

БЕЗОПАСНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ЭНЕРГОЕМКИХ КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОДИСПЕРСНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

Г. Я. Павловец, С. В. Чуйко, В. Ю. Мелешко,
В. Л. Златкина, Т. Л. Куликова, Л. А. Михайловская*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, *e-mail: g.pavlovets@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.03.2018 г.

Разработана безопасная технология получения пиррофорных ультра- и нанодисперсных металлических порошков, применяемых в качестве модификаторов энергоемких композитов для систем специального назначения. Способ основан на электродуговой плазменной перекомденсации металлических порошков по непрерывной технологической схеме. Безопасность обеспечивается замкнутостью технологического цикла, что исключает контакт пиррофорных и высокотоксичных нанопорошков с внешней средой. Проведены исследования кинетических параметров самовозгорания металлических горючих связующих, что позволило выдать рекомендации по безопасному обращению с реакционноактивными нанокompонентами.

Ключевые слова: энергоемкие композиты, наноматериалы, нанотехнология, пиррофорность, металлические порошки, безопасное производство.

ВВЕДЕНИЕ

Индустрия наносистем и наноматериалов является одним из приоритетных направлений развития отечественной науки и техники [1]. Результаты научных исследований и разработанных технологий с участием наночастиц подтверждают, что использование наноматериалов в различных сферах человеческой деятельности обладает революционным потенциалом для решения важных научно-технических задач XXI столетия.

Известно, что при переходе в наносостояние частицы приобретают уникальные свойства, не наблюдаемые в обычных условиях, что расширяет границы применения традиционных материалов.

Область применения наноматериалов чрезвычайно широка, и одним из важных направлений является их использование в энергоемких композитах (ЭК), способных к взрывчатому превращению в форме горения или детонации. Использование ультра- и нанодисперсных частиц в качестве компонентов ЭК позволяет повысить эффективность применения энергоемких композитов, расширить пределы регулирования их основных характеристик до уровней, удовлетворяющих требованиям к перспективным образцам систем различного назначения [2, 3]. Проведенные ранее отечественные и зарубежные исследования показывают, что применение нанодисперсных компонентов в ЭК в

ряде случаев позволяет повысить уровень энергомассовых и расширить диапазон регулирования баллистических характеристик [3-5].

Ультра- и нанодисперсные металлические горючие в качестве компонентов ЭК обладают целым рядом принципиально новых свойств: повышенной поверхностной энергией, пирофорностью (способностью к самовозгоранию при контакте с воздухом), повышенной реакционной активностью. С одной стороны, данные свойства, в конечном итоге, существенно влияют на эффективность ЭК и обеспечивают формирование принципиально новых рецептур [3]. С другой стороны, особые свойства ультра- и наночастиц, в том числе их склонность к коагуляции и пирофорность, а также влияние способа получения на их фазовый, химический состав и структуру, требуют обеспечения экологически безопасной технологии их производства и применения в энергоемких композитах при наличии достоверных данных об основных характеристиках и свойствах нанопорошков [2, 6].

Таким образом, кроме несомненных преимуществ их использования, при производстве и применении нанодисперсных материалов возникают потенциальные опасности, как для человека, так и для окружающей среды [7]. Международные организации по стандартизации ISO и ASTM International разработали ряд стандартов, касающихся нанотехнологий и наноматериалов [8, 9]. В России в 2016 г. вступил в действие ГОСТ Р 56748.1-2015 «Нанотехнологии. Наноматериалы. Менеджмент риска. Часть 1. Общие положения» [10]. ГОСТ распространяется на технические наноматериалы, состоящие из нанообъектов (наночастиц, нановолокон, нанотрубок и нанопроволок) и агрегатов и агломератов этих нанообъектов и включает в себя также вопросы оценки их опасности и меры безопасности при работе с ними.

В этой связи, важным фактором, предопределяющим использование ультра- и нанодисперсных металлических горючих как компонентов ЭК, является возможность обеспечения безопасности их производства и качества конечного продукта при сохранении высокой производительности и экономичности производства. Определенные стадии производства и применения наноматериалов предполагают прямой контакт наночастиц с персоналом, процесс получения ЭК может сопровождаться выбросом частиц в область рабочей зоны. Поэтому целью настоящего исследования стала разработка безопасного способа получения ЭК, содержащих наноматериалы, а также исследование свойств полученных композитов с точки зрения обеспечения их безопасности.

