



FIRE-PROTECTING PROPERTIES OF A DRY PROTECTIVE MIXTURE BASED ON SODIUM LIQUID GLASS AND MODIFIED VERMICULITES

Berdiev K. R.

Assoc., Academy of the Ministry of
Emergency Situations of the Republic of Uzbekistan

Reimbaev R. S.

Ph.D., Assoc., Academy of the Ministry of
Emergency Situations of the Republic of Uzbekistan

B. T. Ibragimov

Doctor of Technical Sciences, Assoc., Academy of the Ministry of
Emergency Situations of the Republic of Uzbekistan

Akhmedov A. B.

Academy of the Ministry of
Emergency Situations of the Republic of Uzbekistan

Kudratov M. D.

5th year cadet, Academy of the Ministry of
Emergency Situations of the Republic of Uzbekistan

Annotation. The research work presents the results of studies on the production of intumescent fire-and-heat-protective paints and varnishes based on sodium liquid glass, thermovermiculite and wallastonite.

Key words: sodium liquid glass, thermovermiculite, wallastonite, swelling, paints and varnishes, wood and metal building structures and materials, flammability, fire resistance.

Аннотация. В исследовательской работе приведены результаты исследований по получению вспучивающихся огнетеплозащитных лакокрасочных материалов на основе натриевого жидкого стекла, термовермикулита, валластонита. Показано что полученные составы имеют эффективных огнетеплозащитных свойств.



Аннотация. Тадқиқот ишида маҳаллий хом ашёлардан, натрийли суюқ шиша, микрокристаллик целлюлоза, елимловчи хусусиятга эга целлюлоза суюқ шиша, термовермикулит ва валлостонит минераллари асосида олинган қавариқланувчи лок-бўёқ материалларининг самарадорликларини ўрганиш натижалари келтирилган. Аниқландики, ушбу янги таркибли лок-бўёқ материаллари ёғоч ва металл қурилиш конструкциялари ва материалларини олов ва иссиқдан самарали химоялаш хоссасига эга.

Ключевые слова: натриевое жидкое стекло, термовермикулит, валластонит, вспучиваемость, лакокрасочные материалы, древесные и металлические строительные конструкции и материалы, горючесть, огнестойкость.

Калит сўзлар: натрийли суюқ шиша, термовермикулит, валластонит, лок-бўёқ материаллари, қавариқланиш, ёнувчанлик, ёғоч, ва металл қурилиш конструкциялари ва материаллари, оловбардошлик.

Введение. В настоящее время все большее распространение получили силикатные огнезащитные материалы, так как технология их изготовления относительно проста, они эффективно предохраняют деревянные и металлические конструкции и материалы от воздействия огня. Кроме того, продуктом их термодеструкции является углекислый газ и водяной пар, т.е. токсичные вещества при их горении не образуются. Область применения различных составов огнезащитных смесей и покрытий определяется с учетом требуемого предела огнестойкости деревянной или металлической конструкции, ее типа, действующего вида нагрузки, температурно-влажностного режима эксплуатации, степени агрессивности окружающей среды и др. факторов.

В связи со сказанным выше, для решения задачи получения огнезащитного строительного-отделочного материала был проведен цикл работ по разработке сложной сухой композиции, которая для дальнейшего употребления должна разбавляться в нужном соотношении, например, водноэмульсионным составом. Сама сухая смесь готовится на основе тонкодисперсного вермикулита с включением нескольких дополнительных компонент – валластонита, натриевого (силикатного) стекла в качестве связующего и адгезийного материала и др. Очевидно, что минерал валластонит также обладает жаростойкими качествами. При этом основную огнезащитную функцию выполняет минерал вермикулит, представленный в композиции в трех видах: тонкоизмельченный концентрат



сырой породы, и две его модификации, одна из которых – вспученный вермикулит, а другая – вермикулитовые концентраты модифицированные, одна часть ВКМ-1, а вторая ВКМ-2.

