

ОБ ИЗМЕРЕНИИ МАССОВОЙ ДОЛИ ВЛАГИ В ОГNETУШАЩИХ ПОРОШКАХ^{*)}

*В.А. Левицкий (НИОХИМ), А.Г. Ивков (ХГНИИМетрологии),
Т.М. Краснова, С.М. Агаларова (ЗАО «ЭКОХИММАШ»)*

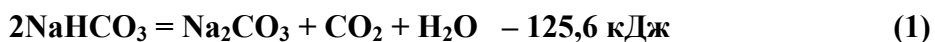
Массовая доля влаги является важным показателем качества огнетушащих порошков, от которого зависят такие их свойства, как слеживаемость, текучесть, влагопоглощение и, в конечном счете, огнетушащая способность. В силу этого, данный показатель обязательно присутствует в нормативно-технической документации на все виды огнетушащих порошков. Действующие “Нормы пожарной безопасности” [1] регламентируют массовую долю влаги не более 0,35 % и предусматривают проведение определения содержания влаги в порошке путем его нагревания.

Для оценки точности такого определения влаги, содержащейся в огнетушащих порошках, мы провели теоретические и экспериментальные исследования, имевшие целью выявление факторов, влияющих на погрешность получаемого результата измерений, анализ их влияния в указанной методике и учет при ориентировочной оценке предполагаемой погрешности этой методики.

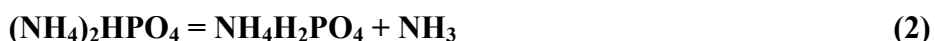
Суть рассматриваемого процесса измерения массовой доли влаги [1] состоит в высушивании пробы порошка при температуре $(55 \pm 5)^\circ\text{C}$. Высушивание производится в предположении, что при таком измерении достигается постоянство массы (согласно указаниям методики – примерно за 4 часа сушки) и при этом из порошка удаляется только сорбированная вода.

В то же время известно, что выпускаемые в настоящее время в СНГ огнетушащие порошки в качестве основных компонентов содержат бикарбонат натрия или фосфат аммония или хлорид натрия. Если в отношении хлорида натрия нет каких-либо сомнений в его устойчивости при указанной температуре, то по крайней мере для бикарбоната натрия такое утверждение вызывает возражение.

Согласно данным [2, 3] бикарбонат натрия начинает разлагаться уже при температуре $36-50^\circ\text{C}$, по реакции [4]:



Аммофос, используемый в настоящее время в качестве основного компонента универсальных (многоцелевых) огнетушащих порошков, представляет собой смесь моноаммонийфосфата $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$ и диаммонийфосфата $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, последний также легко разлагается с выделением аммиака при повышенных температурах по реакции [6]:



Наличие и существенное влияние этих реакций подтверждается данными о давлении паров $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ над разлагающимся бикарбонатом натрия [5] и паров (NH_3) над диаммонийфосфатом [6] соответственно (см. табл 1).

Изложенное показывает, что из-за непрерывного уноса паров $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ и (NH_3) в данной методике не может быть обеспечено постоянство массы при высушивании порошков, содержащих бикарбонат натрия и фосфаты аммония.

Для проверки такого предположения нами были проведены экспериментальные исследования фактических изменений массы проб огнетушащих порошков, содержащих бикарбонат натрия и фосфаты аммония, наблюдаемых в процессе высушивания их при $(55 \pm 5)^\circ\text{C}$ и оценка возможности достижения в этих условиях постоянства массы.

Для этих исследований в лабораторных условиях были наработаны два образца огнетушащих порошков известного состава на основе бикарбоната натрия и фосфатов аммония. Эти образцы (массой около 200 г) приготавливали путем совместного измельчения

^{*)} © В.А. Левицкий, А.Г. Ивков, Т.М. Краснова, С.М. Агаларова, 2003

компонентов огнетушащих порошков в лабораторной шаровой мельнице до гранулометрического состава, соответствующего требованиям технических условий на эти порошки.