РАЗРАБОТКА БЕЗОПАСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭНЕРГОЕМКИХ КОМПОЗИТОВ

Обобщение данных о преимуществах и недостатках известных и используемых на практике технологических схем позволило сделать вывод, что достижение поставленной цели наиболее эффективно может быть обеспечено при создании технологической установки с организацией непрерывного процесса электродуговой плазменной перекомденсации металлических порошков по замкнутому циклу [2, 4-6]. Такое техническое решение позволит

повысить качество порошка на основе ультра- и нанодисперсных металлических горючих (УНДМГ), исключив его контакт с атмосферой, обеспечив экологическую чистоту производства, приведет к снижению себестоимости конечного продукта и повышению производительности установки за счет непрерывности процесса.

Технологическая схема разработанной установки представлена на рис. 1. В соответствии со схемой, технологический газ через блок распределения и регулирования их расхода поступает по каналам в испаритель через узел газовыхревой стабилизации плазмы и в конденсатор. Из испарителя-конденсатора газы через узел вывода аэрозольного потока и холодильник, а также через узел вывода и сборник испарившегося сырья проходят в рабочий фильтр улавливателя. Затем газовый поток после системы санитарных фильтров через компрессор нагнетается в накопитель блока распределения и регулирования расхода технологических газов. Таким образом, газы циркулируют по замкнутой схеме.

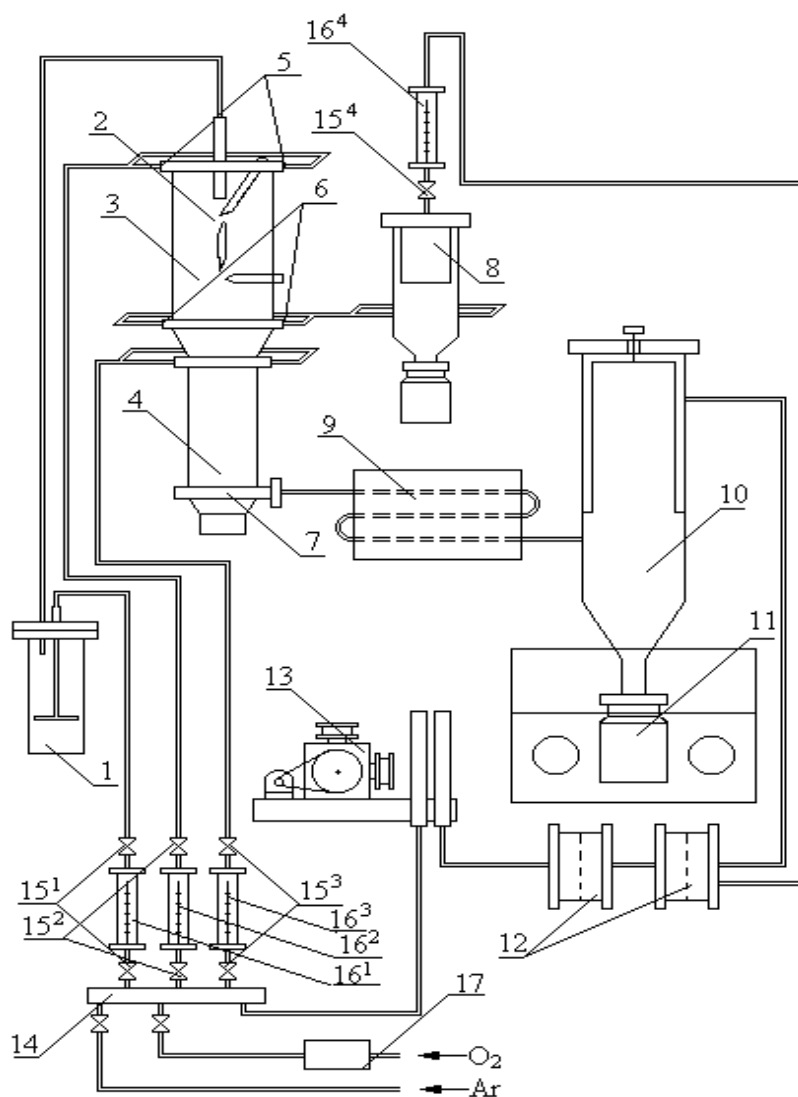


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема электродуговой плазменной установки для получения ультра- и нанодисперсных металлических горючих, используемых в ЭК.

