

Optimizacija mlevenja aktivne komponente i hidrofobizacija dobijenog sredstva za gašenje požara

Slavica R. Mihajlović¹, Nataša G. Đorđević¹, Marina N. Jovanović², Milica M. Vlahović³, Ljubinko D. Savić⁴, Aleksandra S. Patarić¹ i Marina S. Blagojev⁵

¹Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše d'Eperea 86, Beograd, Srbija

²Univerzitet u Zenici, Metalurško-tehnološki fakultet, Travnička cesta 1, Zenica, Bosna i Hercegovina

³Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Njegoševa 12, Beograd, Srbija

⁴Univerzitet u Prištini sa sedištem u Kosovskoj Mitrovici, Fakultet tehničkih nauka, Kneza Miloša 7, Kosovska Mitrovica, Srbija

⁵Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Đušina 7, Beograd, Srbija

Izvod

U radu je prikazan postupak mlevenja monoamonijum fosfata (MAP) kao aktivne komponente u praškastom sredstvu za gašenje požara (SGP). Cilj je bio da se utvrdi vreme mlevenja MAP koje je potrebno za dobijanje optimalne granulacije za potpuno gašenje požara i eliminisanje plamena. MAP je mleven u laboratorijskom keramičkom mlinu sa kuglama i vibro mlinu sa prstenastim radnim elementima. Proces je kontrolisan prosejavanjem na situ 100 µm. Utvrđeno je da se mlevanjem granula MAP veličine ≈3000 µm u laboratorijskom mlinu sa kuglama optimalna krupnoća od 64 % frakcije čestica veličine <100 µm dobija nakon 33 min mlevenja. Za postizanje iste finoće proizvoda u dvostepenom mlevanju vreme je skraćeno na 26 min (10 min u vibro mlinu i 16 min u mlinu sa kuglama). Stabilnost i hidrofobnost SGP je postignuta oblaganjem magnezijum stearatom (MgSt) pri udelu od 2 % u mlinu sa kuglama u trajanju od 15 min. Efikasnost gašenja je testirana na poligonu u realnim uslovima. Na tačno određenom mestu za testiranje, u kontrolisanim uslovima, izazvan je požar paljenjem čvrstih materijala i zapaljivih tečnosti. U oba slučaja je došlo do trenutne eliminacije plamena. Na taj način je potvrđena efikasnost formiranog SGP i mogućnost njegove upotrebe u praksi.

Ključne reči: monoamonijum fosfat; granulometrijski sastav; magnezijum stearat; oblaganje.

Available on-line at the Journal web address: <http://www.ache.org.rs/HI/>

STRUČNI RAD

UDK: 661.635.13:621.742.53:629.
4.047.4

Hem. Ind. 75 (2) 65-75 (2021)

1. UVOD

Sve veće opasnosti i rizici od izbijanja požara su uticali na razvoj i formiranje novih sredstava za gašenje požara (SGP) na bazi različitih hemijskih jedinjenja. SGP je materija koja dovođenjem u neposredni kontakt ili u prostor gde se odvija gorenje, svojim delovanjem trajno prekida započeti proces gorenja. Gorenje je fizičko-hemijski proces sjedinjavanja gorive materije sa kiseonikom uz oslobađanje znatne količine toplote i dima. Sredstva kao što su voda, pena i CO₂ gas nije moguće koristiti za sve vrste požara. Uvođenjem SGP u formi praha eliminisani su skoro svi nedostaci ranije korišćenih sredstava, a što je najvažnije postignuta je velika moć gašenja koja se ogleda u trenutnoj eliminaciji plamena [1-3]. Praktična primena praškastih materijala za gašenje požara počela je pojavom prvih ručnih aparata za gašenje požara prahom. Takođe, razvoj i usavršavanje vatrogasnih vozila i njihova tehnička opremljenost su doprineli sve većoj upotrebi sredstava za gašenje požara u formi praha. U poslednje vreme uvode se i stabilna postrojenja za gašenje požara velikih kapaciteta i to sa automatskim aktiviranjem. Veliku upotrebu praškastih materijala za gašenje požara omogućile su njihove dobre osobine kao što je postojanost i dugotrajnost, kao i to što nisu otrovni, ne provode električnu struju, ne izazivaju oštećenja na materijalima i objektima sa kojima dođu u dodir i dobro ističu iz tela aparata za gašenje i u uslovima kada dugo stoje u njemu, jer nisu podložni očvršćavanju i aglomeraciji pod uslovom da su tehnološki dobro obrađeni kako bi dobili trajna hidrofobna svojstva [4,5]. Sredstva za gašenje požara odlikuju se kombinovanim dejstvom na proces gorenja što znači da istovremeno mogu biti prisutna dva procesa koja dovode do eliminacije plamena kao što je slučaj kod gašenja penom.

Corresponding author: Slavica R. Mihajlović, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše d'Eperea 86, Beograd, Srbija

E-mail: s.mihajlovic@itnms.ac.rs

Paper received: 14. januar 2021

Paper accepted: 29 March 2021

<https://doi.org/10.2298/HEMIND210114012M>



Dejstvo gašenja penom je delimično zagušujuće, pri čemu se pokriva i izoluje zapaljiva površina, a delimično i rashladno. Međutim, za svako sredstvo za gašenje požara karakteristično je jedno dominirajuće dejstvo. Tako na primer, osnovni efekat gašenja vodom je hlađenje žarišta i plamena, penom je izolacija, a prahom i halonima - inhibiranje [6-8].

