

Пожарная и промышленная безопасность. Безопасность в ЧС

Научная статья

УДК 658.567.1

doi:10.34987/vestnik.sibpsa.2025.76.57.001

Некоторые закономерности исследования модифицированных композитных материалов

Владимир Максимович Мелкозеров

Денис Владимирович Мелкозеров

Иван Юрьевич Сергеев

Алексей Николаевич Батуро

Юлия Николаевна Коваль

Николай Викторович Мартинович

Татьяна Сергеевна Казаковцева

Артем Максимович Крючков

Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, Железногорск, Россия

Автор, ответственный за переписку: Татьяна Сергеевна Казаковцева,

t.kazakovceva@yandex.ru

Аннотация. В статье представлен способ получения структурной модификации многоцелевых композитных материалов для природоохранных, пожаробезопасных, теплозащитных и агромелиоративных технологий. На базе разработанной и представленной основной блок-схемы технологии производства многоцелевых композитных материалов получена универсальная целевая композиция для изготовления многофункциональных композитных материалов. В работе отмечается, что перспективным способом, обеспечивающим прочную и длительную защиту пролива легковоспламеняющихся жидкостей, нефтепродуктов и сильно действующих ядовитых жидкостей от пожара и дегазации путем барьерной локализации, является как тампонирование, так и покрытие поверхности горючей жидкости заданным слоем термостойким быстротвердеющим полимерным защитно-сорбирующим покрытием дифференцированной расчетной кратности.

Ключевые слова: полимерные сорбенты, агрохимикаты-мелиоранты, защитно-экранирующее покрытие, огнестойкие олигомеры, теплоизоляционные порошковые материалы

Для цитирования: Мелкозеров В.М., Мелкозеров Д.В., Сергеев И.Ю., Батуро А.Н., Коваль Ю.Н., Мартинович Н.В., Казаковцева Т.С., Крючков А.М. Некоторые закономерности исследования модифицированных композитных материалов // Сибирский пожарно-спасательный вестник. 2025. № 2 (37). С. 208-216. <https://doi.org/10.34987/vestnik.sibpsa.2025.76.57.001>.

Original article.

Some patterns of research on modified composite materials

Vladimir M. Melkozerov

Denis V. Melkozerov

Ivan U. Sergeev

Alexey N. Baturo

Yulia N. Koval

Nikolai V. Martinovich

Tatyana S. Kazakovtseva

Artyom M. Kryuchkov

Siberian Fire and Rescue Academy EMERCOM of Russia, Zheleznogorsk, Russia

Corresponding author: Tatyana S. Kazakovtseva, t.kazakovtseva@yandex.ru

Abstract. The article presents a method of obtaining structural modification of multipurpose composite materials for environmental, fire-safe, heat-protective and agro-reclamation technologies. Based on the developed and presented basic block-diagram of the multipurpose composite materials production technology, a universal target composition for manufacturing multifunctional composite materials is obtained. The work notes that both plugging and coating of the combustible liquid surface with a given layer of a heat-resistant fast-hardening polymer protective-sorbing coating of differentiated design multiplicity is a promising method that provides strong and long-term protection of spills of flammable liquids, petroleum products and highly acting poisonous liquids from fire and degassing by barrier localization.

Keywords: sorbents, agrochemicals-ameliorants, protective-screening coating, fire-resistant oligomers, heat-insulating foam plastics

For citation: Melkozerov V.M., Melkozerov D.V., Sergeev I.U., Baturo A.N., Koval Yu.N., Martinovich N.V., Kazakovtseva T.S., Kryuchkov A.M. Some patterns of research of modified composite materials // Siberian Fire and Rescue Bulletin. 2025. № 2 (37). С. 208-216. (In Russ.) https://doi.org/10.34987/vestnik_sibpsa.2025.76.57.001.

