

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ВЫСОКОПОРИСТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, В ВОЛНЕ БЕСПЛАМЕННОГО ГОРЕНИЯ ГЕКСОГЕНА

Ю. М. Михайлов, В. С. Смирнов, Л. В. Жемчугова, В. В. Алёшин,
А. В. Бакешко

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432 Черноголовка, bav@icp.ac.ru

Показано, что волна беспламенного очагового горения балластированного гексогена способна устойчиво распространяться в гранулированной исходной смеси. Обнаружено, что при определенных условиях беспламенное горение гранулированных смесей, содержащих гексоген, может протекать в колебательном или фонтанирующем режиме. На основе процесса беспламенного горения гексогена разработан метод одностадийного получения высокопористых гранул, содержащих наноразмерные частицы кобальта или железа. Полученный гранулированный композиционный материал проявляет сопоставимую каталитическую активность в синтезе углеводородов методом Фишера — Тропша, отличаясь от существующих аналогов отсутствием пирофорных свойств.

Ключевые слова: прекурсоры, железо, кобальт, гранулы, беспламенное горение, наноразмерные частицы.

DOI 10.15372/FGV2023.9365
EDN EBZXKU

ВВЕДЕНИЕ

Известен метод получения высокопористых композиционных материалов, содержащих наноразмерные частицы некоторых переходных металлов, в процессе беспламенного горения энергетических материалов в балластированных системах [1, 2]. Показано, что такие материалы, содержащие частицы никеля, проявляют высокую каталитическую активность в реакции гидрогенизации углеводородов [2], а содержащие частицы железа и кобальта — в процессе синтеза углеводородов методом Фишера — Тропша [3, 4]. Для этих целей использовались каталитические материалы в виде порошков. Вместе с тем известно, что в химической технологии предпочтительнее использовать твердые катализаторы в гранулированном виде [5]. В связи с этим было сделано предположение, что такой гранулированный каталитический материал может быть получен непосредственно в процессе беспламенного горения исходной смеси в гранулированном виде.

Известны многочисленные примеры ис-

пользования процесса горения различных материалов в гранулированном виде для получения различных материалов [6, 7]. Кроме того, большое внимание уделяется исследованию горения древесины или угля в виде гранул [8, 9]. Поскольку беспламенное горение энергетических материалов в балластированных системах протекает в очаговом режиме с малыми скоростью и температурой [1], представлялось интересным проверить, сможет ли волна очагового горения отдельных гранул распространяться по совокупности этих гранул.

Целью работы была проверка возможности распространения беспламенного горения энергетического компонента по гранулированной исходной смеси, оптимизация условий его протекания и разработка на этой основе метода получения новых гранулированных материалов, содержащих наноразмерные частицы железа и кобальта.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ РЕАКТИВЫ И ПРИБОРЫ

В качестве энергетического компонента использовали нитрат целлюлозы (НЦ) с содержанием азота 12.6 % или циклотриметилентринитрамин (гексоген) марки «Г», ГОСТ

20395-74, в виде порошка с размерами частиц $30 \div 60$ мкм. Прекурсором железа служил формиат железа (III), а прекурсором кобальта — его карбонат, оба марки «ч».

В качестве связующего использовали гексометилендиизоцианат (ГМДИ) со степенью превращения NCO-групп не более 0,5, который получали по известной методике [10], или оксогидроксид алюминия (AlO(OH) , бёмыт) (ООО «Прима»).

Температурный профиль в реакционной зоне горения регистрировали с помощью хромель-алюмелевой термопары диаметром около 180 мкм. Сигнал от термопары после оцифровки на АЦП L14-440 (ЗАО «L-Card») записывали и обрабатывали на компьютере с использованием программного обеспечения PowerGraph 3.3.5 (ООО «ДИСофт»). Точность измерения температуры составляла ± 5 °С, времени — $\pm 0,1$ с.