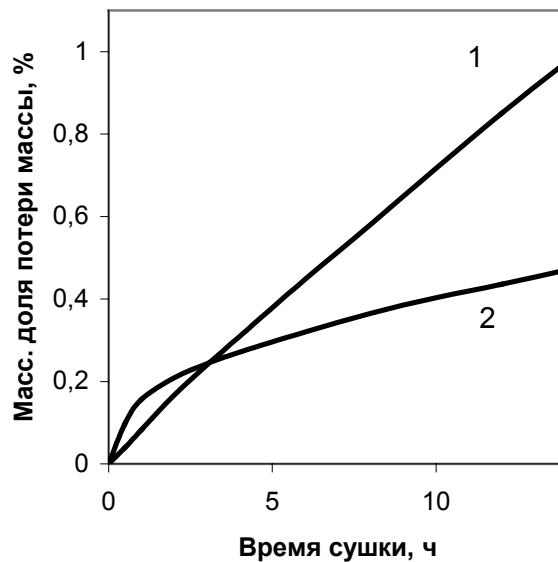
Таблица 1

Равновесие диссоциации NaHCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Температура, °С	Давление паров ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) над бикарбонатом натрия, мм рт. ст.	Давление паров (NH_3) над диаммонийфосфатом, мм рт. ст.
30	6,2	0
50	30,0	0,2
70	120,4	1,1
90	414,3	5,7
100	731,1	9,1

Результаты последующего определения массовой доли влаги по методике нагрева образца при температуре 55 °С представлены на рисунке 1.

Рис. 1. Изменение массы огнетушащих порошков при нагреве



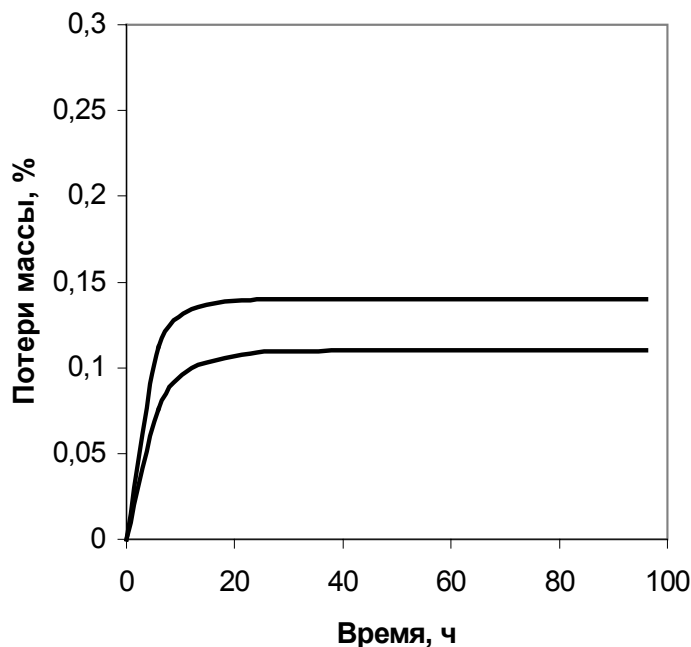
- 1 - образец на основе бикарбоната натрия;
2 - образец на основе фосфатов аммония.

Таким образом, как следует из таблицы 1 и показанных на рис.1 кривых, выдерживание при температуре 55 °С огнетушащих порошков, содержащих бикарбонат натрия и фосфаты аммония, не позволяет высушить эти продукты до состояния постоянной массы. На самом деле в ходе нагрева при этой температуре происходит непрерывное разложение указанных выше термонеустойчивых компонентов данных порошков.

Для сравнения мы провели исследование изменений массы этих же образцов огнетушащих порошков при обезвоживании их без применения нагревания — путем сушки в

эксикаторе над концентрированной серной кислотой, его результаты представлены на рис. 2.

Рис. 2. Потери массы при сушке над серной кислотой



1 - образец на основе бикарбоната натрия;
2 - образец на основе фосфатов аммония.

Как следует из рис.2, в отличие от рассмотренной выше термической сушки, при высушивании над концентрированной серной кислотой разложения огнетушащих порошков не происходит, а, напротив, достигается постоянство массы – после 30 часов обезвоживания кривая в обоих образцах переходит в соответствующую горизонтальную прямую.

С целью изучения фактического механизма изменения потери массы при термическом высушивании терморазлагающихся порошков нами мы провели также термогравиметрические исследования непосредственно самого образца бикарбоната натрия (как продукта, входящего в состав порошка). Для этого предварительно высушенный в эксикаторе над концентрированной серной кислотой до постоянной массы (в течение 96 часов) образец бикарбоната натрия мы подвергли затем термогравиметрическому исследованию путем нагрева в диапазоне 20-120 °С. Исследования проводили на дериватографе типа Q-1000 производства фирмы MOM (Венгрия). Навеска порошка – 750 мг, ТГ – 20 мг; ДТА – 250 мкВ; ДТГ – 1 В; $V_{\text{нагр.}} = 0,6$ °/мин; $V_{\text{ленты}} = 2$ мм/мин.

