

УДК 614.842

ДИСПЕРСНАЯ ОСНОВА ОГNETУШАЩИХ ПОРОШКОВ

С. Н. БОБРЫШЕВА, кандидат технических наук, доцент

В. Б. БОДНАРУК, адъюнкт

М. В. МАРЧЕНКО, адъюнкт

УО «Гомельский инженерный институт» МЧС Республики Беларусь, г. Гомель, Беларусь

Показана возможность использования в качестве основы огнетушащих порошков минеральных ископаемых РБ. Обоснован выбор энергоэкономичного метода диспергирования и стабилизации размеров частиц. Для обеспечения требуемых эксплуатационных свойств основы определен модификатор, совмещающий функции поверхностно-активного вещества и гидрофобизатора.

Ключевые слова: дисперсность, бентониты, модифицирование, монтмориллонит, планетарная мельница, бисерная мельница

Введение. Использование наноматериалов и нанотехнологий открывает новые возможности для повышения эффективности огнетушащих порошков. В отличие от известных огнетушащих порошков, свойства которых в наибольшей мере определялись объемом, нанодисперсные материалы отличаются особыми свойствами, обусловленными высокой поверхностной энергией. Получено математическое выражение зависимости огнетушащей способности от дисперсности порошков, которое показало ее повышение на несколько порядков при переходе к нанодисперсному диапазону [1]. Наиболее важными характеристиками нанопорошков являются: размер частиц; удельная поверхность; чистота продукта; стабильность параметров. И, если первые три требования выполняются исключительно техническими приемами при получении материала, то последнее представляет собой наиболее трудную задачу не только при получении, но и в процессе его использования, так как негативной стороной высоких поверхностных свойств порошков является процесс их агломерации. Кроме того, результат достижения нанодисперсности, так необходимой в механизме огнетушения, имеет побочное проявление в виде высоких гигроскопичности и химической активности. Поэтому при создании наноматериала для сохранения необходимых свойств и

минимизации негативных явлений необходимо не только определить наиболее эффективный метод получения порошка, но и разработать приемы обеспечения стабильности его свойств и размеров частиц.

Существуют две основные группы методов получения наноматериалов: тщательным измельчением объемных образцов и получение новой дисперсной фазы путем объединения молекул или атомов за счет действия молекулярных сил. Реализация первого метода требует интенсивного притока энергии в исходную систему, второго – при высоком качестве ограничена малой производительностью, поэтому выбор способа получения и применения наноразмерных материалов определяется как поставленными задачами, так и техническим и экономическим уровнем отечественной промышленности [2]. В этой связи весьма актуальным является практический аспект: лучшие результаты должны покрывать расходы, затраченные на их достижение, т.е. применяемая технология должна использовать по возможности отечественное сырье, оборудование и быть эффективной, малоэнергоёмкой и конкурентноспособной.

Постановка задачи. Содержание активной основы для достижения требуемого уровня эффективности в огнетушащем порошке может достигать 98 масс. %. Обычно в этом качестве применяются вещества, обеспечивающие функции огнетушения, но и вносящие основной вклад в стоимостной параметр огнетушащего порошка. Вместе с тем решением проблемы может быть использование модифицированной недорогой высокодисперсной минеральной основы путем придания ей функциональных свойств. Этим обстоятельством, прежде всего, и обусловлен выбор в качестве основы огнетушащих порошков бентонитовых глин с высоким (60-80%) содержанием монтмориллонита, отличающегося высокой способностью к принудительному диспергированию в силу наличия тонкослоистой пластичной структуры [3].

В работе ставилась задача определения метода диспергирования, обеспечивающего необходимую дисперсность основы огнетушащего порошка, выбора функционального модификатора для стабилизации размерности частиц и придания ей гидрофобных свойств.