Материалы и методы: Как уже отмечалось, вермикулитовый концентрат, активированный азотной кислотой был назван ВКМ-1, а активированный (ортофосфорной кислотой – ВКМ-2. Описываемые ниже сухие огнезащитные смеси в ряде случаев содержат именно такие огнестойкие компоненты.

Были подготовлены четыре типа таких огнезащитных смесей следующих составов:

Проба №1: вермикулит не вспученный – 50%, вермикулит вспученный – 10%, валластонит – 10%, сухой концентрат жидкого стекла – 30%.

Проба №2: вермикулит не вспученный – 15%, вермикулит вспученный – 15%, валластонит – 10%, сухой концентрат жидкого стекла – 60%.

Проба №3: модифицированный вермикулит ВКМ-1 – 10%, модифицированный вермикулит ВКМ-2 – 10%, вермикулит вспученный – 20%, валластонит – 30%, сухой концентрат жидкого стекла – 30%.

Проба №4: вермикулит не вспученный – 30%, вермикулит вспученный – 30%, валластонит – 10%, сухой концентрат жидкого стекла – 30%.

Условия проведения испытаний: температура воздуха 26°C, относительная влажность 25%, атмосферное давление 722 mmHg[6].

Испытания проводились в специально определенных теплофизических условиях, которые нашли отражения в работе, отражающая результаты проводимого нами научного исследования.

Проведенные испытания показали следующие результаты:

Проба № 1 (Рис. 1-образец 1): после 2-х минут нагрева при 750°C и последующего остывания в течение 60 минут образец имел обугленный внешний вид. Потеря массы составила 16,5%. Покрытие полностью измельчилось и отслоилось (в первую очередь, по причине большого содержания сырого вермикулита), показывая не удовлетворительные адгезийные качества. Такое сильное отслаивание привело к обугливанию поверхности образца и появлению мелких и глубоких трещин в его объеме. При такой потере массы и сильном обугливании с появлением трещин огнезащитная смесь, нанесенная на испытуемый образец, может быть отнесена лишь к III группе огнезащитной эффективности по требованиям ГОСТа 16363-98. Таким образом, огнезащитный состав, нанесенный на образец № 1, показал достаточно низкие огнестойкие качества.



Проба № 2 (Рис. 2. образец 2): после 2-х минут нагрева при 750°C и последующего остывания в течение 60 минут покрытие образца сильно деформировалось. Относительно высокое содержание силиката натрия (жидкого стекла) привело к тому, что покрытие стало пузыриться, пениться и отслаиваться, местами открывая поверхность образца. Очевидно, что при увеличении времени нагрева образца целостность покрытия нарушится еще более, что будет сопровождаться обугливанием поверхности образца. В данном испытании потеря массы составила 9,8%. Такая относительно высокая потеря массы переводит данное огнезащитное покрытие во II группу огнезащитной эффективности по требованиям ГОСТа 16363-98. Итоговый результат испытания данного огнезащитного состава – неудовлетворительный[1].

Проба № 3 (Рис.2.-образец 3): после 2-х минут нагрева при 750°C и последующего остывания в течении 60 минут покрытие образца практически не изменилось внешне. Целостность покрытия практически не нарушена. Слева показан образец с нанесенным покрытием до начала испытаний. Образцы Проб № 1, 2 и 4 до начала испытаний не приведены, поскольку все они похожи на образец, приведенный на рисунке 2 слева. Можно также отметить появление небольших трещин в покрытии. Хорошо проявляются адгезийные качества такого огнезащитного состава, поскольку совершенно отсутствуют признаки его отслоения. Это, в первую очередь, связано с более высоким содержанием жидкого стекла и валластонита как пластификатора состава. На удачный подбор состава указывает и то обстоятельство, что воздействие высокой температуры (750°C) почти не изменило внешний вид покрытия. Практическая неизменность внешнего вида указывает на то, что внутренняя (деревянная) часть образца подвергалась высокой температуре ограниченное время. В этом, в первую очередь, проявилась защитная роль эндотермических эффектов, порожденных активацией вермикулита кислотами. Это обстоятельство частично снизило рабочую температуру горения, что позволило нанесенному покрытию достаточно эффективно показать защитные качества. Потеря массы после 2 минут горения при 750°C составила 4,5 %. Это позволяет отнести данный огнезащитный состав к I группе огнезащитной эффективности по требованиям ГОСТа 16363-98. Иными словами, огневое испытание данного огнезащитного состава дало положительный результат[2].

