DEPENDENCE OF FIRE RETARDANT AND FIRE EXTINGUISHING EFFICIENCY OF COMPOSITIONS BASED ON PHOSPHATES OF BIVALENT AND TRIVALENT AMMONIUM METALS ON THEIR PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

Bogdanova V.V., Kobets O.I., Vrublevsky A.V.

Purpose. The object of research were fire-retardant and fire-extinguishing agents based on ammonium phosphates of bivalent and trivalent metals used for the treatment of forest combustible materials (FCM), including wood and peat.

The subject of the research was to determine the fire-retardant and fire-extinguishing effectiveness of these agents, depending on their physical and chemical properties determined by the conditions of synthesis.

The aim was to establish common traits or difference in the mechanism of inhibition of combustion of FCM by metallophosphate systems of various chemical compositions, as well as to reveal the role of the processes occurring in the condensed phase under the influence of their thermal decomposition products.

The main task was to study the physicochemical, thermal properties of fire-retardant and fire-extinguishing agents, as well as fire-protected samples of peat and other FCM in the temperature range on the burning surface of natural materials (200–500 °C).

Methods. X-ray phase analysis, differential scanning calorimetry, chemical analysis.

Findings. The factors determining the fire-retardant and fire-extinguishing efficiency of synthetic agents based on phosphates of bivalent and trivalent ammonium metals with controlled properties depending on the synthesis conditions with respect to FCM, wood and peat have been determined. A process has been established that has a dominant effect on stopping their combustion – inhibition of radical reactions in the gas phase by volatile nitrogen-containing products. At the same time, it was shown that when developing new fire-retardant and fire-extinguishing agents, it is necessary to take into account their properties such as the ability to form thermal insulating structures in the condensed phase.

Application field of research. The results obtained in this work can be used to create new fire-retardant and fire-extinguishing synthetic compositions based on ammonium phosphates of bivalent and trivalent metals for the treatment of forest fuels.

Keywords: flame retardants, wood, peat, metal-ammonium phosphates, physicochemical, thermal, fire-retardant properties.

(The date of submitting: September 21, 2020)

REFERENCES

1. Grishin A.M. Obshchaya fiziko-matematicheskaya model' zazhiganiya i goreniya drevesiny [General physical and mathematical model of ignition and combustion of wood]. *Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*, 2010. No. 2(10). Pp. 60–70. (rus)
2. Loboda E.L., Yakimov A.S. Modelirovanie protsessa zazhiganiya torfa [Modeling of peat ignition process]. *Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*, 2012. No. 1(17). Pp. 91–102. (rus)
3. Timofeefa S.S., Drozdova T.I., Plotnikova G.V., Gol'chevskiy V.F. *Fiziko-khimicheskie osnovy razvitiya i tusheniya pozhara* [Physicochemical bases of development and extinguishing fire]: tutorial. Irkutsk: Irkutsk State Technical University, 2013. 178 p. (rus)
4. Lasuta G.F., Vrublevskiy A.V., Bulva A.D. *Lesnye i torfyanye pozhary na territorii Respubliki Belarus'* [Forest and peat fires on the territory of the Republic of Belarus]: tutorial. Minsk: Institute for Command Engineers of the MES of the Republic of Belarus, 2010. 255 p. (rus)
5. Podrezov Yu.V. Tekhnologiya bor'by s prirodnyimi pozharami [Technology of fighting natural fires]. *Protivopozharnye i avariyno-spatatel'nye sredstva*, 2004. No. 2. Pp. 21–24. (rus)
6. Balandin V.V., Danov V.M., Podorozhnyy V.M., Sevast'yanov V.P., Faykov Yu.I., Yanbaev G.M. *Sposob i ustroystvo dlya lokalizatsii i tusheniya lesnogo pozhara* [Method and device for localizing and extinguishing a forest fire]: patent 2237501 Russia, MPK A 62 S 3/00. Published October 10, 2004. (rus)
7. Chaykin V.G., Vishnyakov A.K., Nepryakhin A.E. *Sposob predotvrashcheniya, lokalizatsii i tusheniya pozhara na torfyanykh mestorozhdeniyakh* [A method for preventing, localizing and extinguishing a fire in peat deposits]: patent 2290238 Russia, MPK A 62 S 3/02. Published December. 27, 2006. (rus)