Методы и объекты исследований. В работе для диспергирования и модифицирования использовалось смесительное и измельчительное оборудование как совмещенного, так и отдельного типа. Качество помола и дисперсность частиц

исследовались с использованием экспериментально-вычислительного комплекса «НАНОТОП-203». Результаты модифицирования исследовались с привлечением методов ИК-спектроскопии. Гидрофобность дисперсной основы определялась согласно методики, изложенной в НПБ 13-2000. В качестве основы использовались тонкодисперсные бескарбонатные слабо известковые бентонитовые глины перспективной разработки в окрестностях населенного пункта Костюковичи. Более половины глинистой массы составляли частицы размером менее 0,001 мм, основным пороодообразующим минералом которых являлся – монтмориллонит, остальное примеси каолина, гидрослюды, цеолиты. Для модифицирования с целью гидрофобизации использовались кремний, органические жидкости и мезогенные соединения класса липидов, кроме того, последние и в качестве ПАВ.

Анализ современных методов и оборудования для диспергирования [4].

На современном этапе развития нанотехнологий методы получения нанопорошков, принципиально противоположные по стратегии и тактике, можно разделить на две группы: диспергационные (механическое, термическое, электрическое, ультразвуковое измельчение) и конденсационные (испарение и конденсация, осаждение, восстановление ионов до атомов и дальнейшая их агрегация). В первом случае энергетическое воздействие на исходные компоненты приводит к распаду на наночастицы. Во втором - исходные компоненты или испаряют с последующими конденсацией и сбором ультрадисперсного порошка по специальной методике, или растворяют в дисперсионной среде с последующим осаждением из раствора наноразмерного вещества. Суммарная поверхность частиц при диспергировании до наноразмеров может увеличиться в тысячи раз. У этих различных методов получения наночастиц есть один общий термодинамический недостаток – большой избыток поверхностной свободной энергии, который и является движущей силой самопроизвольного, если не принять соответствующих мер, укрупнения наночастиц с потерей уникальных свойств. В настоящее время разрабатываются синтетические методы, представляющие собой комбинацию классических, например, механохимический метод получения наноматериалов, обеспечивающий не только требуемую дисперсность за счет помола вещества в присутствии ПАВ, но и исключаящий агрегацию частиц в результате адсорбции этих ПАВ и снижения их поверхностной энергии, что позволяет надежно стабилизировать систему. В

представленных исследованиях применяется именно этот метод. Одновременно решалась проблема обеспечения гидрофобности полученных порошков.

Диспергирование твердых тел производится в мельницах различных конструкций (шаровых, вибрационных, виброкавитационных, коллоидных, суспензионных, бисерных), которые позволяют измельчать вещество до необходимых размеров. В ходе механической обработки происходит изменение химической активности за счет аккумуляции частицами минерала кинетической энергии воздействия. Степень измельчения определяется энергонапряженностью и режимами обработки. КПД процесса в общем случае определяется как:

$$\text{КПД} = (E - k E_0) / E,$$

где E , E_0 , - кинетическая энергия воздействия и кинетическая энергия обработанных частиц, соответственно;

k - коэффициент, зависящий от физико-химических свойств минерала и характеристик активационного агрегата.

КПД процесса может быть очень разным в зависимости от используемого оборудования и требуемой дисперсности.

Шаровые мельницы, или мельницы барабанного типа могут работать в мокром и сухом режиме. Мелющими телам служат крупные куски измельчаемого материала, если крупных кусков мало, то добавляют шары до 10% и мельница работает в режиме полусамоизмельчения; в качестве мелющих тел также могут применяться ролики и стержни чуть меньше длины барабана, которыми заполняется барабан до 45% его объема. Достоинствами шаровых мельниц является простота конструкции, наработан большой опыт эксплуатации и применения, они надежны и производительны. Исходный материал может подаваться в мельницу без предварительного дробления. Следует отметить и недостатки шаровых мельниц. Они имеют большие габариты, требуют мощных фундаментов, могут накапливать внутри барабана критический класс (материал определенной крупности, который плохо измельчается), неэкономичны, имеют сложную и дорогостоящую футеровку, регулировка процесса затруднена.