В настоящее время разработан и внедрен широкий спектр природоохранных, пожаробезопасных и агромелиоративных технологий, в частности, способы получения, нанесения и применения модифицированных композиций полимерных покрытий и сорбентов различных модификаций непосредственно на загрязненных аварийных участках с целью последующего процесса предотвращения возгорания, тушения, тампонирувания, реабилитации, рекультивации и биоремедиации почвогрунтов любой сложности загрязнения в различных климатических условиях, включая тропические обезвоженные районы и районы Крайнего Севера Арктической зоны, а также обводненные нарушенные деградационные сельскохозяйственные земли с учетом песчаных, малогумусных бесструктурных почв ускоренным способом биоремедиации с возможностью повышения ферментативной активности почвы, восстанавливающей естественную динамику инвертазной активности в нефтезагрязненном почвогрунте и эффективно стимулирующей азотный метаболизм и углеводный обмен, ускоряющий функциональные процессы трансформации азотосодержащих соединений с биоразложением сорбата без вторичного загрязнения, т.к. покрытие является структурным саморазлагающимся удобрением.

Широкая линейка внедренных полимерных композиций, включая технологическое оборудование, используется в различных отраслях промышленности, где существует необходимость проведения природоохранных работ на различных объектах, включая магистральные и промысловые нефтепроводы, а также для проведения очистных, рекультивационных плановых, профилактических природоохранных работ и противопожарных мероприятий при возникновении чрезвычайных ситуаций и аварий на нефтебазах, нефтеперерабатывающих, химико-металлургических заводах, нефтедобывающих и транспортирующих предприятий с использованием полимерных сорбентов различных

модификаций и пожарных полимерных покрытий (огнестойких олигомеров), и защитно-экранирующих покрытий. Кроме того, позволяет применять их в полевых условиях, в т.ч. на объектах аварийных ситуаций, а также на водном пространстве посредством использования маломерных судов различных видов [1-5].

Разработанные и внедренные способы локализации и ликвидации аварийных разливов с помощью вспененных полимерных покрытий выявили следующие особенности: недостаточные эффективность и экономическую целесообразность, ограниченность применения, температурные, физико-химические и эксплуатационные факторы, что предопределило в дальнейшем необходимость в проведении комплекса научных исследований и разработку новых структурно-модифицирующих композитных материалов с широким спектром применения различных комплексных наполнителей и их смесей с высокой химически-реакционной способностью, сенсибилизирующих добавок, ингибиторов и т.д., согласно блок-схемы представленной технологии улучшения физико-механических, сорбционно-экологических и эксплуатационных свойств композитных материалов, сорбентов, мелиорантов-удобрений путем структурирования и модификации полимерной матрицы составов биологически активных полимерных композиций с учетом иммобилизации адаптированных нефтеокисляющих штаммов с восстановлением плодородия почв (Рис.1).