Trenutna eliminacija plamena praškastim SGP vezana je za fenomen antikatalitičkog efekta, kao posledice sposobnosti materije za gašenje požara da prekida proces gorenja tako što sprečava oksidaciju. U postupku gašenja, na površini čestica praha gase se reakcioni lanci plamena što ima za posledicu trenutno dejstvo i trenutnu eliminaciju plamena [4]. Kod antikatalitičkog efekta treba razlikovati efekat inhibicije od efekta intoksikacije. Inhibicija može biti homogena (sve komponente sistema su u istom agregatnom stanju) i heterogena (komponente sistema se nalaze u više agregatnih stanja). Homogeni efekat inhibicije nastaje kada vatrogasno sredstvo odnosno produkti termičkog raspadanja kod homogenih reakcija isparavanja deluju kao negativni katalizator na proces gorenja. Heterogena inhibicija pri ugušenju plamena nastaje delovanjem čestica sredstva za gašenje i efekat heterogene inhibicije povećava delovanje sredstva za gašenje posebno pri gašenju vodenom maglom, prahom i CO₂ u obliku aerosola. Efekat intoksikacije sastoji se u "zaražavanju" kontakata. Ukoliko se taj kontakt ostvari sa česticom sredstva za gašenje, gorenje će se na tom "lancu" prekinuti. Imajući u vidu postojanje velikog broja čestica sredstva za gašenje na kojima će se desiti isti proces, logično je da kao rezultat kidanja velikog broja „lanaca“ dođe do prekida gorenja. Gašenje požara efektom homogene i heterogene inhibicije povezan je sa hemijskom kinetikom odnosno sa faktorima koji utiču na brzinu odvijanja hemijske reakcije sagorevanja i uspostavljanja hemijske ravnoteže [9].

Efikasnost gašenja požara prahom zavisi od granulometrijskog sastava SGP i ostvarenog turbulentnog kretanja čestica praha. Čestice koje ulaze u sastav SGP ne smeju da budu previše krupne, jer bi prilikom izbacivanja smese iz aparata za gašenje zbog svoje težine pale na tlo jako brzo, pre dolaska do žarišta i ne bi ugasile požar. Suviše sitne čestice bi zbog male mase lebdele u vazduhu praveći oblak, pa takođe ne bi ugasile požar. Utvrđivanjem optimalnog granulometrijskog sastava za korišćeno SGP moguće je povećati njegovu efikasnost pri gašenju požara. Tako na primer, kada se prečnik čestice SGP smanji sa 400 µm na 40 µm sposobnost gašenja požara se povećava četiri puta. Dalje smanjenje veličine čestica ne dovodi do povećanja sposobnosti gašenja [4]. Rezultati istraživanja vezanih za utvrđivanje najoptimalnijeg granulometrijskog sastava praškastih SGP su pokazali da su to krupnoće između 10 i 75 µm, s tim da je većinski udeo čestica do 40 µm [10]. Pri tzv. bacanju smese na požar, najveći uticaj ima turbulentno kretanje praha koje zavisi od granulometrijskog sastava. "Uzburkani" prah i stvoreni slojevi na jednom požarnom objektu prouzrokuju brzo izjednačavanje temperature i brzo odvođenje velike količine toplote na hladniju okolinu periferije požara [4].

Da bi se SGP uz pomoć pogonskog gasa uspešno izbacio iz aparata za gašenje požara neophodna je njegova „tečljivost“, odnosno forma neaglomerisanog praha. Pojava očvršćavanja SGP nastaje kao posledica upijanja vlage iz atmosfere zbog hidrofilnih osobina pre svega monoamonijum fosfata i kalcijum karbonata koji ulaze u sastav mešavine [11,12]. Smanjenje hidrofilnih svojstava čestica i njihovo potpuno prevođenje u stanje hidrofobnosti postiže se dodavanjem različitih aditiva. Naime, sa ciljem da se dobije hidrofobna površina SGP dodaju se različite površinski aktivne materije koje modifikuju površinu čestica praha. Najčešće se kao površinski aktivne materije koriste monokarboksilne kiseline sa alifatičnim ugljovodoničnim lancem, tzv. masne kiseline, kao i njihove soli [13,14]. Postignuta hidrofobna svojstva SGP su trajna, bez obzira da li je SGP u aparatu ili se nalazi u skladištenom prostoru pre punjenja aparata. Modifikovanje površine čestica SGP utiče i na smanjenje njihovih abrazivnih svojstava (posebno kod čestica kalcijum karbonata i kvarcnog peska) [15,16]. Takođe, poboljšavaju se reološka svojstva mešavine što je posebno važno kod faze izbacivanja SGP iz aparata za gašenje požara. Na efikasnost postupka modifikovanja veliki uticaj ima i postupak mlevenja. Naime, mlevenjem se ne vrši samo usitnjavanje komponenti već i povećanje slobodne površine sistema. Dodavanjem površinski aktivne supstance stvara se mogućnost njenog vezivanja za slobodne centre nastale mlevenjem sistema čime se postiže njegova stabilnost i hidrofobnost [17-19]. Treba naglasiti da sve sirovine pružaju određeni otpor mlevenju, odnosno imaju svoju meljivost. Otpor sirovine prema mlevenju zavisi od čvrstoće, tvrdoće, teksturnih i strukturnih karakteristika sirovine, tipa kristalne rešetke mineralne komponente i drugih fizičko-mehaničkih osobina [20]. Čvrstoća sirovine po pravilu ima glavni uticaj na meljivost, ali direktna proporcionalnost ova dva parametra nije ustanovljena [20].

U ovom radu autori su koristili magnezijum stearat (MgSt) za stabilizaciju i oblaganje komponenti koje ulaze u sastav SGP čime je hidrofилna površina čestica pretvorena u hidrofobnu. Na taj način je rešen problem upijanja vlage. Aktivna

komponenta koja ulazi u sastav ispitivanog SGP je monoamonijum fosfat (MAP), dok su ostale komponente punioci. Pored MAP mešavinu čini amonijum sulfat (AS), kalcijum karbonat (KK) i kvarcni pesak (KP). Procentualni udeo svake komponente zavisi od konkretne primene. Višenamenski prah (za požare A, B, i C klase) mora da sadrži min 40 % MAP. Rezultati prikazani u ovom radu odnose se na SGP koji ima maseni odnos komponenti MAP : AS : KK : KP : MgSt = 55 : 20 : 18 : 5 : 2. Cilj ovog rada je bio da se odredi optimalno vreme mlevenja MAP, kao aktivne komponente u SGP, i da se hidrofobizuje kompletna mešavina. Hidrofobizacijom SGP postiže se njegova stabilnost i eliminiše svaka mogućnost upijanja vlage i pojave aglomeracije kako u samom aparatu tako i stajanjem SGP van aparata u skladištenom prostoru.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2. 1. Materijali

Komponente korišćene za dobijanje SGP su: monoamonijum fosfat (MAP), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, kao aktivna komponenta, amonijum sulfat (AS), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i kalcijum karbonat (KK), CaCO_3 , su iz fabrike „Elixir Zorka–Mineralna đubriva“ d.o.o. Šabac, Srbija. Kvarcni pesak (KP) je iz kompanije „Jugo Kaolin“, ogranak „Kopovi“-Ub, Srbija. Magnezijum stearat (MgSt), $\text{Mg}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$, je proizveden u fabrici „Centrohem“ d.o.o.-Stara Pazova, Srbija. Osnovne karakteristike magnezijum stearata dobijene od proizvođača su date u tabeli 1 [22].