Удельную поверхность получаемых материалов определяли методом БЭТ по низкотемпературной сорбции азота с помощью анализатора QUADRA-SORB SI («Quantachrome Instruments», USA).

Идентификацию соединений, входящих в состав получаемых твердых продуктов горения в виде суспензии в вазелиновом масле, проводили с помощью рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (Cu K_α -излучение, фильтр Cr). При расшифровке дифрактограмм использовали базу данных PDF2.

Фотосъемку изготовленных образцов и экспериментальной установки проводили цифровой фотокамерой Canon PowerShot A 650 IS.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Беспламенное горение гранулированного материала с наноразмерными частицами кобальта

Смесь исходных компонентов, состоящую из НЦ, карбоната кобальта и 20 % ГМДИ, перемешивали в тефлоновой ступке при комнатной температуре в течение 20 мин. Затем пластичную массу затирали в отверстия диаметром 5 мм тефлоновой пластины толщиной 4 мм. Сформированные гранулы выдавливали из пластины и прогревали в течение 2 ч при температуре 80 °С. В результате ГМДИ превращался в твердый полизицианурат (ПИ).



Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки

Исследование процесса беспламенного горения гранулированных образцов выполняли на экспериментальной установке, схема которой приведена на рис. 1.

Для организации процесса горения 50 г изготовленных гранул помещали в цилиндрический кварцевый реактор объемом 80 мл с крышками из дюралюминия. Реактор продувался чистым азотом при нормальном давлении. Процесс экзотермического разложения энергетического компонента инициировали никромовой спиралью, нагреваемой электрическим током до 550 °С. Далее реакционная зона распространялась по массе гранул в беспламенном автоволновом режиме за счет тепла, выделяющегося при частичном разложении энергетического компонента. За ходом процесса следили по распространению черной окраски продуктов превращения по массе розовых гранул (рис. 2). Выделяющиеся парогазовые продукты реакции уносились потоком азота.

Устойчивое горение гранулированного образца происходит при содержании НЦ в исходной смеси больше 30 %. При этом тепло распространяется в массе гранул только по отдельным направлениям, а значительная часть гранул остается непрореагировавшей. Если содержание НЦ в исходной смеси превы-

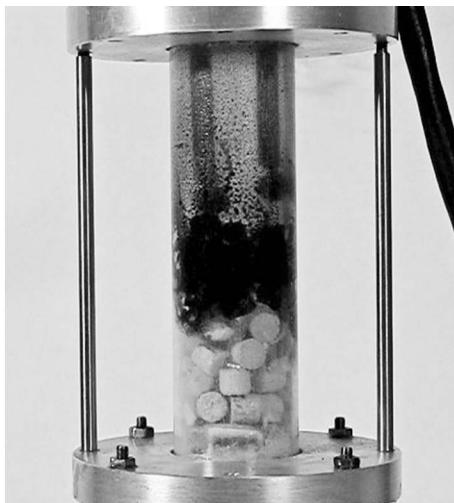


Рис. 2. Низкотемпературное горение гранулированной смеси НЦ, CoCO_3 и ПИ



Рис. 3. Твердые продукты горения гранулированной смеси 40 % НЦ, 40 % CoCO_3 , 20 % ПИ

шает 40 %, распространение низкотемпературного превращения в объеме гранул приобретает более массовый характер. Несмотря на локальную неравномерность продвижения фронта горения, лишь отдельные гранулы остаются не затронутыми процессом низкотемпературного превращения. При содержании НЦ больше 50 % фронт горения выравнивается, скорость распространения реакционной зоны и температура выделяющихся газов увеличиваются. В этих условиях происходит сильная карбонизация полимерной матрицы, что приводит к значительному снижению механической прочности сгоревших гранул.