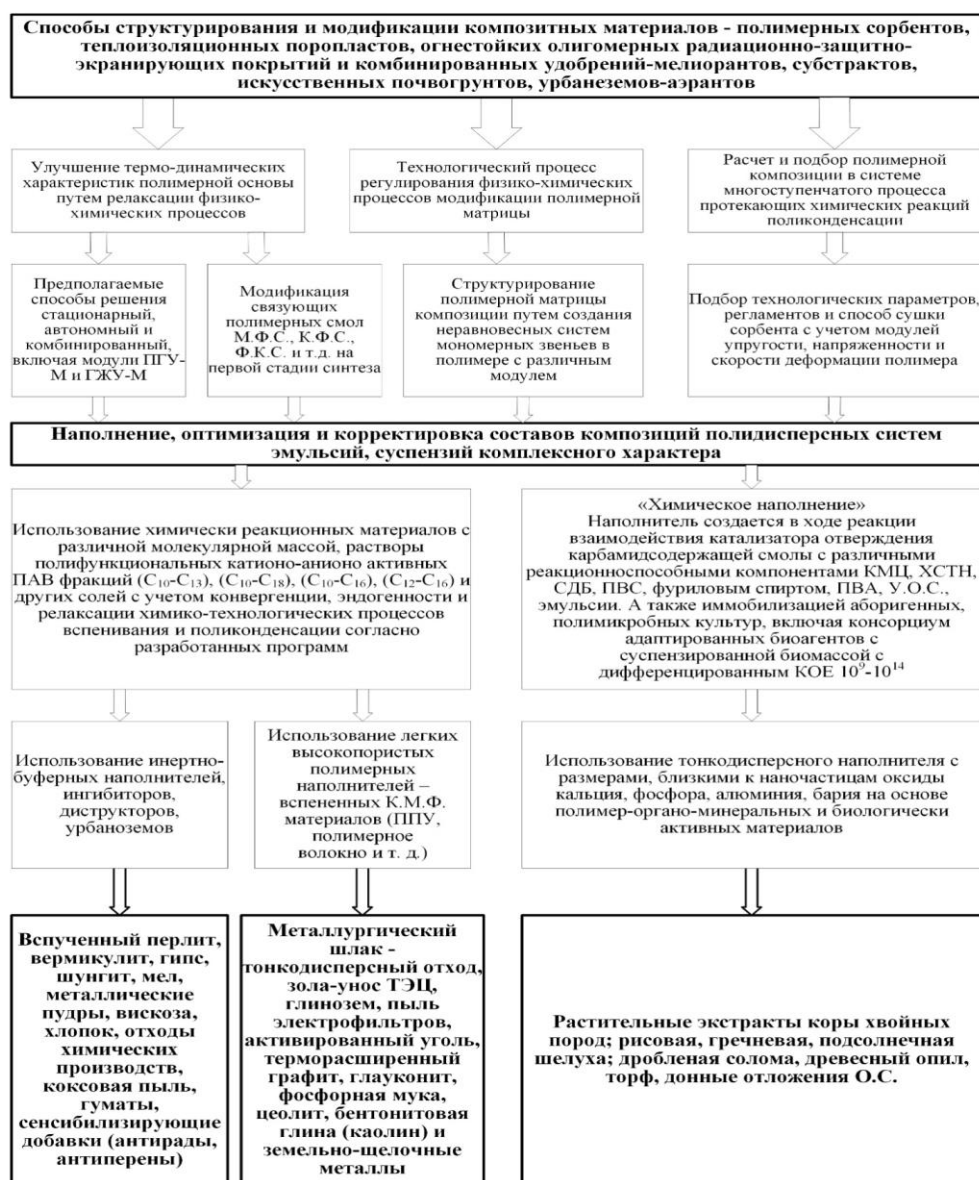


Рис.1. Блок-схема технологии

На базе разработанной основной блок-схемы технологии производства многоцелевых композитных материалов получена универсальная целевая композиция для изготовления многофункциональных композитных материалов при следующих соотношениях компонентов, представленных в Табл.1.

Табл.1. Состав компонентов для изготовления многофункциональных композитных материалов

№ п/п	Компонент	Масс, %
1.	Карбамидо-меломино-фурановые смолы и их смеси	20-50
2.	Комплексные наполнители	1,5-35
3.	Модификаторы и их смеси	8-45
4.	Сенсибилизирующие добавки	2-8
5.	Ингибиторы	2-5
6.	Катализатор отверждения	3-10
7.	ПАВ (рН<1 и/или рН >1)	1-5
8.	Вода-остальное	-

При этом производство тех или иных композитных материалов (сорбентов, сорбирующих матов, ковриков, береговых водных барьеров, боны, тампонирующих изделий, теплоизоляционных плит, огнестойко-защитно-экранирующих покрытий, согласно блок-схеме (Рис.1), на базе представленной основной целевой композиции (Табл.2) по пунктам 1-4 осуществляется с функциональной трансформацией, т.е. с введением соответствующих ингредиентов в предлагаемые композиции для каждого конкретного композитного материала в дифференцированной форме. Карбамидо-меломино-фурановые смолы могут применяться в полимерных композициях по отдельности или их смесях.

Компоненты по пунктам 3 и 4 Табл.1 определяются исходя из расчета показателей композиции: сорбента, удельной поверхности, кратности, вспенивания и нефтеемкости, термодинамики в ламинарно-турбулентных режимах с различным показателем «критерия Рейнольдса», согласно разработанной программы для ЭВМ «Калькулятор плотности сорбента» [6].

Пример получения композитного материала в виде сорбента, сорбирующих и тампонирующих изделий, представлен в Табл.2.

Табл.2. Пример состава компонентов для изготовления многофункциональных композитных материалов

№ п/п	Компонент	Масс, %
1.	Карбамидно-формальдегидная смола	25-35
2.	Поверхностно-активное вещество	3-5
3.	Смесь модификатора	10-16
4.	Кислый катализатор отверждения	3-7
5.	Вода - остальное	до 100

Основные характеристики полученного материала представлены в Табл.3.