Tabela 1. Osnovne hemijske i fizičke karakteristike MgSt
Table 1. The basic chemical and physical properties of MgSt

Naziv proizvoda	Magnezijum stearate
Hemijska formula	$\text{Mg}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$
Relativna molekulska masa, g	591,25
Kvalitet	Extra pure
Sadržaj Mg, %	4,46
Sadržaj hlorida, %	< 0,1
Sadržaj Pb, %	< 0,0001
Sadržaj Cd, %	< 0,0001
Gubitak žarenja, %	2,2
Osobine	Beo prah, slabog mirisa na stearin, nerastvoran u H_2O , koncentrovanom etanolu i etru

Polazni uzorci MAP i AS su krupnoće $\approx 3000 \mu\text{m}$, a kvarcnog peska i kalcijum karbonata oko $1000 \mu\text{m}$.

U istraživanjima prikazanim u radu korišćen je i komercijalni prah za gašenje požara uvezen iz Italije (SGPI) koji upotrebljava firma „Vatrosprem“, Srbija.

2. 2 Metode

Hemijska analiza je urađena na atomskom adsorpcionom spektrofotometru (AAS) Analyst 300 (proizvođač „Perkin Elmer“- SAD) i spektrofotometru Spekol 1300 (proizvođač „JENA“, Nemačka).

Postupak mlevenja. MAP je mleven u trajanju od 5, 12, 19, 26, 33, 40, 47, 60, 75, 90 i 100 min u laboratorijskom keramičkom mlinu sa kuglama. Masa uzorka je bila 3 kg. Kontrolno prosejavanje je bilo na situ otvora $100 \mu\text{m}$. Takođe, za mlevenje MAP korišćen je i vibro mlin sa prstenastim radnim elementima, model „MN 954/3“, proizvođača „KHD Humboldt Wedag“-Nemačka. Mlevenje mase praha 200 g u vibro mlinu je bilo u trajanju od 10 min, a posle toga prah je mleven u laboratorijskom keramičkom mlinu sa kuglama u trajanju od 5, 12, 19, 26, 33, 40, 50 i 60 min. Kontrolno prosejavanje je rađeno na situ od $100 \mu\text{m}$. MAP i AS su prosejavani na situ veličine otvora $200 \mu\text{m}$, a kvarcni pesak i krečnjak na situ $100 \mu\text{m}$ što znači da se u sastavu SGP nalaze frakcije čestica veličine -200 i $-100 \mu\text{m}$. MgSt je korišćen u obliku kako je isporučen iz fabrike. Sito veličine $100 \mu\text{m}$ korišćeno je za kontrolno prosejavanje MAP u opitima mlevenja.

Određivanje vlage MAP

Sadržaj vlage (W) je određen prema formuli:

$$W = \frac{m_w - m_s}{m_w} 100 \quad (1)$$

gde je m_w - masa vlažnog uzorka, a m_s - masa suvog uzorka.



Postupak oblaganja SGP

Kao sredstvo za oblaganje SGP korišćen je magnezijum stearat koji je u mešavini zastupljen sa masenim udelom od 2 %. Oblaganje je vršeno u laboratorijskom keramičkom mlinu sa kuglama u trajanju od 15 min. Pre početka oblaganja, tačno odmerene mase pojedinačnih komponenti, su odvojeno sušene 30 min na 105 °C.

Provera obloženosti SGP

Provera je vršena je prema standardnoj metodi [21]. Petrijeva šolja prečnika 70 mm se napuni prahom SGP i izravna tako što se višak praha ukloni lenjirom. Zatim se na tri mesta iskapa oko 0,3 cm³ destilovane vode. Petrijeva šolja se stavi u eksikator iznad zasićenog rastvora NaCl na 20 °C (75 % relativna vlažnost). Posle 60 min Petrijeva šolja se izvadi iz eksikatora, pa se postepeno naginje. Ako se kapi vode otkotrljaju znači da je SGP hidrofoban i da ne upija vlagu.

Određivanje granulometrijskog sastava SGP

Odmereno je približno 20 g SGP i prosejavano na uređaju za trešenje u trajanju od 10 min. Sita su bila otvora 200, 100, 63 i 36 µm. Merena je količina praha koja ostaje na svakom pojedinačnom situ (odsev) i računskim putem je dobijen kumulativni (zbirni) procenat mase odseva i proseva.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3. 1. Hemijska analiza

Hemijska analiza svih komponenti koje ulaze u sastav SGP: monoamonijum fosfata (MAP), amonijum fosfata (AS), kvarcnog peska (KP) i kalcijum karbonata (KK) prikazana je u tabeli 2.

Tabela 2. Hemijska analiza polaznih komponenti

Table 1. Chemical analysis of starting components

Komponenta	Sadržaj, %			
	MAP	AS	KP	KK
Al ₂ O ₃	-	-	1,22	0,048
Fe ₂ O ₃	-	-	0,48	0,05
MgO	-	-	0,013	1,3
K ₂ O	-	-	0,91	0,042
Na ₂ O	-	-	0,039	0,02
TiO ₂	-	-	0,034	<0,02
Gubitak žarenja	-	-	0,25	43,14
CaO	-	-	0,293	53,86
SiO ₂	-	-	95,38	
S	-	24,08	-	
K	0,15	-	-	
Na	0,054	-	-	
SO ₄ ²⁻	9,86	-	-	
Cl ⁻	0,17	-	-	
P rastvoren u vodi	21,56	-	-	
P ukupan	27,94	-	-	
P rastvoren u NAC*	23,1	-	-	