Проба № 4 (Рис.1-Образец 4): после 2-х минут нагрева при 750°C и последующего остывания в течении 60 минут покрытие четвертого образца оказалось местами отслоенным, в первую очередь, по причине относительно низкого содержания



валластонита-пластификатора. Имеет место также отдельное нарушение целостности покрытия, проявляющееся в частичном отслоении материала покрытия, что приводит к обугливанию поверхности образца, сопровождающееся общей потерей массы 8,5%. Адгезионные качества покрытия также не очень высокие, поскольку, как уже указывалось, имеет место частичное отслоение самого покрытия. Все это позволяет с большой натяжкой отнести данное покрытие к I группе огнезащитной эффективности по требованиям ГОСТ 16363-98. Отметим также, что само значение потери массы 8,5% практически находится вблизи граничного значения 9%, определяющего верхнюю границу для интервала потери массы в I-й группе огнезащитной эффективности. Так что пробу № 4 (Рис. 1-образец 4) можно отнести к указанной выше I группе только по формальным признакам.

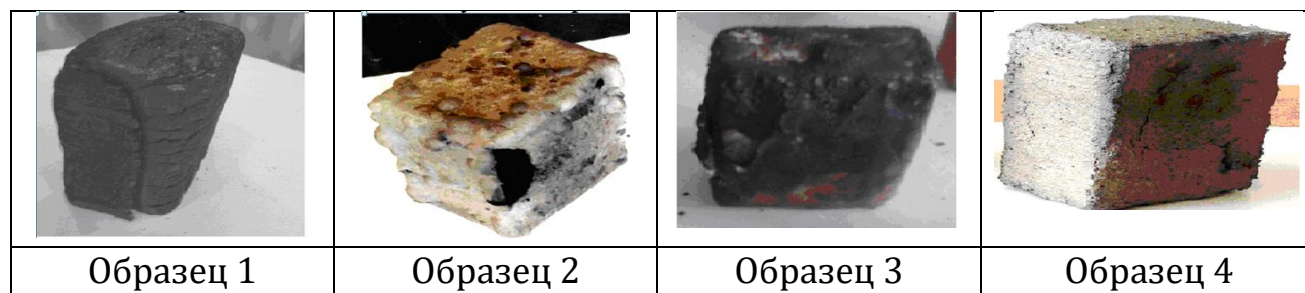


Рис. 1. Образец 1 (Проба № 1) после 120 с нагрева при 750°C, Образец 2 (Проба № 2) после 120 с нагрева при 750°C, Образец 3 (Проба № 3) после 120 с нагрева при 750°C, Образец 4 (Проба № 4) после 120 с нагрева при 750°C

В действительности же наблюдается частичное обугливание поверхности образца, и при более длительном (чем при испытании) огневом воздействии потеря массы составила бы недопустимо высокие значения [4].

Таким образом, проведенные испытания огнезащитных составов и исследование их огнестойких качеств позволили сделать следующие заключения:

1. Содержание сухого концентрата жидкого стекла в огнезащитном покрытии не должно превышать 35-40 масс.%. При превышении этих значений нанесенный на поверхность состав при воздействии огня начинает пузыриться (пениться) и отслаиваться, открывая защищаемую поверхность.

Иными словами, жидкое стекло усиливает адгезионные и пластические качества смеси лишь при концентрациях, не превышающих 30-35 масс.%.