Табл.3. Основные характеристики полученного материала

№ п/п	Параметр	Значение
1.	Сорбционная емкость по нефтепродуктам $\Gamma_{\text{нефти}}/\Gamma_{\text{сорб.}}$	60-71
2.	Сбор и утилизация сорбата	Биоразложение
3.	Равновесная концентрация НСНО в воздухе, мг/дм ³	0,008 ПДК
4.	Степень биохимического окисления нефтепродуктов СБОН, %	88-94
5.	Способ и нанесения полимерного покрытия и сорбента	Механизированный способ нанесения
6.	Цена сорбента, руб/кг	150-180

Использование полимерных модифицированных композитных материалов различных рецептур, в зависимости от назначения, возможно комплексно по многоцелевым факторам: локализации, предотвращения возгорания и тушения легковоспламеняющихся и горючих жидкостей (ЛВЖ и ГЖ, включая нефть, нефтепродукты, ксенобиотики и т.д.), санации, мульчировании, чизелевании, биоаугментации, биостимуляции, рекультивации, фиторемедиации загрязненных почвогрунтов и сельскохозяйственных земель, очистки загрязненных аварийных участков от ЛВЖ и ГЖ путем обвалования и локализации огнестойким покрытием с одновременным нанесением сорбентов на объект с функциями защитно-экранирующего покрытия мелиорантов-азрантов, структурообразователей почвы, агрохимикатов [9].

Особо следует отметить, что перспективным способом, обеспечивающим прочную и длительную защиту пролива легковоспламеняющихся жидкостей, нефтепродуктов и сильно действующих ядовитых жидкостей от пожара и дегазации путем барьерной локализации, является как тампонирование, так и покрытие поверхности горючей жидкости заданным слоем термостойким быстротвердеющим полимерным защитно-сорбирующим покрытием дифференцированной расчетной кратности, которая способна отверждаться на поверхности с течением определенного времени от 7 до 120 секунд и более в зависимости от толщины наносимого слоя. Продолжительность защитного действия таких термозащитных полимерных вспененных пен может составлять 64 суток и более в зависимости от рецептуры состава композиций. Применение полимерных вспененных пен предусматривает быть эффективным и при их подаче на горящую жидкость, т.е. до отверждения пена должна покрыть всю поверхность нефтепродукта и прекратить доступ кислорода и, как следствие, горение и выделение газов, исключая полную дегазацию.

Основная сложность применения олеофобных (защитных) или олеофильных (сорбирующих) полимерных вспененных пен связана со способом их подачи на поверхность разлива. Сравнительно высокая плотность пены в сочетании с высокой скоростью полета пенной струи приводит к погружению вспененной пены вглубь нефтепродукта на глубину от 3 до 15 см в зависимости от скорости подачи, давления и ламинарно-турбулентного режима. После подъема на поверхность важно, чтобы отдельные порции полимерной вспененной пены вновь слились между собой и сформировали сплошной слой покрытия, которое способно резко снизить скорость испарения и дегазации горючего, исключая его дальнейшее воспламенение.

При проведении работ по сбору и утилизации разлитых горючих жидкостей важно быстро предотвратить возможность возникновения пожара и обеспечить экологическую и пожарную безопасность местности в процессе ликвидации. Решающим основным фактором, влияющим на выбор локализирующих средств, является время подготовки и нанесения покрытий, препятствующих проникновению паров дегазации нефтепродуктов и ядовитых паров газов в окружающую среду с дальнейшим процессом сорбционной очистки.

В зависимости от вида, степени, срока давности техногенных загрязнений и температурных условий, с учетом проведенной биологической диагностики почвы и грунта, при изучении окислительного фермента (каталаза) и гидролитических процессов (уреаза, протеаза и инвертаза), после применения биоокисляющего полимикробного сорбента-агрохимиката-мелиоранта-азранта «Меном-М» в условиях Крайнего Севера, Сибири, аридных и других климатических зон возможно создание биологически активного комбинированного сорбента, выполняющего роль рекультиванта, мелиоранта-азранта, агрохимиката, субстрата, урбанезема, обогащенного модификатором, состоящим из тонкодисперсной смеси пыли с высокоразвитой удельной поверхностью от 1500 до 3500 см²/г, порошков из отходов производств сорбентов и различных наполнителей, например: глауконит, фосфогипс, вермикулит, шунгит, цеолит, фосфорная мука, гуматы и т.д. (Рис.1).