При замене мелющих тел и неполной загрузке они начинают сильно изнашивать футеровку, перегруженные мельницы на порядок теряют производительность. Шаровые мельницы имеют высокую трудоемкость

технического обслуживания и ремонта. При сухом измельчении шаровые мельницы требуют мощной системы пылеподавления.

В основу работы планетарной мельницы заложено использование центробежных сил, возникающих при сложном движении барабана (вокруг собственной оси и оси водила). Величина этих сил на несколько порядков превышает силу тяжести, что и обеспечивает интенсификацию процессов диспергирования. Изменение соотношения скорости вращения барабана и водила мельницы позволяет более тонко регулировать размер частиц.

При использовании бисерных мельниц степень дисперсности, соответствующая наноразмерам, достигается ступенчатым размолотом грубой суспензии с последовательным уменьшением размера мелющих тел.

Так, например, при мелющих телах диаметром 2,5 мм при достижении размера частиц 40 мкм скорость диспергирования резко падает. Это происходит из-за того, что диаметр мелющих тел значительно превышает размер измельчаемых. Бисерные мельницы очень чувствительны к влажности материала и его начальному дисперсному составу.

Принцип действия коллоидных мельниц основан на действии разрывающих усилий, возникающих при прохождении исходного продукта в малый зазор (около 25 мкм) между подвижным, вращающимся с большой скоростью, и неподвижным конусом.

Высокая дисперсность может быть достигнута путем мокрого измельчения (диспергирования суспензий) в присутствии вспомогательных веществ – ПАВ с использованием коллоидных мельниц, работающих по принципу истирания, истирания и удара, кавитации.

Эффективность диспергирования значительно повышается с увеличением концентрации суспензии, т.к. при этом измельчение происходит дополнительно за счет интенсивного механического трения частиц дисперсной фазы друг с другом. Измельчение твердой фазы в суспензиях имеет и преимущества, и недостатки. Положительным фактором в данном случае является наличие дисперсионной среды, в которой операцию диспергирования можно совместить с модифицированием (взаимодействием частиц минерала с модификатором). Негативным моментом использования при диспергировании суспензии, конечно же, будут энергозатраты на сушку полученного продукта. Выбор метода и оборудования для решения

поставленных задач осуществлялся по критерию дисперсности получаемого порошка и исходя из особенностей применяемого минерала. В таблице 1 представлены данные по размерности получаемых частиц.

Таблица 1 – Сравнительный анализ дисперсности материала, полученного на различном оборудовании

Оборудование	Схема измельчения	Дисперсность	Область применения
Шаровые мельницы	Истирание, удар	Менее 100 мкм -60-80 %	Строительные материалы
Планетарные мельницы	Истирание, удар	Менее 40 мкм – 80-95 %	Размол материалов, содержащих золото, алмазы, стекло пигменты, соли (в том числе компоненты порошковых огнетушащих составов)
Бисерные мельницы	Истирание, удар	Менее 10 мкм -95%	Пигменты, лекарственные препараты
Коллоидные мельницы	Гидродинамическое усилие (ударное действие, кавитационное, механические мешалки, мелющие тела – шарики $d=2-0,3$ мм)	Меньше 100 нм	Пигменты, косметические препараты
Суспензионные аппараты	Механическое, ультразвуковое воздействие,	1 мкм – 1 нм	Лекарственные препараты, эмульсии
Ультразвуковые аппараты диспергирования	ультразвуковое воздействие	0,1 – 1,0 мкм	Лекарственные препараты

Выбор наиболее эффективного метода диспергирования Для проверки эффективности схем диспергирования, с учетом опыта производства огнетушащих веществ, в работе применялась планетарная мельница. Однако при помоле материала (фракционированной бентонитовой глины) одновременно идут процессы диспергирования и агломерирования, и стабилизировать размер частиц в силу их высокой поверхностной активности даже на короткое время не удастся.