2. Пластические и адгезионные качества покрытия возрастают с ростом содержания валластонита-порошка. При этом верхняя граница содержания



валластонита в смеси определяется необходимостью поддерживать относительно высокую концентрацию основных огнестойких компонент – вспученного и невспученного вермикулита, а также вермикулита, активированного кислотами.

3. Для надежной работы покрытия в качестве огнезащитного материала в его состав необходимо включать не менее 20 масс.% вермикулита, активированного кислотами. В этом случае при огневом воздействии часть внешнего тепла необходимо будет расходоваться на «подавление» эндотермических эффектов, которые начинаются при 80-100°C и продолжаются с большей или меньшей активностью до 800-900°C.

Отмеченным выводам полностью отвечает Проба №3 (Рис.2), содержащая по 20 масс. % модифицированных вермикулитов (ВКМ-1 и ВКМ-2) и вермикулита вспученного (тонкодисперсный термовермикулит), а также по 30 масс.% валластонита и концентрата жидкого стекла. Как уже отмечалось выше, именно такой состав защитного покрытия обеспечивает максимальную сохранность образца и минимальные изменения в самом покрытии при достаточно жестких режимах испытаний (температура теплового воздействия не менее 750°C) [3].



Рис. 2. Образец 3 (Проба № 3) до испытания (слева) и после нагрева в течение 120 с при 750°C (справа)

Огнезащитная эффективность новых покрытий по металлу. Для приготовления огнестойких составов вспучивание представляется одним из основных процессов, на формирование которого затрачивается определенная доля тепловой энергии, и наблюдается определенная задержка в продвижении фронта горения. Очевидно, что степень задержки во времени определяется удельной долей объема воздушной прослойки и количеством водяного пара, который нужно нагреть до высоких температур. А поскольку удельная теплоемкость воды достаточно высокая, требуется некоторое количество времени для перевода воды в пар, последующего его нагрева и удаления. Таким образом, огнезащитная функция вермикулита во всех огнестойких составах определяется его способностью



активно переводить находящуюся в межслоевых объемах воду в пар с раздвижением анионно-катионных слоев и значительным увеличением объема образца, с образованием воздушно-водяной прослойки в качестве огнезащитной преграды на пути распространения пламени. В соответствие с вышесказанным было разработано огнезащитное покрытие на основе вермикулита-порошка и проведен эксперимент по выявлению его эффективности при защите металлических конструкций. Согласно нормативным документам эффективность огнезащитных средств для стальных конструкций определяется в соответствии с НПБ 236-97 «Огнезащитные составы для стальных конструкций. Общие требования. Метод определения огнезащитной эффективности». Метод испытания на огнестойкость по НПБ 236-97 заключается в тепловом воздействии на опытный образец и определении огнезащитной эффективности покрытий [5]. В целях нахождения эффективных способов защиты от теплового воздействия на металлические конструкции нами проведены исследования для получения эффективных составов и огнезащитных вспучивающихся покрытий на их основе. Разработаны эффективные составы для получения покрытий на основе разработанного вермикулита-порошка и проведен эксперимент по выявлению его эффективности при защите металлических конструкций. Составные модули такого эксперимента, проведенного в условиях соответствующих положению НПБ 236-97, приведены на рисунке 3 Состав исследуемого огнезащитного состава следующий: 20 масс. % сырого активированного кислотами порошка вермикулита, 20 масс.% порошка вспученного вермикулита, 30 масс.% валластонитового порошка и 30 масс.% сухого концентрата натриевого стекла. Время, в течение которого нагревалась металлическая пластина и фиксировалась температура с противоположной ее стороны, составляло 150 минут. Температура металлической пластины определялась с помощью термопары хромель-алюмель. После двух часов нагревания пластины с покрытием визуально не было обнаружено каких-либо заметных нарушений покрытия.