Технологический процесс механизма модифицирования композитных материалов высокодисперсными, смешанными нано конструкциями УОС (углеродно-оксидными)

соединениями, а также экспандированными модифицированными алюмосиликатами дифференцированной плотности комплексарного характера и других модифицирующих ингибиторов, наполнителей и гибридных смесей в виде реакционных и инертных добавок в ламинарном – турбулентном режимах производства предусматривает разработку специальных технологических регламентов процесса с учетом функциональной трансформации синтеза полимерной матрицы с наполнителями эмульгирующими-стабилизирующими модификаторами. При этом конструкторско-технологические особенности оборудования пеногенерирующей установки ПГУ–М должны предусмотреть процессы оптимизации (интенсификации, вспенивания, смешения и устойчивости) полимерной матрицы и ее отверждения с учетом разработанной методики математической программы, согласно алгоритма технологического процесса производства, в соответствии с программой для ЭВМ «Калькулятор плотности сорбента» [6].

Многолетние исследования и изучение эффективности физико-химических, термодинамических, сорбционных, теплоизоляционных и эксплуатационных свойств сорбентов, композитных материалов и огнестойких покрытий в процессе взаимодействия базовой полимерной матрицы и соответствующих наполнителей позволяет осуществить комбинированную разработку способа производства многоцелевых композитных материалов и устройств для его осуществления в природоохраных, энергосберегающих, пожаробезопасных и других технологиях для различных климатических зон, включая Арктику.

На Рис.2-5 представлены примеры модифицированных стационарных и автономных пеногенерирующих газожидкостных установок с различными конструктивными особенностями, размещенных на транспортных средствах и плавсредствах, стационарные варианты для производства и контейнерного типа.

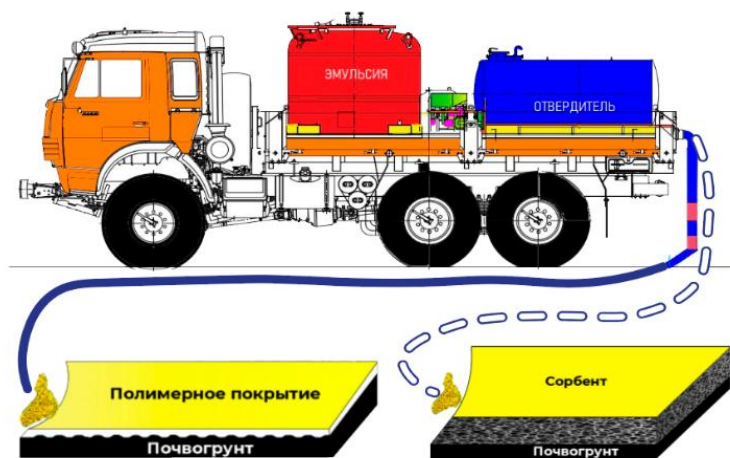


Рис.2. Автономная пеногенерирующая газожидкостная установка размещенная на транспортном средстве



Рис.3. Автономная пеногенерирующая газожидкостная установка размещенная на плавсредствах

