

УДК 544.45

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ АЭРОЗОЛЕЙ¹

Е.А. Кузнец, В.А. Рекишинский, Г.А. Безрученко, А.А. Самборук

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
E-mail: elenakuznets@mail.ru

Приведены результаты исследований процесса получения ультрадисперсных аэрозолей в режиме горения пиротехнических аэрозолеобразующих составов. Сформулированы принципы организации режима горения, обеспечивающие образование и сохранение наноразмерной конденсированной фазы.

Ключевые слова: пожаротушение, огнетушащий аэрозоль, огнетушащая способность, хлориды калия и натрия.

Возможность получения наноразмерных частиц в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза неоднократно обсуждалась в литературе и связана с характером горения разнообразных систем [1, 2].

К настоящему времени исследованы следующие основные классы:

- горение в системах «твердое – твердое», в том числе горение с промежуточным расплавленным слоем;
- горение в системах «твердое – газ», включая фильтрационное горение, горение в газовзвесах;
- газофазный самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), включая холодные пламена и горение конденсированных систем с промежуточной газофазной зоной.

На основании этих исследований разработаны принципы уменьшения размера частиц продуктов горения с исходными порошковыми реагентами [3].

1. Снижение размера частиц исходных реагентов.
2. Подавление процессов рекристаллизации и агломерации зерен продуктов горения путем: уменьшения температуры горения; увеличения скорости охлаждения продуктов горения; разделения частиц целевого продукта газовыми или конденсированными промежуточными слоями побочного продукта или разбавителя.
3. Замена исходных реагентов из чистых элементов, в частности металлов, на их химические соединения, которые разлагаются в волне горения.
4. Превращение твердых реагентов в пар или газ в процессе горения; использование газофазных реакций в горении, процессов химической конденсации.
5. Растворение исходных реагентов и реализация реакций в жидкой фазе.
6. Активация процесса горения за счет: механических воздействий; ударных волн; гравитации; нагрева и закалки; электрических и магнитных полей.

¹ Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (государственный контракт № 14.740.11.0264).

*Елена Анатольевна Кузнец – к.т.н., доцент.
Владимир Андреевич Рекишинский – к.т.н., доцент.
Грант Александрович Безрученко – аспирант.
Александр Анатольевич Самборук – аспирант.*

7. Химическое диспергирование продукта горения.

Анализ этих принципов указывает на то, что оптимальными и продуктивными для образования наноразмерных частиц являются аэрозолеобразующие пиротехнические системы. При горении таких систем, в которых естественно достигается разделение частиц целевого продукта газами и быстрое расширение и охлаждение продуктов, рекристаллизация и агломерация зерен продуктов горения затруднена и подавляется достаточно легко. Если при горении аэрозолеобразующего состава реакция получения целевого продукта протекает в газовой фазе или наблюдается испарение продукта или химическое разложение с его образованием, то все эти условия являются благоприятными и практически гарантируют образование наноразмерных частиц.

Так, известно, что современные аэрозольные средства пожаротушения по основным технико-экономическим показателям (высокая огнетушащая способность, автономность, простота в эксплуатации, минимальный ущерб при применении) превосходят все средства, ранее использовавшиеся для тушения пожара.

Вопрос о возможности получения наноразмерных частиц конденсированной фазы при создании этих средств пожаротушения не поднимался. Учитывая тот факт, что огнетушащая способность существенно зависит от размера частиц дисперсной фазы аэрозоля (чем меньше размер частиц, тем выше живучесть и огнетушащая способность аэрозоля), нетрудно заметить, что даже без учета принципов уменьшения размера частиц современные аэрозольные средства пожаротушения обеспечивают получение весьма высокодисперсных частиц.

Однако существующие в настоящее время пожаротушащие устройства генерируют аэрозоли в виде взвеси токсичных оксидов щелочных металлов, а в газообразных продуктах кроме азота и углекислого газа содержатся продукты неполного окисления горючих в виде угарного газа, аммиака, цианидов и оксиды азота. Сохранение высокой дисперсности оксидов щелочных металлов в такой газовой среде и подавление процессов агломерации затруднительно. Кроме того, большая часть этих продуктов токсична и агрессивна по отношению к оборудованию и различным материалам.