Практическое осуществление предложенного решения обеспечивается за счет включения в замкнутую технологическую схему (рис. 1) следующих основных элементов [2, 6]:

- испарителя-конденсатора, состоящего из узлов газовихревой стабилизации плазменного потока (2, 3, 5), выведения неиспарившегося сырья из испарителя (6) и выведения аэрозольного потока из конденсатора (4, 7);
- холодильника аэрозольного потока (9);
- улавливателя, состоящего из последовательно соединенных циклона и фильтров, в том числе рабочего фильтра (10) со сборником УНДМГ (11) и санитарных фильтров (12);
- компрессора мембранного типа (13);
- блока распределения и регулирования расхода технологических газов, включающего накопитель газов (14), вентили (15) и ротаметры (16);
- сборника неиспарившегося сырья (8);
- дозатора сырья (1).

Замкнутый технологический цикл данной установки, исключаящий контакт окружающей атмосферы с технологическим газом (аргоном) и другими плазмообразующими газами, инертными по отношению к металлам, сырью (металлические порошки с размером частиц до 50...60 мкм) и получаемому продукту (УНДМГ), обеспечивается тем, что все входящие в установку узлы и элементы герметичны, а технологический газ перемещается по определенному замкнутому пути с последовательно-параллельным соединением элементов установки.

В итоге, разработанная технология электродуговой плазменной переконденсации с газовихревой стабилизацией плазмы, как показали проведенные нами исследования, обладает широкими возможностями по получению УНДМГ, являясь при этом экологически безопасной за счет замкнутости технологического цикла, исключаящего контакт пирофорных и высокотоксичных нанопорошков металлов с внешней средой в процессе производства.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ САМОВОЗГОРАНИЯ

Отличительной особенностью получаемых ультра- и нанодисперсных порошков металлов, как показали исследования, является их повышенная реакционная активность. При этом порошкообразные металлы с увеличением дисперсности более активно взаимодействуют с кислородом воздуха [6]. Начиная с некоторого критического значения диаметра, создаются условия, при которых скорость выделения тепла от окисления металла (находящегося в слое порошка) начинает превышать скорость теплоотвода. Срыв теплового равновесия неизбежно приведет к самовозгоранию порошка, под которым понимается резкое увеличение скорости экзотермических процессов при самонагревании вещества за счет химического взаимодействия дисперсного

материала с воздухом, приводящее к возникновению очага горения в отсутствие источника зажигания [11-13].

На процесс самовозгорания оказывают воздействие как внешние условия (температура, состав окислительной среды и др.), так и реакционная активность металлических частиц. При нормальных условиях в воздушной среде критические параметры самовозгорания, в первую очередь, будут определяться размером частиц.

Теоретическая оценка критического размера частицы алюминия, при котором порошок приобретает качественно новое свойство - пирофорность, показала, что радиус частицы $R_{кр}$, при котором происходит ее самовозгорание, составляет 0,7...0,85 мкм. Склонность веществ к самовозгоранию обычно определяется лишь качественно. Для количественной оценки пирофорности, как свойства вещества, можно использовать время задержки самовозгорания τ , под которым следует понимать интервал времени от момента контакта порошка с воздухом до его воспламенения [14, 15].

С целью изучения кинетических параметров самовозгорания пирофорных металлических горючих была создана установка (рис. 2) и разработана методика определения периода задержки самовозгорания. Навеска порошка 1 в инертной среде помещается в контейнер 2 (рис. 3), закрытый тонкой резиновой пленкой 3. Нижняя часть контейнера плотно закрывается резиновой пробкой 4 для предотвращения доступа воздуха к исследуемому порошку. В резиновую пробку вмонтирована термопара 5.

Контейнер помещают в реакционную камеру 2 (рис. 2), которая обеспечивает равномерный состав газовой смеси над поверхностью порошка. Газовая смесь 8 через влагоотделитель 7 и иглу 5, имеющую внутренний канал, подается в реакционную камеру. Оптический луч от лазера 6 типа ЛГ-62 проходит по поверхности контейнера и попадает на фотоприемник 3, фиксирующий момент разгерметизации контейнера. Игла 6, прорывая мембрану, пересекает оптический луч и запускает частотомер. Нарастание температуры фиксируется термопарой, а момент вспышки - фотоэлементом 9.