*NAC-neutralni amonijum-citrat

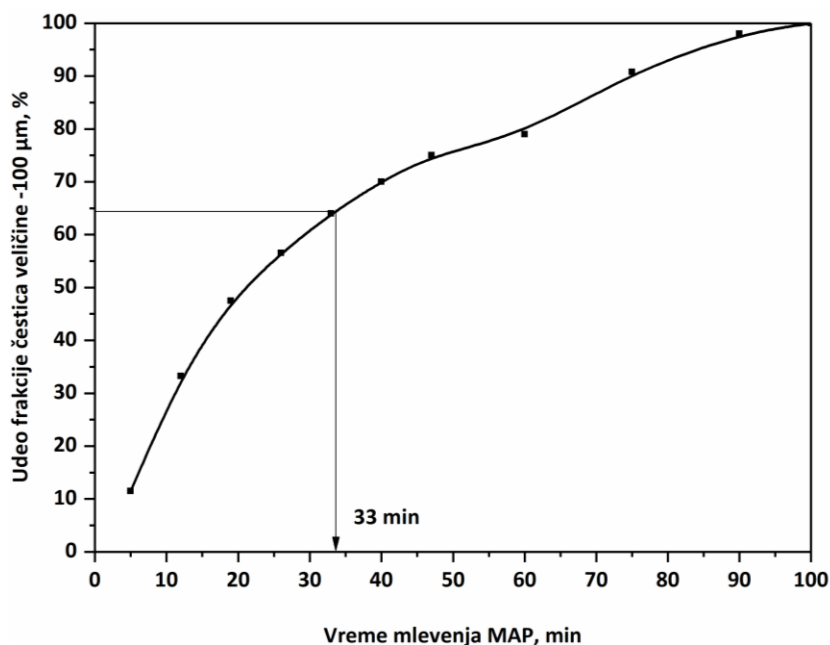
3. 2. Ukupna vlaga MAP

Na uzorku MAP, kao aktivne komponente u SGP, određen je ukupan sadržaj vlage od 2,7 %. Ukupnu vlagu čini zbir vlage od 1,5 % određene na granulama MAP od ≈3000 µm i vlage od 1,2 % uzorka MAP krupnoće 300 µm dobijenog usitnjavanjem granula u vibro mlinu u trajanju od 15 min.

3. 3. Mlevenje MAP i određivanje granulometrijskog sastava u funkciji od vremena mlevenja

Polazni uzorak MAP koji je u obliku granula veličine ≈3000 µm je mleven u laboratorijskom keramičkom mlinu sa kuglama u trajanju od 5 do 100 min. Kontrolno prosejavanje je bilo na situ otvora 100 µm sa ciljem praćenja udela frakcije čestica veličine <100 µm u zavisnosti od vremena trajanja mlevenja. Praćena je ova frakcija, jer su iskustva u

praksi pokazala da je za efikasno gašenje požara neophodno da udeo aktivne komponente frakcije čestica veličine -100 μm bude veći od 60 %. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 1.



Slika 1. Udeo frakcije čestica veličine -100 μm MAP u funkciji od vremena mlevenja (polazna veličina granula $\approx 3000 \mu\text{m}$)
Figure 1. Content of fraction of particle size -100 μm of MAP as a function grinding time (starting granule size $\approx 3000 \mu\text{m}$)

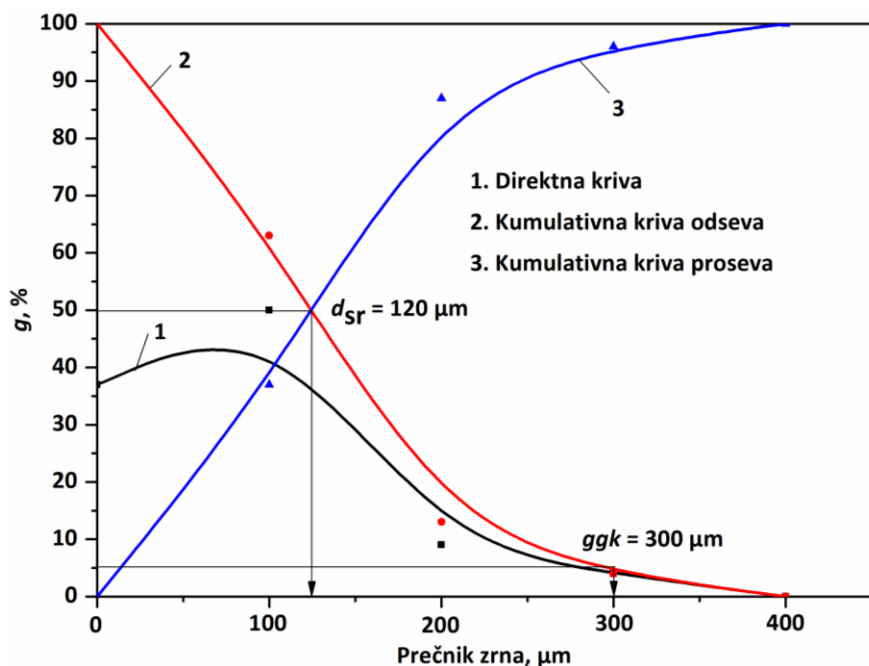
Sa grafika (slika 1) je očitano da je za dobijanje 64 % frakcije čestica veličine -100 μm potrebno vreme mlevenja MAP u trajanju od 33 min. To je minimalno vreme mlevenja koje je potrebno da se 64 % polazne mase granula usitne do frakcije čestica veličine -100 μm u keramičkom mlinu. U daljem eksperimentu je ispitivana mogućnost dobijanja navedene frakcije za kraće vreme i to tako što je mlevenje prvo vršeno u vibro mlinu, a zatim u mlinu sa kuglama. Granule MAP od $\approx 3000 \mu\text{m}$ su usitnjene u vibro mlinu u trajanju od 10 min i određen je granulometrijski sastav prosejavanjem na sitima veličine otvora 100; 200 i 300 μm . Rezultati granulometrijskog sastava su prikazani u tabeli 3 i grafički na slici 2. Direktna kriva granulometrijskog sastava je dobijena na osnovu podataka druge kolone ($g / \%$) u tabeli 3, a to je maseni procentualni udeo određene frakcije sa tačno definisanim graničnim veličinama čestica. Koordinate tačaka su frakcija i njen maseni procentualni udeo. Gornja granična krupnoća (ggk) se očitava sa grafika i predstavlja najkrupnija zrna u uzorku, dok je d_{sr} vrednost koja ukazuje koliki prečnik ima 50 % od ukupne mase uzorka.