Таблица1. Измерения температуры металлической пластины покрытой огнезащитным составом

№	Толщина покрытия на стальном пластине, см	Время достижения критической температуры для стали (500 °C), мин.
1	Без огнезащитного покрытия	30±5
2	С огнезащитным покрытием толщиной ≈ 0,10	40±5
3	С огнезащитным покрытием толщиной ≈ 0,15	55±5
4	С огнезащитным покрытием толщиной ≈ 0,25	105±5



Примечание: Нагревание проводилось в течение 2-х часов при 860-900°С

На следующем этапе исследований, изучено влияние вышеприведенных дисперсных фракций вермикулита и новых модифицированных вермикулитов на огнезащитную эффективность покрытий на основе стандартного натриевого жидкого стекла. Проведены результаты измерений температуры не обогреваемой стороны металлической пластинки покрытого составами на основе натриевого жидкого стекла и вышеприведенных вермикулитов. На рис. 3. приведены результаты измерений наиболее оптимальных составов при следующих соотношениях компонентов (масс. %): натриево жидкое стекло/вермикулит 80ч90 и 10ч20 соответственно.

Толщина огнезащитного покрытия составляло от 0,10 см до 0,25 см. При максимальной толщине покрытия ($\approx 0,25$ см) можно было понизить температуру пластины на 135°С (относительно пластины без покрытия). Размер зерен всех порошков составляет 40-160 мкм. Таким образом, рассматриваемый состав, содержащий 20% порошка активированного кислотами вермикулита, 20% порошка вспученного вермикулита, 30% валластонитового порошка и 30% сухого натриевого стекла, позволяет заметно снизить температуру горения, имея низкие теплопроводящие свойства уже при относительно небольших толщинах защитного слоя (порядка 0,20-0,25 см). Это обстоятельство в ряде случаев может оказаться решающим фактором в задаче выбора типа огнезащитного покрытия для деревянных и металлических конструкций и материалов[1].

Полученные результаты показывают преимущества покрытий с содержанием новых модифицированных вермикулитов (образцы 4 и 5) с низкими значениями теплопроводности, применяемых на металлических материалах.

Таким образом, результаты проведенных измерений по оценке огнезащитной эффективности в соответствии с условиями и требованиями нормативных документов по пожарной безопасности, показывают эффективность разработанных огнезащитных вспучивающихся покрытий.

Испытание огнезащитной эффективности новых покрытий для древесины по ГОСТ 16363-98: Сущность метода заключалась в определении потери массы образца древесины, обработанной испытываемым покрытием при огневом воздействии в условиях, благоприятствующих аккумуляции тепла.

Результаты и обсуждения: Испытания проводились на установке «Керамическая труба», ГОСТ 16363-98 «Средства огнезащитные для древесины», имеющейся в лаборатории Академия МЧС Республики Узбекистан. Установка «Керамическая



труба», состоит из керамического короба размером 120x120x300 мм, установленного на металлической подставке, снабженной створками для подачи воздуха, и газовой горелки, располагающейся внутри, в центре короба. Над коробом были установлены: держатель, фиксирующий положение испытываемого образца над горелкой и зонт, в верхней суженной части которого располагался термоэлектрический преобразователь. Процедура испытаний заключалась в воздействии пламенем газовой горелки на образец в течение 2 минут с последующим остыванием его в керамическом коробе до комнатной температуры. Расход газа устанавливался так, чтобы температура, регистрируемая термопарой в течение 5 минут до испытания была равна $(200 \pm 5)^\circ\text{C}$. В процессе испытания расход газа не менялся.

Условия проведения и характеристика измерительных приборов: «Керамическая труба» по ГОСТ 6363-98. Рабочая температура на выходе реакционной камеры до введения испытываемого образца $195-205^\circ\text{C}$. Измерение температуры проводилось термопарой ХА, измеритель температуры ТМ 5133. Проведены испытания образцов разработанных составов, использованных в качестве покрытия, на горючесть древесины в лабораторных условиях на установке «Керамическая труба» (ГОСТ 16363-98 «Средства огнезащитные для древесины») и получены сравнительные данные. Результаты проведенных испытаний приведены в таблицах 1. и 2.