8. Anthony C. Yu, Hector Lopez Hernandez, Andrew H. Kim, Lyndsay M. Stapleton, Reuben J. Brand, Eric T. Mellor, Cameron P. Bauer, Gregory D. McCurdy, Albert J. Wolff III, Doreen Chan, Craig S. Criddle, Jesse D. Acosta, Eric A. Appel. Wildfire prevention through prophylactic treatment of high-risk landscapes using viscoelastic retardant fluids. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019. – Vol. 116, No. 42. Pp. 20820–20827. DOI: 10.1073/pnas.1907855116.
9. Ivchenko O.A., Pankin K.E. Tushenie lesnykh goryuchikh materialov gidrogelyami na osnove gidroksida alyuminiya [Quenching of forest combustible materials with hydrogels based on aluminum hydroxide]. *Forest Engineering Journal*, 2019. No 1. Pp. 76–84. (rus). DOI: 10.12737/article_5c92016e1314b2.49705560.
10. Liidakis S., Tsapara V., Agiovlasis I.P., Vorisis D. Thermal analysis of Pinus sylvestris L. wood samples treated with a new gel – mineral mixture of short- and long-term fire retardants. *Thermochimica Acta*, 2013. Vol. 568. Pp. 156–160. DOI: 10.1016/j.tca.2013.06.011.
11. Bogdanova, V.V. Ognegasyashchiy effekt zamedliteley goreniya v sinteticheskikh polimerakh i prirodnykh goryuchikh materialakh [Fire-extinguishing effect of combustion retarders in synthetic polymers and natural combustible materials]. *Khimicheskie problemy sozdaniya novykh materialov i tekhnologii: collected papers*. Ed. by O.A. Ivashkevicha. Minsk, 2003. Iss. 2. Pp. 344–375. (rus)
12. Bogdanova V.V., Kobets O.I. Synthesis and Physicochemical Properties of Di- and Trivalent Metal-Ammonium Phosphates. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014. Vol. 87, N. 10. Pp. 1387–1401. DOI: 10.1134/S1070427214100012.
13. Bogdanova V.V., Kobets O.I. Sintez, fiziko-khimicheskie i ogneshchitnye svoystva ammoniynykh metallofosfatov [Synthesis, physicochemical and fireproof properties of ammonium metallophosphates]. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry. Biology. Geography*, 2009. Iss. 1. Pp. 34–39. (rus). Url: <https://elib.bsu.by/handle/123456789/4711>.
14. Bogdanova V.V., Kobets O.I., Buraya O.N. Napravlennoe regulirovanie ogneshchitnoy i ogneshchitnoy effektivnosti N-P-soderzhashchikh antipirenov v sinteticheskikh i prirodnykh polimerakh [Directed regulation of fire retardant and fire extinguishing efficiency of N-P-containing fire retardants in synthetic and natural polymers]. *Combustion and Explosion*, 2019. Vol. 12. No. 2. Pp. 106–115. (rus). DOI: 10.30826/CE19120214.
15. Bogdanova V.V., Kobets O.I. Regulirovanie fiziko-khimicheskikh svoystv kompozitsiy na osnove fosfatov metallov-ammoniya, proyavlyayushchikh ogneshchitnyy i ogneshchitnyy effect [Regulation of the physicochemical properties of compositions based on metal-ammonium phosphates exhibiting a fire retardant and fire extinguishing effect]. *Sviridov readings: collected papers*. Ed. by O.A. Ivashkevicha. Minsk: Belarusian State University, 2011. Iss. 7. Pp. 21–27. (rus). Url: <http://elib.bsu.by/bitstream/123456789/24996>.
16. Powder diffraction file: Search manual, Hanawalt method inorganic. *JCPDS – International Centre for Diffraction Data*. Swarthmore, Pa.: The Centre, 1989. 1160 p.
17. Bayramov V.M. *Osnovy khimicheskoy kinetiki i kataliza* [Fundamentals of chemical kinetics and catalysis]: tutorial. Moscow: Academia, 2003. 256 p. (rus)
18. Marchenko Z. *Fotometricheskoe opredelenie elementov* [Photometric determination of elements]: monograph. Moscow: Mir, 1971. 570 p. (rus)
19. Aseeva R.M., Serkov B.B., Sivenkov A.B. *Gorenie drevesiny i ee pozharoопасnye svoystva* [Burning wood and its fire-hazardous properties]: monograph. Moscow: State Fire Academy of EMERCOM of Russia, 2010. 160 p. (rus)
20. Zhao W., Chen H., Liu N., Zhou J. Thermogravimetric analysis of peat decomposition under different oxygen concentrations. *J. Therm. Anal. Calorim*, 2014. No. 7. Pp. 1–9. DOI: 10.1007/s10973-014-3696-4.
21. Khoroshavin L.B., Medvedev O.A., Belyakov V.A., Mikheeva E.V., Rudnov V.S., Baytimirova E.A. *Torf: vozgoranie torfa, tushenie torfyanikov i torfokompozity* [Peat: peat ignition, peat extinguishing and peat composites]: monograph. Moscow: All-Russian Research Institute for Civil Defence of the EMERCOM of Russia (the Federal Science and High Technology Center), 2013. 255 p. (rus)
22. Dietenberger M.A., Hasburgh L.E. Wood Products: Thermal Degradation and Fire. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2016. Pp. 1–7. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.03338-5.