Tabela 3. Granulometrijski sastav MAP posle usitnjavanja u vibro mlinu
Table 3. Particle size distribution of MAP after grinding in a vibro mill

Frakcija sa graničnim veličinama čestica, μm	$g / \%$	$g \downarrow / \%^*$	$g \uparrow / \%^{**}$
+300	4,00	4,00	100,00
-300+200	9,00	13,00	96,00
-200+100	50,00	63,00	87,00
-100	37,00	100,00	37,00
Ukupno	100,00		

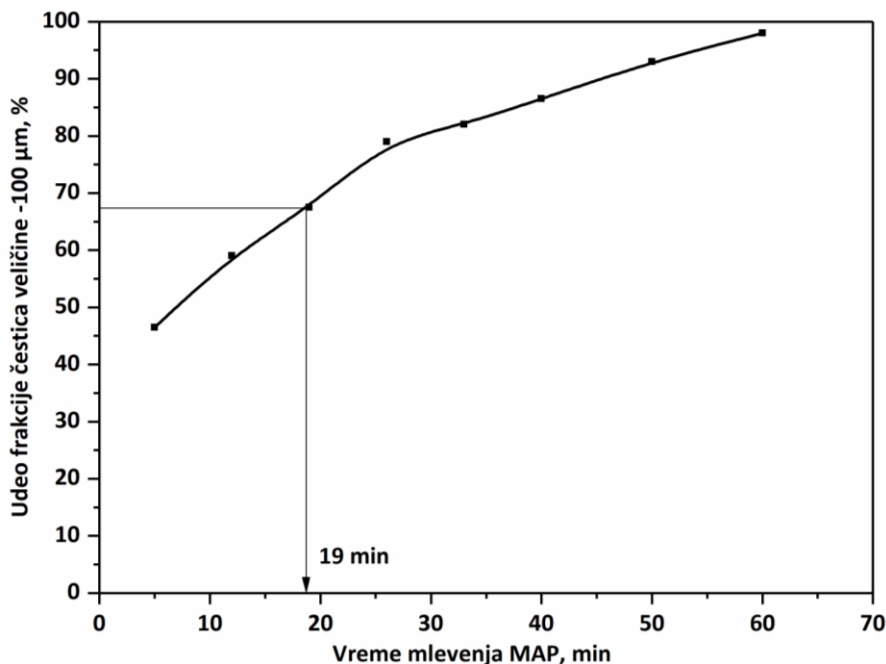
* $g \downarrow$ - zbirni maseni procenat odseva; ** $g \uparrow$ - zbirni maseni procenat proseva

Sa grafika (slika 2) se vidi da je usitnjavanjem u vibro mlinu dobijen uzorak MAP koji ima gornju graničnu krupnoću (ggk) od 300 μm i srednji prečnik zrna (d_{sr}) 120 μm . Prema podacima prikazanim u tabeli 3 ggk je nešto manji od 300 μm , ali je razlika minimalna, pa je usvojena vrednost od 300 μm . Nakon mlevenja u vibro mlinu, prah je mleven u laboratorijskom keramičkom mlinu sa kuglama u trajanju od 5 do 60 min dok je kontrolno prosejavanje izvedeno na situ od 100 μm . Dobijeni rezultati su prikazani na slici 3.



Slika 2. Granulometrijski sastav MAP posle usitnjavanja u vibro mlinu u trajanju od 10 min

Figure 2. Particle size distribution of MAP after grinding in a vibro mill for 10 min



Slika 3. Udeo frakcije čestica veličine -100 μm MAP u zavisnosti od vremena mlevenja u laboratorijskom keramičkom mlinu sa kuglama posle mlevenja u vibro mlinu (ulaz ggk = 300 μm)

Figure 3. Content of the MAP fraction of particle size -100 μm as a function of the grinding time in the laboratory ceramic ball mill after milling in the vibro mill (input upper limit grain size 300 μm)

Sa grafika (slika 3) je očitano vreme mlevenja MAP od 19 min dovoljno da se dobije 67,5 % frakcije čestica veličine -100 μm koja ulazi u sastav SGP.

Cilj ovog eksperimenta sa vibro mlinom je bio da se utvrdi za koliko se dvostepenim mlevenjem u dva različita mlina skraćuje vreme mlevenja MAP za dobijanje neophodnog udela frakcije čestica veličine -100 μm (više od 60 %). Kada se MAP usitnjava samo u laboratorijskom keramičkom mlinu sa kuglama za 33 min mlevenja dobija se 64 % frakcije čestica veličine -100 μm. Međutim, kada se MAP prvo usitni u vibro mlinu u toku 10 min, a zatim u mlinu sa kuglama, vreme

mlevenja u keramičkom mlinu se skraćuje na 19 min pri čemu se dobija 67,5 % frakcije čestica veličine -100 µm (ukupno vreme mlevenja je 29 min). Analizirajući vreme mlevenja MAP koje je potrebno za dobijanje najmanjeg udela frakcije čestica veličine -100 µm koji obezbeđuje efikasnost SGP u čiji sastavu ulazi, zapaža se sledeće: kod jednostepenog mlevenja MAP, 64 % frakcije čestica veličine -100 µm se dobija za 33 min, a kod dvostepenog mlevenja za 26 min. U dvostepenom ciklusu, vreme mlevenja MAP se skraćuje za 7 min u odnosu na jednostepeni ciklus, pa se može govoriti i o određenoj uštedi energije neophodne za proces mlevenja.

Uvođenje drugog stepena mlevenja MAP i njegovu rentabilnost u proizvodnom pogonu treba analizirati u okviru ušteta koje bi se ostvarile eliminisanjem uvoza prahova stranih proizvođača što je predmet finansijske analize uvoznika sredstava za gašenje požara. Naravno, treba ukazati da se u Srbiji, od domaćih mineralnih sirovina, može napraviti efikasan prah za gašenje požara i pružiti neophodna pomoć u koncipiranju tehnološke šeme za njegovu proizvodnju.

3. 4. Oblaganje i stabilizacije SGP magnezijum stearatom

Da bi se postigla stabilnost SGP i eliminisala mogućnost upijanja vlage i aglomeracije prilikom stajanja u aparatu za gašenje požara ili skladištenom prostoru, sve komponente su obložene magnezijum stearatom (MgSt). Sadržaj MgSt u mešavini je bio 2 %. Ukupna masa SGP za postupak oblaganja je 3 kg, a pojedinačna zastupljenost komponenti u SGP koje su istovremeno oblagane 15 min u laboratorijskom keramičkom mlinu sa kuglama prikazana je u tabeli 4.