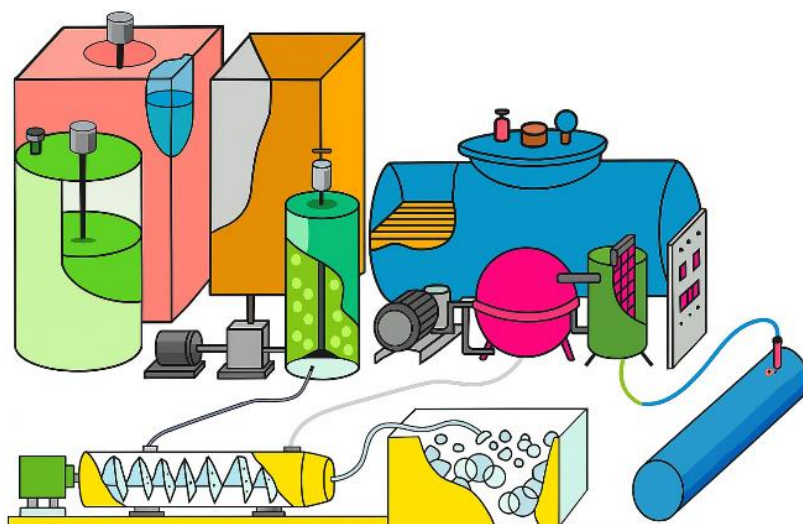


Рис.4. Автономная пеногенерирующая газожидкостная установка размещенная в цехе на производстве

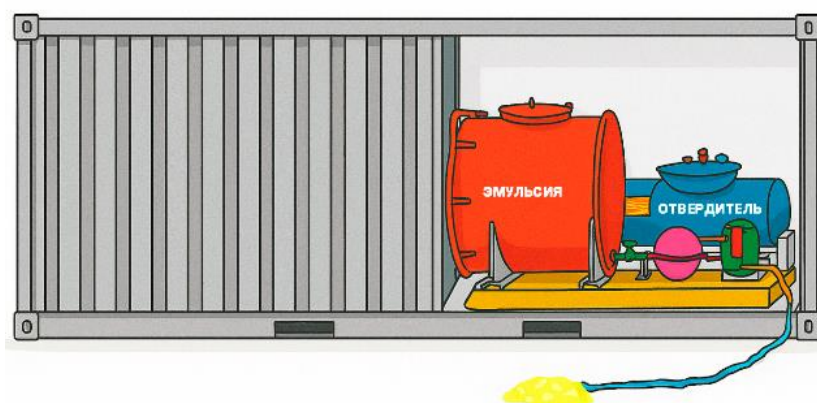


Рис.5. Автономная пеногенерирующая газожидкостная установка контейнерного типа

С учетом экономической, экологической, энергосберегающей, эффективности, показателей пожарной опасности и целесообразности внедрения комбинированных технологий композитных материалов предопределило комплексное применение разрабатываемых материалов с учетом расширения функционально-технических и технологических задач с применением инвариантных технологий по следующим направлениям: например, по обваловыванию и локализации, очистке почвогрунтов и водных акваторий аварийных разливов нефтепродуктов с радиоактивным фоном, сопровождающихся пожарами, с помощью композитных материалов (векторных сорбентов), рекультивация-санация нефтезагрязненных почвогрунтов полимикробными сорбирующими агрохимикатами- мелиорантами-аэрантами, производства теплоизоляционно-защитных, огнестойко-экранирующих покрытий и т.д.

Экспериментально доказано, что выход за пределы технологических указаний и соотношений в получении, нанесении и применении композитных материалов, в конечном счете, может снижать его эксплуатационную эффективность.

Необходимо отметить, что в рамках данного исследования физико-химические, биологические, механические и эксплуатационные свойства сорбентов с дифференцированной кратностью получения полимерных покрытий и сорбентов и нефтеемкостью определялись по стандартным сертифицированным методикам, а также по дополнительно разработанным и утвержденным ФГБОУ ВО Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России основным методикам полимерных сорбентов серии согласно товарных знаков № 602572 «Униполимер»®-М, «Униполимер»®-БИО, № 665987 «Меном»®-Агро, «Меном»®-БИО, Месорб, протестированных в России, СНГ и США.