В связи с этим возникла необходимость использования дополнительных агентов для активации глины. Активацию глины проводили в среде Na – формы гидрогеля, позволяющей осуществить межслоевой катионный обмен. Перевод глинистых минералов в Na – форму и разбавление системы способствует проникновению реагентов в межслоевое пространство глины. В качестве реагентов, регулирующих процесс диспергирования, использовались мезогенные вещества, которые при изменении концентрации и температуры меняют свою физико-химическую активность. Управляя этими параметрами можно менять скорость протекания химических реакций между компонентами [5]. Известно, что используемые мезогены являются эфирами, т.е. обладают эфирной функциональной группой и могут проявлять поверхностно – активные свойства. В соответствии с проявлением эффекта Ребиндера адсорбция ПАВ твердыми частицами приводит к снижению их прочности и, как следствие, к интенсивному диспергированию. Так как глинистый материал представляет собой набор оксидов металлов (алюминия, магния, железа и др.), то поверхностно-активные свойства мезогенов исследовали при диспергировании порошков железа в вязкой среде гидрогеля. Выбор порошков оксидов железа для исследований обусловлен их активностью, что обеспечивало очевидность, надежность и достоверность результатов.

На рисунке 1 представлены кривые распределения частиц по размерам при диспергировании порошков оксидов железа в присутствии исследуемой среды. Такой порядок расположения максимумов на дифференциальных кривых свидетельствует о значительном увеличении доли частиц с меньшими размерами и однозначно обусловлен действием мезогенов, входящих в состав обрабатываемой среды. С другой стороны, мезогены относятся к классу липидов и одновременно при адсорбции на поверхности частиц глины могут придавать им гидрофобные свойства за счет защитного органического слоя (уровень гидрофобности соответствует требованиям нормативного документа). Таким образом, можно интенсифицировать технологию и проводить диспергирование порошка глины с одновременной его модификацией и гидрофобизацией.

Были получены образцы глины, модифицированные мезогенами. Образец диспергировался на планетарной мельнице в течение 12 минут. Масса образца составляла 250 г, количество шаров – 50 шт., диаметр шара – 10 мм, скорость вращения барабана – 400 об/мин.

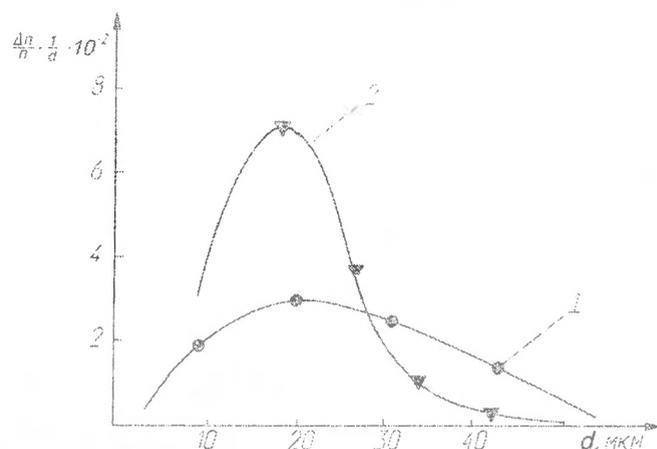


Рисунок 1 – Влияние модификатора на процесс диспергирования: 1 – распределение частиц по размерам в вязкой среде гидрогеля; 2 – то же с добавками мезогена.

Для исследований результатов помола, дисперсности частиц были использованы возможности экспериментально-вычислительного комплекса «НАНОТОП- 203». Полученные структуры порошка, представленные на рисунке 2, позволяют судить о дисперсности частиц.