Tabela 4. Zastupljenost komponenti u SGP

Table 4. Component contents in powder fire extinguisher (PFE)

Komponenta	MAP	AS	KK	KP	MgSt	Ukupno
Sadržaj, %	55,00	20,00	18,00	5,00	2,00	100,00
Masa, kg	1,65	0,60	0,54	0,15	0,06	3,00

Nakon postupka oblaganja provera postignute hidrofobnosti je izvršena prema opisanoj metodi i rezultat je bila potpuna obloženost. Kapi destilovane vode koje su bile ukapane na površinu SGP u Petrijevoj šolji su se naginjnjem šolje otkotrljale.

3. 6. Karakterizacija dobijenog SGP

Uzorak SGP sa masenim odnosom komponenti datim u tabeli 4 koji je proizveden u ovom radu u laboratorijskim uslovima je analiziran u pogledu granulometrijskog i hemijskog sastava. Granulometrijska analiza je rađena sa ciljem da se vidi koliki je sadržaj najsitnije frakcije u SGP, a to je -36 µm. Testiranjem različitih SGP u realnim uslovima (na poligonu gde se izaziva požar u kontrolisanim uslovima u cilju testiranja određenog sredstva za gašenje) je zaključeno da veliki udeo ove frakcije, odnosno preusitnjeni uzorak SGP, ne gasi požar dovoljno efikasno. Naime, suviše male čestice ne mogu da padnu gravitacijski na žarište plamena, već se stvara oblak praha koji lebdi. Zbog toga je jako važno da SGP ima zadovoljavajuću krupnoću. Dobijeni rezultati granulometrijskog sastava SGP u ovom radu su upoređeni sa granulometrijskim sastavom komercijalnog SGP (SGPI). Uporedni rezultati granulometrijskog sastava prikazani su u tabelama 5 i 6 (g_{\downarrow} - zbirni maseni procenat odseva, g_{\uparrow} - zbirni maseni procenat proseva).

Tabela 5. Uporedni granulometrijski sastav SGP dobijenog u ovom radu i komercijalnog SGPI - „suvo“ prosejavanje

Table 5. Comparative particle size distribution of the powder fire extinguisher produced in the present work (SGP) and a commercial product (SGPI) - „dry“ sieving

Frakcija sa graničnim veličinama čestica, µm	SGP	SGPI	SGP	SGPI	SGP	SGPI	SGP	SGPI
	m/g	m/g	$g/\%$	$g/\%$	$g_{\downarrow}/\%$	$g_{\downarrow}/\%$	$g_{\uparrow}/\%$	$g_{\uparrow}/\%$
+200	0,35	0,49	1,91	2,54	1,91	2,54	100,00	100,00
-200+100	2,75	5,43	15,03	28,06	16,94	30,60	98,09	97,46
-100+63	5,20	4,83	28,41	24,96	45,35	55,56	83,06	69,40
-63+36	8,50	6,75	46,45	34,88	91,80	90,44	54,65	44,44
-36+0	1,50	1,85	8,20	9,56	100,00	100,00	8,20	9,56
Ukupna masa	18,30	19,35	100,00	100,00	-	-	-	-

g_{\downarrow} - zbirni maseni procenat odseva; g_{\uparrow} - zbirni maseni procenat proseva

Tabela 6. Uporedni granulometrijski sastav SGP dobijenog u ovom radu i komercijalnog SGPI - „mokro“ prosejavanje

Table 6. Comparative particle size distribution of the powder fire extinguisher produced in the present work (SGP) and a commercial product (SGPI) - „wet“ sieving

Frakcija sa graničnim veličinama čestica, μm	SGP	SGPI	SGP	SGPI	SGP	SGPI	SGP	SGPI
	m / g	m / g	g / %	g / %	g↓ / %	g↓ / %	g↑ / %	g↑ / %
+200	-	-	-	-	-	-	-	-
-200+100	0,50	0,27	2,50	1,35	2,50	1,35	100,00	100,00
-100+63	1,10	0,26	5,50	1,30	8,00	2,65	97,50	98,65
-63+36	1,40	0,19	7,00	0,95	15,00	3,60	92,00	97,35
-36+0	17,00	19,28	85,00	96,40	100,00	100,00	85,00	96,40
Ukupna masa	20,00	20,00	100,00	100,00	-	-	-	-

*g↓- zbirni maseni procenat odseva; **g↑- zbirni maseni procenat proseva

Granulometrijski sastav SGP kod postupka „suvog“ prosejavanja je pokazao da je udeo frakcije veličina čestica -36 μm od ≈8 % relativno nizak u odnosu na udeo frakcija čestica u graničnim veličinama -100+63 μm i -63+36 μm koji iznosi ≈28 % odnosno ≈46 %. Takođe, ≈92 % uzorka ima veličinu čestica iznad 36 μm što je približno vrednosti kod SGPI koja iznosi ≈90 %, a koji se pokazao kao dobar komercijalni proizvod sa maksimalnim učinkom pri gašenju požara. Poređenjem granulometrijskog sastava SGP i SGPI dobijenog postupkom „mokrog“ prosejavanja uočava se određeno odstupanje (oko 10 %) u udelu frakcije čestica veličine -36 μm. Hemijska analiza SGP je prikazana u tabeli 7.

Tabela 7. Hemijska analiza SGP

Table 7. Chemical analysis of the powder fire extinguisher produced in the present work (SGP)

Komponenta	Sadržaj, %	Komponenta	Sadržaj, %	Komponenta	Sadržaj, %
P ₂ O ₅	26,43	Ca	8,19	Cd	0,0008
S	6,41	Si	2,87	P	11,54
Mg	0,40	Cl ⁻	0,22	NH ₄ H ₂ PO ₄	42,85
Na	0,113	Pb	<0,002	SiO ₂	6,14
K	0,367				

Rezultati analize hemijskog sastava SGP su pokazali da je sadržaj aktivne komponente MAP 42,85 % što je više od minimalne vrednosti od 40 % koja je neophodna za efikasno gašenje požara. Imajući u vidu da je MAP najskuplja komponenta u sastavu SGP, može se konstatovati da je sa minimalnim sadržajem MAP postignuta maksimalna efikasnost formiranog SGP u gašenju požara izazvanog na poligonu predviđenom za testiranje. Upotrebom SGP koje je proizvedeno u ovom radu u laboratorijskim uslovima dobijeni su odlični rezultati prilikom gašenja požara izazvanim gorenjem čvrstih materijala i gorenjem zapaljivih tečnosti, jer je došlo do trenutne eliminacije plamena. Time je pokazano da je moguće napraviti sredstvo za gašenje požara u obliku praha od domaćih mineralnih sirovina koje zadovoljava sve kriterijume koji su neophodni za trenutno eliminisanje plamena.