Список источников

1. Патент RU 2604370. Способ получения полимерного сорбента. Мелкозеров В.М., Васильев С.И., Томас Ф. Опубликовано: 10.12.2016. Бюл. № 34. Статус: действует.
2. Патент RU 2587440. Композиция для получения сорбента на основе карбамидоформальдегидной смолы. Мелкозеров В.М., Васильев С.И., Лапушова Л.А. Опубликовано: 20.06.2016. Бюл. № 17. Статус: действует.
3. Патент RU 2593160. Полимерная композиция для пенопласта. В.М. Мелкозеров, С.И. Васильев, А.С. Ортман. Опубликовано: 27.07.2016. Бюл. № 21. Статус: действует.
4. Патент RU 2626207. Композиция для полимерного сорбента и способ получения сорбента из композиции. В.М. Мелкозеров. Опубликовано: 24.07.2017. Бюл. № 21. Статус: действует.
5. Патент RU 2838769. Композит для отчистки поверхности воды и почвогрунтов от нефти и нефтепродуктов. М.А. Ковалева, В.М. Мелкозеров, Ю.Н. Безбородов, В.Г. Шрам, Т.Н. Виниченко. Опубликовано: 22.04.2025. Бюл. № 12. Статус: действует.
6. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2025666245. Калькулятор плотности сорбента. Батуро А.Н., Коваль Ю.Н., Мартинович Н.В., Мелкозеров В.М., Сергеев И.Ю., Спешиллов В.И. Опубликовано: 24.06.2025. Бюл. № 7. Статус: действует.
7. Мелкозеров В.М. Сорбенты и оборудование для локализации и ликвидации нефтяных разливов. // Германия: LAPLAMBERT Academic Publishing. – 2019. – 47 с.
8. Мелкозеров В.М., Васильев С.И. Охрана окружающей среды и рациональное природопользование. При разработке, эксплуатации нефтяных месторождений, транспортировке нефти и нефтепродуктов. // Германия: LAPLAMBERT Academic Publishing. – 2011. – 259 с.
9. Научное исследование с опытно-промышленным испытанием применения вспененных полимерных покрытий и сорбента для тушения нефтепродуктов [видеозапись] // ФГБОУ ВО Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России. Время воспроизведения: 00:03:14 URL: https://sibpsa.ru/wp-content/uploads/2025/04/knu-ucheniya.avi-online-audio-convert.com_.mp4 // (дата обращения: 25.06.2025).

References

1. Patent RU 2604370. A method for obtaining a polymer sorbent. Melkozerov V.M., Vasiliev S.I., Thomas F. Published: 10.12.2016. Byul. № 34. Status: active.
2. Patent RU 2587440. A composition for producing a sorbent based on carbamide-formaldehyde resin. Melkozerov V.M., Vasiliev S.I., Lapushova L.A. Published: 06.20.2016. Byul. No. 17. Status: active.
3. Patent RU 2593160. Polymer composition for foam. V.M. Melkozerov, S.I. Vasiliev, A.S. Ortman. Published: 07.27.2016. Byul. No. 21. Status: active.
4. Patent RU 2626207. A composition for a polymer sorbent and a method for obtaining a sorbent from a composition. V.M. Melkozerov. Published: 24.07.2017. Byul. No. 21. Status: active.
5. Patent RU 2838769. Composite for cleaning the surface of water and soils from oil and petroleum products. M.A. Kovaleva, V.M. Melkozerov, Yu.N. Bezborodov, V.G. Shram, T.N. Vinichenko. Published: 04.22.2025. Byul. No. 12. Status: active.
6. Certificate of state registration of a computer program № 2025666245. Sorbent density calculator. Baturo A.N., Koval Yu.N., Martinovich N.V., Melkozerov V.M., Sergeev I.Yu., Speshilov V.I. Published: 06.24.2025. Byul. No. 7. Status: valid.
7. Melkozerov V.M. Sorbents and equipment for localization and elimination of oil spills. // Germany: LAPLAMBERT Academic Publishing. – 2019. – 47 p.
8. Melkozerov V.M., Vasiliev S.I. Environmental protection and rational use of natural resources. During the development and operation of oil fields, transportation of oil and petroleum products. // Germany: LAPLAMBERT Academic Publishing. – 2011. – 259 p.
9. Scientific research with pilot testing of the use of foamed polymer coatings and sorbent for extinguishing petroleum products [video] // Siberian Fire and Rescue Academy of the Ministry of Emergency Situations of Russia. Playing time: 00:03:14 URL: https://sibpsa.ru/wp-content/uploads/2025/04/knu-ucheniya.avi-online-audio-convert.com_.mp4 // (accessed: 06.25.2025).

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 25.05.2025, одобрена после рецензирования 20.06.2025, принята к публикации 25.06.2025.

The article was submitted 25.05.2025, approved after reviewing 20.06.2025, accepted for publication 25.06.2025.