В результате беспламенного горения об-

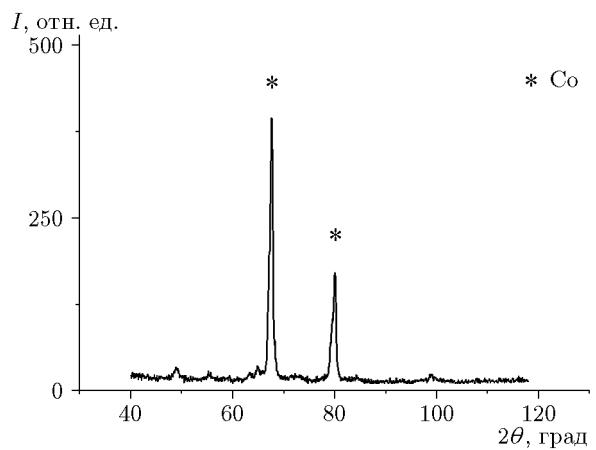


Рис. 4. Дифрактограмма твердых продуктов горения гранулированной смеси 40 % НЦ, 40 % CoCO_3 , 20 % ПИ

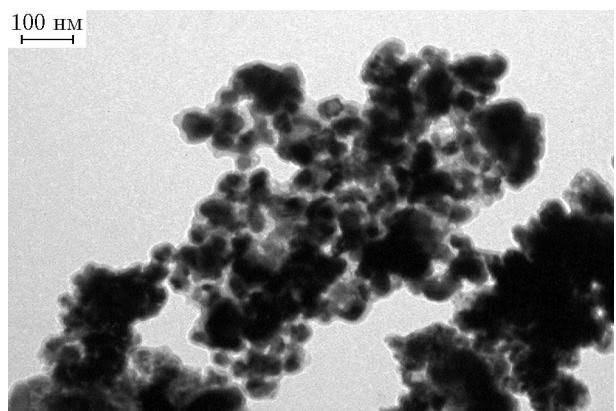


Рис. 5. TEM-изображение частиц кобальта в продуктах горения гранулированной смеси 40 % НЦ, 40 % CoCO_3 , 20 % ПИ

разуются высокопористые гранулы, сохраняющие исходную форму и размеры (рис. 3). Удельная поверхность полученного пористого материала в виде гранул составила около $46 \text{ m}^2/\text{г}$.

На рентгеновской дифрактограмме продуктов горения присутствуют только рефлексы кобальта (card PDF2 000-15-0806, рис. 4). Уширение этих рефлексов свидетельствует о малом размере соответствующих кристаллитов. Средний размер частиц кобальта, выделенных из продуктов горения этих гранул, по результатам просвечивающей электронной микроскопии (TEM), составляет около 40 нм (рис. 5).

Вместе с тем обнаружено, что полное восстановление карбоната кобальта в гранулах происходит только в верхней и средней частях

реактора. В нижней части восстановление кобальта лишь частичное из-за малой длительности воздействия высоких температур и восстанавливающих газов на образующиеся продукты.

Беспламенное горение гранулированного материала с наноразмерными частицами железа и кобальта

Так как для полного восстановления железа требуется значительно более высокий уровень температур [3], то в качестве основного энергетического компонента был выбран гексоген. Кроме того, в связи с неполным восстановлением кобальта в реакторе объемом 80 мл был изготовлен экспериментальный реактор горения объемом 300 мл. Предполагалось, что в реакторе большего объема удастся добиться более полного восстановления прекурсоров.

В результате предварительных исследований было показано, что полное восстановление прекурсоров железа и кобальта происходит при содержании гексогена в исходной смеси не менее 40 %. Развиваемая при этом температура превышает 600 °C, что приводит к полной карбонизации полимерного связующего и потере механической прочности получаемых гранул. В качестве более термостойкого связующего был выбран бёмит, который широко применяется при изготовлении гранулированных катализаторов.

В результате оптимизации соотношения компонентов было показано, что полное восстановление прекурсоров железа и кобальта происходит при содержании гексогена в исходной смеси более 40 %. При этом содержание формата железа в исходной смеси составляло 30 %, карбоната кобальта — 10 %, бёмита — 20 %. Горящая масса гранул раскаляется до красного цвета, а черного цвета продукты реакции распространяются по массе коричневых гранул.