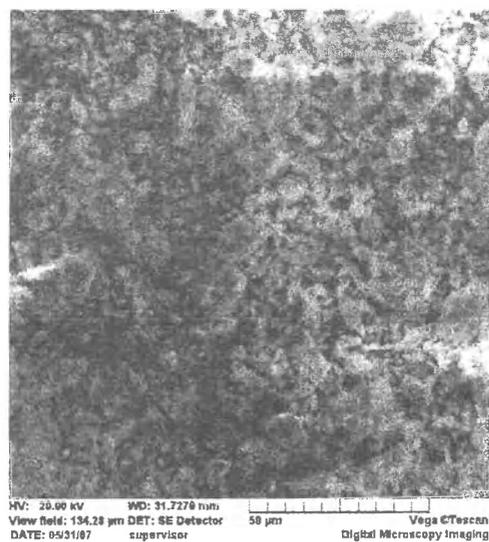
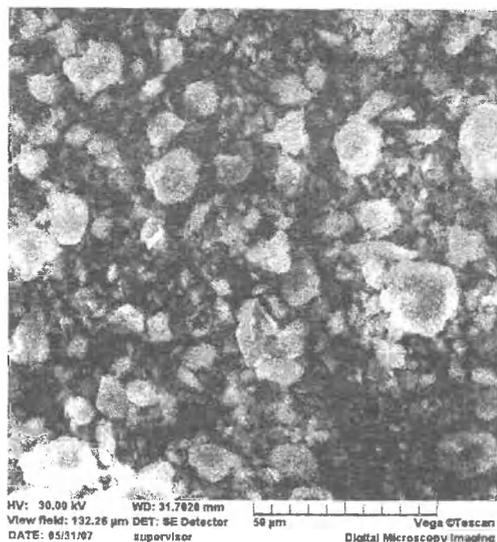


Рисунок 2 – Микрофотографии образцов глины после помола в планетарной мельнице: не модифицированного (а) и модифицированного (б).

Применение бисерной мельницы позволяет совместить процессы модифицирования и диспергирования. Особенностями процесса диспергирования в бисерной мельнице является возможность использования двухфазных систем (суспензий, эмульсий) грубодисперсных (размер частиц более 100 мкм) и получение на выходе высокодисперсных систем (размер частиц от 1 мкм до 1 нм).

Соответствующая степень дисперсности достигается применением мелющих тел микронной дисперсности. Такими мелющими телами могут служить частицы оксида кремния, входящие в состав глины и в силу большей своей твердости не подвергающиеся диспергированию. Находящиеся в суспензии ПАВ (мезогены) повышают эффективность диспергирования. Результатом такого диспергирования может быть получение нанопорошков при меньших энергозатратах (Рисунок 3).