Trenutna eliminacija plamena prilikom gašenja požara upotrebom formiranog SGP u kome je MAP aktivna komponenta se objašnjava sledećom hemijskom reakcijom:



Na visokim temperaturama, pri kojim se javljaju požari i pojava plamena prilikom gorenja, dolazi do hemijske reakcije MAP i kalcijum karbonata pri čemu se formira monoamonijum kalcijum fosfat, ugljen dioksid i vodena para. Nastali CO₂ gas, koji je u obliku mehurića, istopljenu mešavinu praha pretvara u penastu masu koja prekriva površine. Na taj način se prekida proces gorenja antikatalitičkim efektom, jer se sprečava oksidacija materije koja gori. Nastala penasta masa koja je zasićena CO₂ gasom ima četiri i više puta veću zapreminu u odnosu na zapreminu iste mase čistog MAP kao aktivne komponente u SGP [23, 24].

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata prikazanih u radu može se izvesti sledeći zaključci:

1. Mlevenjem MAP kao aktivne komponente u SGP moguće je dobiti granulometrijski sastav koji je neophodan za efikasno gašenje požara i trenutnu eliminaciju plamena izazvanog gorenjem čvrstih i tečnih zapaljivih materija.

Efikasnost gašenja je utvrđena testiranjem na poligonu u realnim uslovima. Naime, na tačno određenom mestu za testiranje, u kontrolisanim uslovima, izazvan je požar paljenjem čvrstih materijala i zapaljivih tečnosti. U oba slučaja je došlo do trenutne eliminacije plamena. Na taj način je potvrđena efikasnost formiranog SGP i mogućnost njegove upotrebe u praksi.

2. Mlevenjem MAP krupnoće $\approx 3000 \mu\text{m}$ u laboratorijskom keramičkom mlinu sa kuglama u trajanju od 33 min dobijeno je 64 % frakcije čestica veličine $-100 \mu\text{m}$ koja predstavlja optimalnu veličinu čestica praha.
3. Pokazano je da je vreme mlevenja MAP od 33 min moguće skratiti ako se uzorak prvo samelje u vibro mlinu, a zatim u mlinu sa kuglama. Mlevenjem u vibro mlinu, u trajanju od 10 min, granule MAP od $\approx 3000 \mu\text{m}$ su usitnjene u čestice praha veličine $g_{gk} = 300 \mu\text{m}$ i $d_{sr} = 120 \mu\text{m}$ što je bio ulaz u mlin sa kuglama. Kontrolnim prosejavanjem na situ otvora $100 \mu\text{m}$, utvrđeno je da se optimalna krupnoća MAP od 67,5 % frakcije čestica veličine $-100 \mu\text{m}$ u mlinu sa kuglama dobija za kraće vreme, odnosno 19 min, pri čemu je ukupno vreme mlevenja u ovom procesu 29 min.
4. Vreme mlevenja MAP koje je potrebno za dobijanje najmanjeg udela frakcije čestica veličine $-100 \mu\text{m}$ koji obezbeđuje efikasnost SGP u čijem se sastavu nalazi, zapaža se sledeće: kod jednostepenog mlevenja MAP 64 % frakcije čestica veličine $-100 \mu\text{m}$ se dobija za 33 min, a kod dvostepenog mlevenja za 26 min.
5. Procentualni odnos komponenti u SGP dobijenom tokom istraživanja je: MAP : AS : KK : KP : MgSt = 55 : 20 : 18 : 5:2.
6. Oblaganjem SGP, sa dodatih 2 % magnezijum stearata, u trajanju od 15 min u laboratorijskom keramičkom mlinu sa kuglama, postignuta je potpuna hidrofobnost i stabilnost dobijenog sredstva.

Zahvalnica: Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije na finansijskoj podršci istraživanju čiji su rezultati prikazani u radu (ugovor 451-03-9/2021-14/200023 i 451-03-9/2021-14/200026).

LITERATURA

- [1] Zhao J, Yin Z, Shahid UM, Xing H, Cheng X, Fu Y, Lu S. Superhydrophobic and oleophobic ultra-fine dry chemical agent with higher chemical activity and longer fire-protection. *J Hazard Mater.* 2019; 380: 120625.
- [2] Huang Ch, Chen X, Yuan B, Zhang H, Shang, Sh, Zhao Q, Dai H, He S, Zhang Y, Niu Y. Insight into suppression performance and mechanisms of ultrafine powders on wood dust deflagration under equivalent concentration. *J Hazard Mater.* 2020; 394: 122584.
- [3] Xiaomin N, Chow WK. Fundamental suppression chemistry of clean fire suppressing agents: A Review. *J Appl Fire Sci.* 2011; 21(3): 223-251.
- [4] Ewing CT, Faith FR, Huges JT, Carhart HW. Flame extinguishment properties of dry chemicals: Extinction concentrations for small diffusion pan fires. *Fire Technol.* 1989; 25: 134-149.
- [5] Zhao G, Xu G, Jin Sh, Zhang Q, Liu Zh. Fire-Extinguishing efficiency of superfine powders under different Injection pressures. *Int J Chem Eng.* 2019; Article 2474370.
- [6] Su Ch, Chen Ch, Liaw HJ, SC Wang. The assessment of fire suppression capability for the ammonium dihydrogen phosphate dry powder of commercial fire extinguishers. *Procedia Eng.* 2014; 84: 485-490.
- [7] Huang X, Liu L, Zhou X. Experimental study on fires extinguishing performance of ammonia phosphate sub-nanometer powders. *Fire Saf Sci.* 2011; 4: 200 -205.
- [8] Trees D, Seshadri K. Experimental studies of flame extinction by sodium bicarbonate (NaHCO_3) powders. *Combust Sci Technol.* 1997; 122(1/6): 215-230.
- [9] Dondur V. *Hemijska kinetika*. Beograd, Fakultet za fizičku hemiju; 1992.
- [10] Fudang S, Zhiming D, Xiaomin C, Linshuang Zh, Ye Y, Linming L. Experimental study on fires extinguishing properties of melamine phosphate powders. *Procedia Eng.* 2014; 84: 535-542.
- [11] Mihajlović S, Sekulić Ž, Radulović D, Jovanović V. Investigation the calcite hydrophobisation of different grain sizes. *MME-Bor.* 2016; 2: 31-40.
- [12] Mihajlović S, Sekulić Ž, Petrov M, Krstović P, Matejević B. Mikronizacija i oblaganje krečnjaka. *Izgradnja.* 2003; 319-321.
- [13] Mihajlović SR, Vučinić DD, Sekulić ŽT, Milićević SZ, Kolonja BM. Mechanism of stearic acid adsorption to calcite. *Powder Technol.* 2013; 245: 208-216.
- [14] Mihajlović S, Sekulić Ž, Radulović D, Stevanović D, Kašić V. Hidrofobizacija krečnjaka iz ležišta „Cancar” Arandjelovac upotrebom stearinske kiseline. *Tehnika.* 2015; 66(6): 943-946.
- [15] Mihajlović S, Sekulić Ž, Daković A, Vučinić D, Jovanović V, Stojanović J. Surface properties of natural calcite filler treated with stearic acid. *Ceram-Silik.* 2009; 53(4): 268-275.
- [16] Mihajlović SR, Daković AS, Sekulić ŽT, Ileš DA, Kragović MM. Površinska adsorpcija stearinske kiseline na prirodnom kalcitu. *Hem Ind.* 2009; 63(2): 101-106.