Вместе с тем известны аэрозольные системы пожаротушения, в которых в качестве огнетушащего агента используются хлориды щелочных металлов [4-6]. Такие системы, во-первых, экологически безопасны, во-вторых, позволяют более надежно обеспечивать сохранение наноразмерной дисперсной фазы. Поэтому аэрозольные средства пожаротушения на основе хлоридов калия и натрия являются наиболее перспективными в связи с возможностью управления размером дисперсной фазы и, как следствие, огнетушащей способностью. Это позволяет использовать такие составы в начальный момент возникновения пожара в присутствии обслуживающего персонала.

Другая возможная область применения аэрозольных систем – здравоохранение. Одним из направлений развития здравоохранения является разработка новых высокоэффективных биологически активных лекарственных форм. В последние годы в связи с ухудшением экологической обстановки хроническая обструктивная болезнь легких выходит на 3-4-е место среди причин летальности после сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний.

В настоящее время применяется способ лечения легочных заболеваний хлоридами натрия и калия. Поваренная соль – прекрасный антисептик, а ионы натрия и калия являются метаболитами практически всех тканей человека. Широко распространена талассотерапия и кавитотерапия. Кроме того, уже давно известно терапевтиче-

ское воздействие воздуха соляных пещер. На основе их целебного воздействия разработаны три метода лечения: спелеотерапия, галотерапия и сильвинитотерапия. Наряду с положительным влиянием соляных пещер известны и отрицательные особенности – подземное расположение, повышенный уровень радиации и содержания углекислого газа, низкая ионизация.

С учетом высокой эффективности действия хлоридов натрия и калия в виде твердого тела и растворов можно предположить, что хлорид натрия и калия в виде наноразмерного свежесформованного активного аэрозоля будет обладать еще более высокой биологической активностью, в том числе и на клеточном и межклеточном уровнях.

Первичные частицы конденсированных продуктов горения аэрозолеобразующих систем являются наноразмерными, но за счет процессов собирательной рекристаллизации и агломерации они очень быстро увеличиваются в размере и перестают быть наноразмерными. Если при горении образуется аэрозольная система, т. е. взвесь разделенных частиц конденсированных продуктов в газообразных продуктах горения, то процессы агломерации частиц значительно затрудняются и они могут остаться наноразмерными после окончания горения и охлаждения. Поэтому для синтеза высокочистых мелкодисперсных, в том числе наноразмерных порошков различных неорганических соединений весьма перспективными являются именно аэрозолеобразующие системы. Однако еще не разработаны научные основы получения наноразмерных твердых частиц и существующие аэрозольгенерирующие системы позволяют получать частицы конденсированной фазы микронных размеров.

При проведении экспериментальных исследований были опробованы три способа получения в режиме горения аэрозолей с наноразмерной конденсированной фазой:

- получение хлоридов путем их испарения;
- синтез хлоридов при взаимодействии перхлоратов и хлоратов калия и натрия при температуре горения ниже температуры плавления хлоридов;
- синтез хлоридов натрия и калия в газовой фазе при взаимодействии паров металла с газообразным окислителем.

1. Получение хлоридов путем их испарения. В качестве исходных компонентов были выбраны:

- перхлорат калия – источник хлорида калия и кислорода;
- порошок магния – горючее для взаимодействия с кислородом перхлората калия.

Реакция горения:



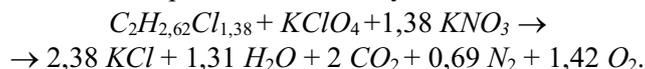
Это самая простая модельная система. Она малоэффективна в связи с агломерацией частиц хлорида калия при охлаждении от температуры кипения до температуры плавления. Кроме этого возможно частичное испарение оксида магния из-за высокой температуры горения состава.

Газообразные продукты горения состоят только из кислорода.

2. Синтез хлоридов при взаимодействии перхлоратов и хлоратов калия и (или) натрия при температуре горения ниже температуры плавления хлоридов. Для реализации этого способа были выбраны следующие компоненты:

- перхлорат калия – источник хлорида калия и кислорода для образования газовой фазы в виде углекислого газа;
- нитрат калия – источник калия, кислорода и азота;
- перхлорвиниловая смола – источник хлора.