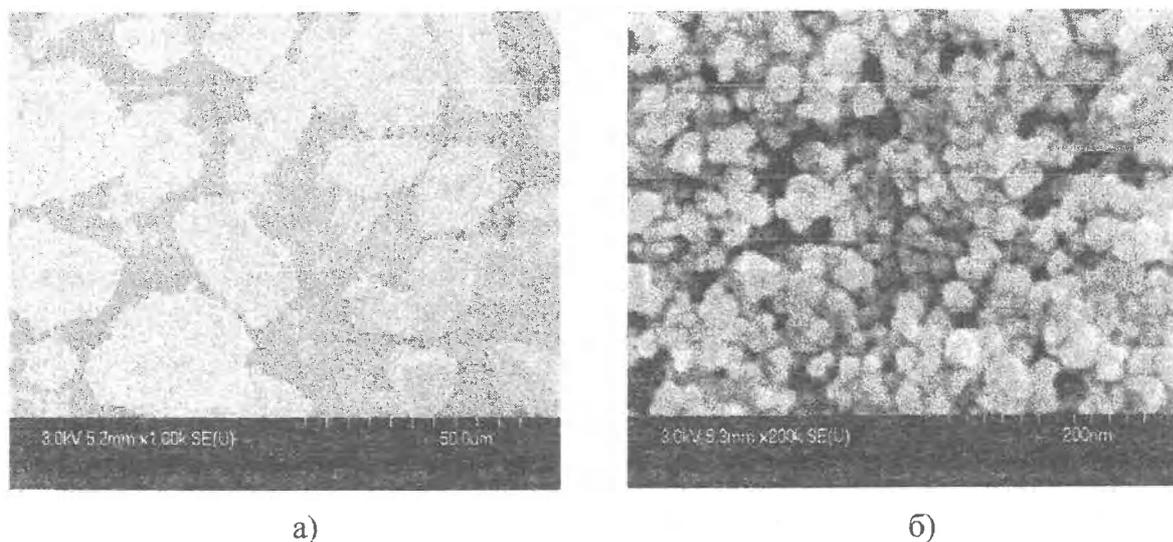


Рисунок 3 – Измельчение минерала: а - исходный образец; б- образец после измельчения в бисерной мельнице.

Для выявления общих закономерностей формирования структур в процессе получения наноматериала исследовались механизмы образования наночастиц, а также возможность управления характеристиками порошков с помощью ПАВ. С применением методов ИК-спектроскопии были изучены результаты диспергирования и модификации в присутствии органического гидрогеля и ПАВ, протекающие одновременно. Наличие характеристических полос поглощения для модифицированного материала и отсутствие их в исходных глинах свидетельствует о взаимодействии и образовании новых соединений монтмориллонита и модификатора по механизму хемосорбции, путем образования водородных связей или взаимодействия с межслоевым катионом по классическому способу получения органоглин.

На основе полученных результатов можно сделать следующее заключение.

Заключение. Модифицированные нанодисперсные глины можно применять в качестве основы огнетушащих порошков. Модифицирование целесообразно проводить в процессе диспергирования, т.к. наиболее эффективная прививка

модификатора осуществляется на свежееобразованную поверхность частиц бентонитовой глины. Гидрофобизаторами – модификаторами могут быть как традиционные кремнийорганические жидкости, так и мезогены, причем последние обладают свойствами ПАВ. Процессы механохимического диспергирования предпочтительно проводить с использованием бисерной мельницы в среде гидрогеля с добавками гидрофобизатора – модификатора.

Работа выполнялась в рамках ГППИ «Снижение рисков ЧС»

Литература

1. Бобрышева С. Н., Боднарук В. Б., Марченко М. В. Проблемы разработки современных эффективных средств универсального назначения /Матер. 4 Междунар. науч.-практ. конфер. «Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация» Минск, 6-8 июня, 2007, С. 249-258
2. Серов И.Н., Жабрев В.А., Марголин В.И. Проблемы нанотехнологии в современном материаловедении. www.aires.spb.ru, С. 1-25
3. Бентониты М.: Наука, 1980.-280 с.
4. Смирнов Е. П., Абызов А. М., Алесковский В. Б. Разработка фундаментальных основ химического модифицирования поверхности, получение нанокристаллических функциональных порошковых материалов //Сб. тр. Межвузовской науч.- технич. конфер. «Функциональные порошковые материалы 2001, С.-Петербург, ГТИ.
5. Бобрышева С. Н., Боднарук В.Б., Демченко Н. А. Влияние поверхностно-активных и адсорбционных характеристик жидких кристаллов на свойства конденсированных сред /Материалы международной научно-практической школы конференции «Славянтрибо-7», июнь 2006, С.-Петербург, С.7-15.

Поступила в редакцию 14.02.2008.

S. N. Bobrysheva, V.B. Bodnaruk, M. V.Marchenko
DISPERSION BASIS OF FIRE EXTINGUISHING POWDERS

The opportunity of the use of mineral resources of the Republic of Belarus as basis of fire extinguishing powders is shown.

The choice of energy economical method of dispersion and stabilization of the size of particles is grounded. For maintenance of required exploitation properties of the basis the modifier is determined, combining functions of surface active substance and water-repelling agent.