- [17] Đorđević N, Jovanić P. Influence of mechanical activation on electrical properties of cordierite ceramics. *Sci Sinter*. 2008; 40: 47-53.
- [18] Obradović N, Đorđević N, Filipović S, Nikolić N, Kosanović D, Mitrić M, Marković S, Pavlović V. Influence of mechanochemical activation on the sintering of cordierite ceramics in the presence of Bi_2O_3 as a functional additive. *Powder Technol*. 2012; 218: 157-161.
- [19] Obradović N, Đorđević N, Filipović S, Marković S, Kosanović D, Mitrić M, Pavlović V. Reaction kinetics of mechanically activated cordierite-based ceramics studied via DTA. *J Therm Anal Calorim*. 2016; 124(2): 667–673.
- [20] Magdalinović N. *Meljivost mineralnih sirovina*. Beograd, Nauka; 1997.
- [21] SRPS ISO 7202:2019: Zaštita od požara-Sredstva za gašenje požara-Prah. 2019
- [22] Izveštaj o analizi, Sistem menadžmenta kvalitetom preduzeća „Centrohem“ sertifikovan u skladu sa zahtevima ISO 9001:2008. Br. sertifikata: 75.100.9854-TUV Rheinland InterCert
- [23] Lobos ZJ. Dry chemical fire extinguisher composition. US Patent 3,214,372A, 1965
- [24] Xu Z, Guo X, Yan L, Kang W. Fire-extinguishing performance and mechanism of aqueous film-forming foam in diesel pool fire. *Case Stud Therm Eng*. 2020; 17: Article 100578.

ABSTRACT**Optimization of the active component grinding process and hydrophobization of the obtained powder fire extinguisher**

Slavica R. Mihajlović¹, Nataša G. Đorđević¹, Marina N. Jovanović², Milica M. Vlahović³, Ljubinko D. Savić⁴, Aleksandra S. Patarić¹ and Marina S. Blagojev⁵

¹*Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Franchet d'Esperey 86, Belgrade, Serbia*

²*University of Zenica, Faculty of Metallurgy and Technology, Travnička cesta 1, Zenica, Bosnia and Herzegovina*

³*University of Belgrade, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy- National Institute of the Republic of Serbia, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia*

⁴*University of Pristina situated in Kosovska Mitrovica, Faculty of Technical Sciences, Kneza Miloša 7, Kosovska Mitrovica, Serbia*

⁵*University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Đušina 7, Serbia*

(Technical paper)

This work presents a grinding process of monoammonium phosphate (MAP) as an active component in a powder fire extinguisher (PFE). The aim was to determine the grinding time for reaching the optimal particle size of MAP necessary for permanent fire extinguishing. MAP grinding was performed by using a laboratory ceramic ball mill and a vibrating cup mill. The grinding process was controlled by sieving using a 100 µm sieve at precisely defined time intervals. The efficiency of a PFE depends on the share of the -100 µm fraction of the active component, which has to exceed 60 %. The optimal grain size with 64 % of fraction of particle size -100 µm was obtained after 33 min of grinding of ≈3000 µm mm grain size MAP by using a ball mill (single-stage grinding). In two-stage process, by grinding the same initial MAP sample (≈3000 µm) in the vibro mill for 10 min, powder with the upper limit grain size of 300 µm and the mean grain diameter of 120 µm was obtained. This sample with a reduced size was further ground in the ceramic ball mill yielding 67.5 % of the fraction of particle size -100 µm after 19 min. The total time of the two-stage grinding process was 29 min. By analyzing the grinding time of MAP required to get the lowest required share of the fraction of particle size -100 µm that provides the effectiveness of formed PFE it can be concluded that 64 % of this fraction was obtained after 33 min of single-stage grinding, while only after 26 min in the two-stage process. Thus, the grinding time was reduced by 7 min indicating certain energy savings. Stability and hydrophobicity of the obtained PFE were achieved by coating with magnesium stearate (MgSt) at the content of 2 % in a ball mill for 15 min. The coating was confirmed by the standardized procedure for verification of PFE hydrophobic properties in contact with water drops. To obtained PFE had component mass ratios of MAP:AS:CC:QS:MgSt=55:20:18:5:2 (AS-ammonium sulfate; CC-calcium carbonate, QS-quartz sand) and was further characterized by chemical and granulometric analyses. The fire extinguishing efficiency of the PFE was tested in controlled conditions, whereby fires were initiated by burning solid materials and flammable liquids. In both cases, immediate elimination of flames was achieved, thus proving the efficiency of the PFE obtained in this work for practical applications..

Keywords: monoammonium phosphate; granulometric composition; magnesium stearate; coating