Реакцию горения можно представить в следующем виде:



С учетом рекомендуемых принципов уменьшения размера частиц продуктов горения (подавления процессов рекристаллизации и агломерация зерен продуктов горения путем увеличения скорости охлаждения продуктов горения, разделения частиц целевого продукта газовыми или конденсированными промежуточными слоями, замены исходных реагентов из чистых элементов на их химические соединения и химического диспергирования продукта горения) наиболее перспективным для получения наноразмерных аэрозолей хлоридов натрия и калия может быть признан состав, в котором синтез хлоридов происходит при разложении перхлоратов и хлоратов калия и натрия при температуре горения ниже температуры плавления этих хлоридов. $KClO_4$ разлагается с образованием твердого KCl при температуре выше температуры разложения $KClO_4$, равной $630\text{ }^\circ\text{C}$, но ниже температуры плавления KCl , равной $776\text{ }^\circ\text{C}$ [7].

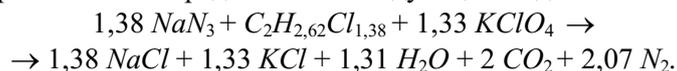
Однако присутствие в исходных компонентах KNO_3 не позволяет в полной мере управлять размером дисперсной фазы, так как при его разложении образуется первоначально оксид калия, который может агломерироваться за счет взаимодействия с водой с образованием щелочи в виде тумана.

Газообразные продукты горения состоят из нетоксичных газов азота, углекислого газа, паров воды и кислорода и практически не содержат продуктов неполного окисления.

3. *Синтез хлоридов натрия и калия в газовой фазе при взаимодействии паров металла с газообразным окислителем.* Для реализации этого способа были выбраны следующие компоненты:

- азид натрия – источник паров натрия и газообразного азота;
- перхлорвиниловая смола – источник хлора, окислитель металлического натрия;
- перхлорат калия – источник хлорида калия и кислорода для образования газовой фазы в виде углекислого газа.

Реакцию горения можно представить в следующем виде:



В качестве окислителя используется перхлорат калия, а в качестве горючего – азид натрия, который при разложении дает парообразный натрий, взаимодействующий в газовой фазе с хлористым водородом с образованием наноразмерного хлорида натрия; горючая часть перхлорвиниловой смолы, окисляясь, дает газообразные продукты.

Экспериментальные исследования дисперсной фазы аэрозоля проводились на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390A. Первоначальный размер частиц конденсированной фазы аэрозоля составляет порядка 100 нм.

Газообразные продукты горения состоят из нетоксичных газов азота, углекислого газа и паров воды и практически не содержат продуктов неполного окисления.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Боровинская И.П. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса / Черноголовка: Территория, 2003. – С. 178.
2. Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 2. – С. 157.
3. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Сычев А.Е. Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристалльных зерен до наноразмерных частиц // Известия вузов.

- Цветная металлургия. – 2006. – № 5. – С. 9-22.
4. Самборук А.Р., Амосов А.П., Кузнец Е.А. Аэрозолеобразующие огнетушащие составы, генерирующие хлориды щелочных металлов / Вестник Самар. гос. техн. ун-та. Сер. Технические науки. – 2005. – № 32. – Самара, СамГТУ. – С. 210-211.
 5. Амосов А.П., Кузнец Е.А., Самборук А.Р. Генератор огнетушащего аэрозоля с нетоксичными продуктами сгорания / Тезисы докл. Всероссийской научно-технической интернет-конференции с международным участием. – СамГТУ, г. Самара, 22-25 октября 2007. – 2008. – С. 224-228.
 6. Самборук А.Р., Кузнец Е.А. Пиротехнические аэрозолеобразующие огнетушащие составы и исполнительные устройства объемного пожаротушения: Монография. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 168 с.
 7. Силин Н.А., Ващенко В.А., Заринов Н.И. и др. Окислители гетерогенных конденсированных систем / М.: Машиностроение, 1978. – 456 с.

Статья поступила в редакцию 12 апреля 2011 г.

UDC 544.45

PRODUCTION OF NANOPARTICLES FOR AEROSOL CONDENSED PHASE

E.A. Kuznets, V.A. Rekshinsky, G.A. Bezruchenko, A.A. Samboruk

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

The results of studies of the superdispersed aerosols production in the combustion mode of pyrotechnic aerosol-generating compositions are shown. The principles of organization of combustion mode providing for production and preservation of nanoscale condensed phase are formulated.

Keywords: *fire-extinguishing, fire-extinguishing aerosol, fire-extinguishing ability, potassium and sodium chlorides.*

*E.A. Kuznets – Candidate of Technical Sciences, Associate professor.
V.A. Rekshinsky – Candidate of Technical Sciences, Associate professor.
G.A. Bezruchenko – Postgraduate student.
A.A. Samboruk – Postgraduate student.*