Обнаружено, что в ходе беспламенного горения температура выделяющихся газов в центре массы гранул периодически повышается (рис. 6). По-видимому, это связано с возникновением автоколебаний скорости распространения низкотемпературного горения. Быстрое распространение процесса по гранулированной массе происходит не постепенно, а лишь после того, как прогреется какой-то объем этих гранул.

В ходе исследования влияния скорости продувки азотом на горение гранулированной

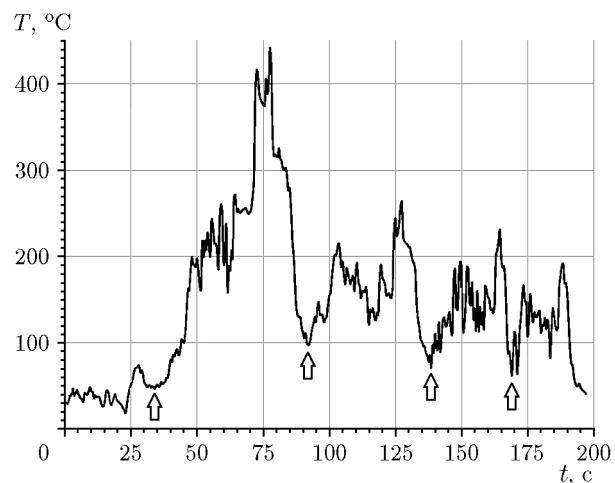


Рис. 6. Зависимость температуры выделяющихся газов при горении гранулированного образца от времени:

стрелками обозначено начало быстрого роста температуры

смеси было зафиксировано новое явление. При определенной скорости подачи азота более легкие горевшие гранулы начинают фонтанировать вверх из центра реактора и затем опускаются вниз по его периферии. Неожиданным оказалось то, что этот режим сохраняется после полного прекращения потока азота. Это дает основание назвать такой режим горения гранулированной смеси фонтанирующим.

В результате горения получены черные гранулы с удельной поверхностью $8.1 \text{ м}^2/\text{г}$, содержащие в основном частицы железа (PDF2 000-06-0696), кобальта (PDF2 000-15-0806) и некоторое количество оксида железа (II) (PDF2 000-77-2355) (рис. 7). Средний размер частиц металлов, выделенных из продуктов горения этих гранул, по результатам просвечивающей электронной микроскопии составляет около 60 нм (рис. 8).

Полученный гранулированный пористый материал, содержащий наноразмерные частицы кобальта и железа, был испытан в ИНХС РАН им. А. В. Топчиева на каталитическую активность при синтезе углеводородов методом Фишера — Тропша. Материал показал достаточно высокую каталитическую активность [4], сопоставимую с таковой для железо-кобальтовых катализаторов, получаемых традиционными способами, но в отличие от них он не пирофорен.

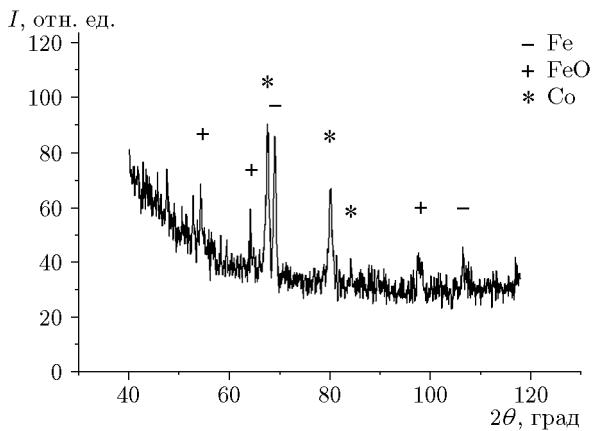


Рис. 7. Дифрактограмма твердых продуктов горения гранулированной смеси гексогена, формиата железа, CoCO_3 , ПИ