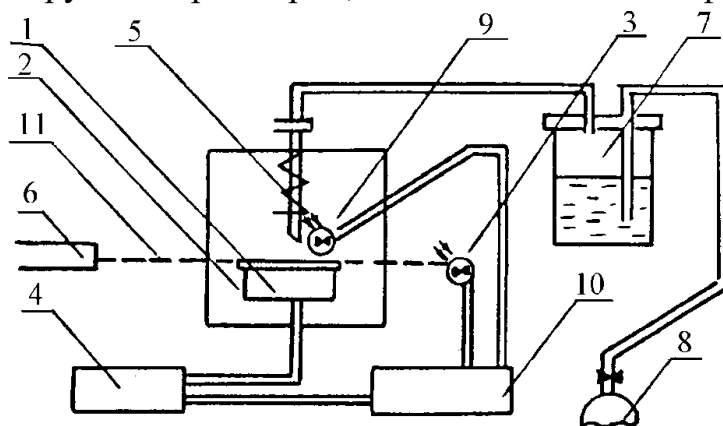


Рис. 2. Установка для определения времени задержки самовозгорания пирофорных УНДМГ: 1 – контейнер; 2 – реакционная камера; 3 – фотоприемник; 4 – частотомер; 5 – игла-пробойник; 6 – источник излучения ЛГ-62; 7 – влагоотделитель; 8 – емкость с газовой смесью; 9 – фотоэлемент; 10 – осциллограф К-117; 11 – оптический луч.

На рис. 4 представлена осциллограмма эксперимента. Период задержки самовозгорания τ определяется по временному интервалу от момента разгерметизации контейнера (точка А) до воспламенения навески (точка В), которое регистрируется по резкому увеличению температуры и световому излучению. Результаты экспериментальных исследований параметров самовозгорания некоторых металлических горючих (таблица) подтверждают возможность количественной оценки пирофорных свойств веществ.

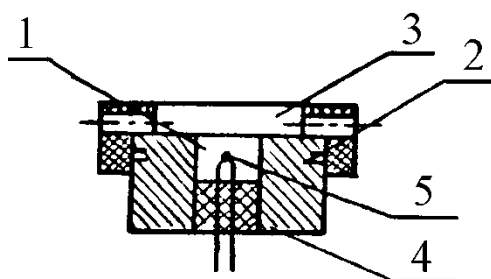


Рис. 3. Схема контейнера:

- 1 – навеска порошка;
- 2 – корпус контейнера;
- 3 – резиновая мембрана;
- 4 – пробка; 5 – термопара.

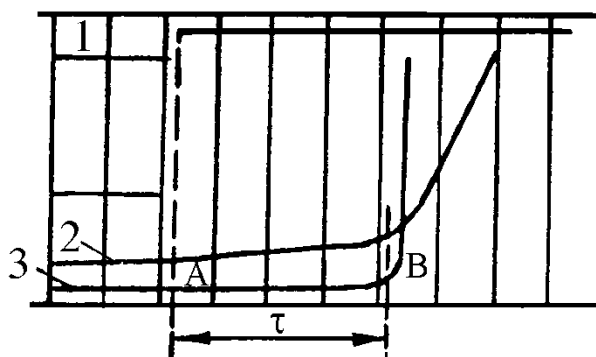


Рис. 4. Осциллограмма эксперимента:

- 1 – кривая запуска частотомера;
- 2 – линия регистрации температуры;
- 3 – линия регистрации излучения.

Параметры самовозгорания металлических горючих

Условное наименование порошка	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	Содержание активного металла, % масс.		Время задержки самовозгорания, мс
		Al	Mg	
АСД-6	0,6	99,8	-	не возгорается
УДА-7	7,2	97,1	-	640
УДА-20	20	96,2	-	450
УДАМg	21,6	48,2	47,0	325
УДМg	19,6	-	96,3	386

Из представленных данных следует, что все исследованные ультрадисперсные порошки способны самовозгораться при контакте с воздухом. При этом время задержки самовозгорания зависит не только от дисперсности порошка, но и от наличия в его структуре металла-модификатора.

Ультра- и нанодисперсные частицы (размером менее 1 мкм) практически не подвержены седиментации, вследствие чего в воздухе УНДМГ могут накапливаться до концентраций, способствующих воспламенению или детонации взвеси. В связи с особыми свойствами УНДМГ, все работы,

связанные с их получением, хранением и подготовкой к применению, должны проводиться в инертной газовой среде [2, 3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность имеющихся на сегодняшний день научных данных о наноматериалах указывает на то, что они относятся к особому классу продукции, и характеристика их потенциальной опасности для здоровья человека и состояния среды обитания во всех случаях является обязательной.