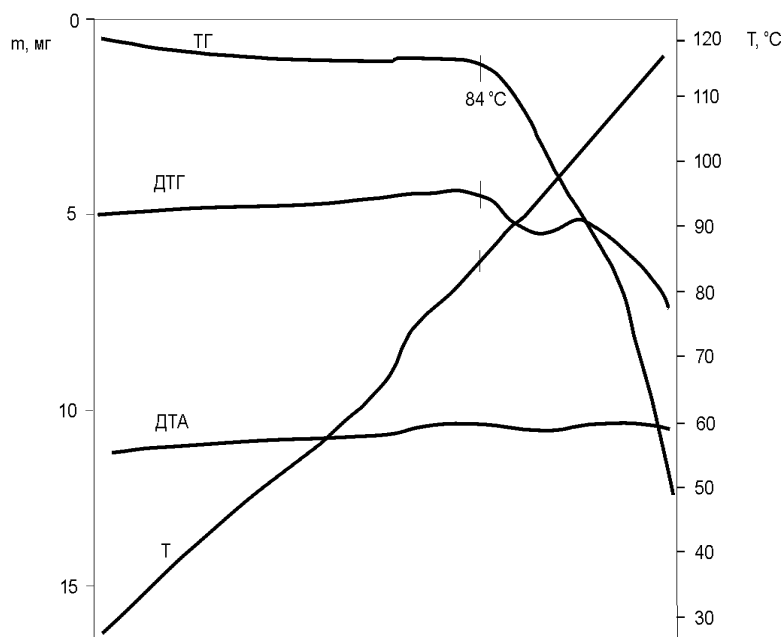
Полученная на дериватограмме зависимость изменения массы образца от температуры нагрева показана на рис. 3.

Кривая ТГ на рисунке 3 подтверждает, что при нагреве бикарбонат натрия медленно, но постоянно разлагается, а начиная с температуры 84 °С скорость разложения бикарбоната натрия резко возрастает, что полностью подтверждает изложенное выше.

Заключение

В ходе проведенных в настоящей работе исследований показано, что входящий в состав огнетушащих порошков бикарбонат натрия является термонестабильным веществом – он неустойчив уже при невысоких температурах, диаммонийфосфату также свойственна потеря массы при нагревании.

Рис. 3. Термогравиметрические кривые бикарбоната натрия



Наблюдаемое при сушке таких порошков (содержащих термонестабильные компоненты) изменение массы является суммой двух процессов, неразделимо накладывающихся друг на друга, — удаление влаги из порошка и происходящее одновременно с ним разложение его термически нестойких компонентов.

Следовательно, для определения влажности огнетушащих порошков, содержащих термонестабильные компоненты типа бикарбоната натрия или диаммонийфосфата, не может применяться методика, предусматривающая нагрев для удаления влаги из них, ибо использование операции нагревания приводит к существенному искажению получаемых результатов за счет неизбежного разложения таких компонентов.

В связи с этим в нормативно-технической документации на огнетушащие порошки необходимо использовать методики определения влаги, исключающие тепловое воздействие на порошок.

По нашему мнению, такой могла бы быть методика, предусматривающая удаление влаги путем высушивания над серной кислотой [7]. В связи с тем, что эта методика длительна и в силу этого, не всегда приемлема в производственных условиях, необходимо предусмотреть дополнительно также использование экспресс-методики выполнения измерений, которая была бы утверждена в установленном порядке и обеспечивала установленные нормативной документацией характеристики погрешности измерений (это могла бы быть методика определения массовой доли влаги с использованием влагомера, например, фирмы «Сарториус»).

При этом, в случае расхождений в оценке показателей качества и возникновении претензий к качеству продукта у потребителя результата измерений (арбитражный анализ) следует проводить только по первой методике.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Нормы пожарной безопасности. Порошки огнетушащие общего назначения. Общие технические требования. Методы испытаний. НПБ 170-98. – М.: ВНИИПО МВД России, 1998.

2. Перельман В.И. Краткий справочник химика. – М.: Госхимиздат, 1954, с. 75.

3. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник, изд. 2 – Л: Химия, 1978, с. 85.
4. Шокин И.Н., Крашенинников С.А. Технология соды. – М.: Химия, 1975, 288 с.
5. Гольдштейн Я.Р. Производство кальцинированной соды. – Госхимтехиздат, 1934, с. 383.
6. Дохолова А.И. и др. Производство и применение фосфатов аммония. - М.: Химия, 1986. - 256 с.
7. ТУ У 6-00209740.017-2000. Порошок огнетушащий ПСБ-3.

Опубликовано: Химия и технология производств основной химической промышленности. Труды. Т.73 / НИОХИМ. – Харьков, 2003. – С. 213-216