Соотношения компонентов изученных составов (масс. %):

Таблица 2 Результаты измерений по определению огнезащитной эффективности покрытий на основе натриевого жидкого стекла

№	Масса образца, <i>m</i> , гр.		Температура, $^\circ\text{C}$		Потеря массы, <i>Dm</i>		При-меча-ние
	До испытания	После испытания	Начальная, <i>Tн</i>	Конечная, <i>Tк</i>	гр	%	
1	142,4	125,9	196	356	16,5	11,5	Не горит
2	144,2	134,4	202	334	9,8	6,8	Не горит
3	140,4	135,9	201	316	4,5	3,2	Не горит
4	142,6	134,1	201	326	8,5	5,9	Не горит

Примечания: 1) время воздействия огня две минуты; 2) в таблице приведены усредненные величины по потере массы по результатам серий испытаний на образцах (10 образцов в каждой серии) согласно ГОСТу 16363 – 98 «Средства огнезащитные для древесины».



Заключения и предложения: соотношения компонентов изученных составов (масс.%):

1. – ВК 10%, вермикулит вспученный 50%, валластонит 10%, концентрат жидкого стекла 30%.
2. – ВК 15%, вермикулит вспученный 15%, валластонит 10%, концентрат жидкого стекла 60%.
3. – модифицированный вермикулит-1 - 20%, модифицированный вермикулит-2 - 10%, вермикулит вспученный 20%, валластонит 10%, концентрат жидкого стекла 40%.
4. - модифицированный вермикулит-1 - 15%, модифицированный вермикулит-2 - 10%, вермикулит вспученный 25%, валластонит 10%, сухой концентрат жидкого стекла 40%.

Результаты измерений приведенных в таблице 2 показывают, что согласно ГОСТу 16363-98 «Средства огнезащитные для древесины» по потере массы состав №1 относится к II группе огнезащитной эффективности, а составы №2, №3 и №4 относятся к I группе огнезащитной эффективности.

Таким образом, вышеприведенные результаты показывают огнезащитную эффективность полученных составов. Особенно необходимо отметить композиции №3 и №4 (таблица 2.), содержащих в составах новые модифицированные вермикулиты, которые имеют самые низкие потери массы и тем самым показывают высокие значения огнезащитной эффективности для древесных материалов.

В заключении можно сделать следующие общие выводы:

Разработанные огнезащитные составы на основе новых модифицированных вермикулитов показали хорошие физико-химические и огнезащитные качества. Испытания огнезащитных свойств покрытий на металлических поверхностях показало, что увеличивается время достижения для них критической температуры с 15 до 45 минут. Для древесных материалов испытания согласно ГОСТ 16363-98 показали, что ранее горючие образцы, переводятся после обработки в трудногорючие.

Использованная литература

1. Грим Р.Э. Минералогия и практическое использование глин / Р.Э. Грим. -М.: Мир, 1967.-511с.
2. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов / Киев.: Наукова думка, 1966.- 132 с.



3. Пущаровский Д. Ю. Структурная минералогия силикатов // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. - № 3. - С. 83-91.
4. Курбанбаев Ш.Э., Муллаянов Ш.Р., Уразбаев Н.К. Глина как сырье для получения пожаробезопасных материалов // Пожарная безопасность. – Ташкент, 2014. –№9. – С. 11-13.
5. Горбачев Б.Ф., Чуприна Н.С. Минеральное сырье. Каолин: Справочник. -М.: «Геоинформмарк». 1998, - 40 с.
6. Азаров К.П., Михалкович С.И. Газовыделение и вспучивание глин //«Труды Новочеркасского политехнического институт. М.:1999. –с127.