Особенностью свойств нанопорошков, используемых в энергонасыщенных материалах, являются высокая реакционная активность, пирофорность и склонность к агломерации, что существенно затрудняет их безопасное получение и практическое применение.

На этапах получения и применения наноматериалов в энергоемких композитах возможно скопление наночастиц в воздухе выше концентрационных пределов по воспламенению и детонации этих взвесей.

Разработана технология получения порошка УНДМГ и его модификаций путем электродуговой плазменной переконденсации металлических порошков и их смесей, отличающаяся экологической безопасностью за счет замкнутости технологического цикла и периодической выгрузки получаемых порошков без остановки устройства в целом, исключающей прямой контакт с персоналом и выбросы конечного продукта в область рабочей зоны.

Исследование кинетики самовозгорания пирофорных металлических горючих ультра- и нанодисперсных размеров показывают, что для обеспечения экологической, пожаро- и взрывобезопасности все работы, связанные с получением, хранением и подготовкой к применению УНДМГ в энергоемких композитах, необходимо проводить в инертной газовой среде.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 49.20. Номер темы ФАНО 0082-2018-0002. Номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А18-118031490034-6.

Список литературы

1. Указ Президента РФ от 07.07.2011 № 899 «Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и перечня критических технологий Российской Федерации» (в редакции Указа Президента РФ от 16.12.2015 № 623).
2. Павловец Г.Я., Милехин Ю.М., Мелешко В.Ю. и др. // В кн. Нанокompозиты: исследование, производство, применение. Под ред. Берлина А.А. и Ассовского И.Г. М.: Торус Пресс, 2004. С. 93.
3. Домалега М.Г., Мелешко В.Ю., Павловец Г.Я. // Материалы 12-й Всероссийской научно-технической конференции «Артвооружение России». СПб.: БГТУ «ВОЕНМЕХ», 2013.
4. Стороженко П.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 1-2. С. 27.
5. Генералов М.Б., Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю. // Материалы конференции VII Международного форума «Высокие технологии XXI века – 2006». Москва. 2006. С. 166.

6. Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю., Константинова М.А., Златкина В.Л. // Сборник статей 29-ой Всероссийской НПК «Передача, обработка, отображение информации». Краснодар. 2016. С. 114.
 7. Ковалева Н.Ю., Раевская Е.Г., Роцин А.В. // Химическая безопасность. 2017. Т. 1. № 2. С. 44.
 8. ASTM International: E 2456-06 Terminology for Nanotechnology. West Conshohocken: ASTM International, 2008.
 9. International Organization of Standardization: Nanotechnologies – Vocabulary. ISO/TS 80004: 2010-2016.
 10. ГОСТ Р 56748.1-2015 «Нанотехнологии. Наноматериалы. Менеджмент риска. Часть 1. Общие положения». М.: Стандартинформ, 2016.
 11. Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность промышленной пыли. М.: Химия, 1986.
 12. Клевлеев В.М., Минаев Д.С., Алифференкова М.А. // Хим. и нефтегазовое машиностроение. 2009. № 12. С. 11.
 13. Минаев Д.С., Клевлеев В.М. // Хим. и нефтегазовое машиностроение. 2010. № 4. С. 28.
 14. ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. М.: Стандартинформ, 2006. (Система стандартов безопасности труда).
 15. ГОСТ 12.1.041-83. Пожаровзрывоопасность горючих пылей. Общие требования. М.: Стандартинформ, 1983. (Система стандартов безопасности труда).
-

SAFE MANUFACTURING OF ENERGETIC COMPOSITES BASED ON NANODISPERSE COMPONENTS

G. Ya. Pavlovets*, S. V. Chuiko, V. Yu. Meleshko, V. L. Zlatkina, T. L. Kulikova, and L. A. Mikhailovskaya

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*e-mail: g.pavlovets@yandex.ru

Received March 30, 2018

Abstract – A safe technology has been developed for manufacturing pyrophoric ultra- and nanodispersed metal powders, which are applied as modifiers for energetic composites in special-purpose systems. The method is based on electric-arc plasma recondensation of metal powders according to a continuous process scheme. Safety is ensured by a closed circuit technological cycle, which eliminates contacting pyrophoric and highly toxic nanopowders with the external environment. The kinetic parameters of spontaneous combustion of metallic combustible binders have been studied, which made it possible to give recommendations on safe handling of reactive nanocomponents.

Keywords: energetic composites, nanomaterials, nanotechnology, pyrophoricity, metal powders, safe manufacturing.