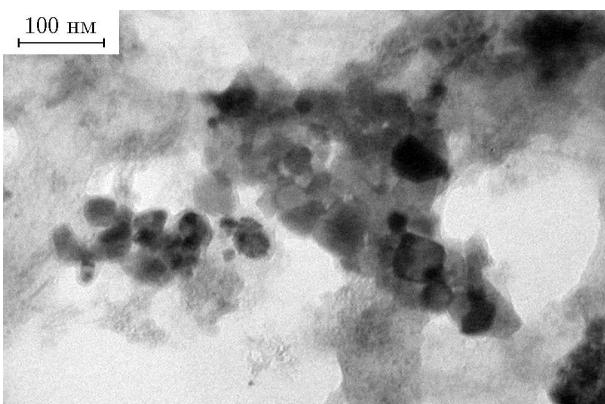


Рис. 8. TEM-изображение частиц металлов в продуктах горения гранулированной смеси гексогена, формиата железа, CoCO_3 , ПИ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что процесс низкотемпературного горения энергетических соединений способен устойчиво протекать в гранулированной исходной смеси.

Доказано, что таким способом можно получать гранулированные композиционные материалы, содержащие наноразмерные частицы железа и кобальта.

Обнаружено, что в определенных условиях низкотемпературное горение может протекать в колебательном или фонтанирующем режиме.

Полученные гранулированные высокопористые композиционные материалы, содержащие наноразмерные частицы переходных металлов, могут быть использованы в качестве катализаторов процессов органического синтеза.

Авторы выражают благодарность А. М. Колесниковой за помощь в дешифровке результатов рентгеновских дифрактограмм и А. Ю. Крыловой за проверку каталитической активности полученных материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме государственного задания Федеральному исследовательскому центру проблем химической физики и медицинской химии РАН (номер госрегистрации 124020100045-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов Ю. М., Алешин В. В. Низкотемпературное волновое превращение энергетических материалов в балластированных конденсированных системах // Изв. РАН. Сер. хим. — 2011. — № 9. — С. 1772–1779. — EDN: TMHAJR.
2. Михайлов Ю. М., Алешин В. В. Низкотемпературные волновые превращения в балластированных энергетических системах и получение наноразмерных частиц металлов и их соединений // Докл. АН. — 2012. — Т. 442, № 2. — С. 206–210. — EDN: OOWUTP.
3. Mikhailov Yu. M., Aleshin V. V., Zhemchugova L. V., Kovalev D. Yu. Transformations of iron (III) precursors in a wave of flameless RDX combustion // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2018. — V. 27, N 3. — P. 162–166. — DOI: 10.3103/S106138621803007X.
4. Михайлов Ю. М., Алешин В. В., Жемчугова Л. В., Куликова М. В., Панин А. А., Сагитов С. А., Куркин В. И., Крылова А. Ю., Хаджиев С. Н. Синтез Фишера — Тропша в присутствии композиционных материалов, содержащих наночастицы железа и кобальта // Химия и технология топлив и масел. — 2012. — № 4. — С. 3–8. — EDN: PAZRYD.
5. Классен П. В., Гришаев И. Г., Шоммин И. П. Гранулирование. — М.: Химия, 1991.
6. Яценко В. В., Самборук А. Р., Амосов А. П. Получение металла при сжигании гранулированной термитной смеси // Изв. Самар. науч. центра РАН. — 2010. — Т. 12, № 4. — С. 298–304. — EDN: MSPSYR.

7. Сеплярский Б. С., Абзалов Н. И., Кочетков Р. А., Лисина Т. Г. Влияние содержания поливинилбутираля на режим горения гранулированной смеси $(\text{Ti} + \text{C}) + x\text{Ni}$ // Хим. физика. — 2021. — Т. 40, № 3. — С. 23–30. — DOI: 10.31857/S0207401X21030109. — EDN: SOMJCF.
8. He F., Behrendt F. Experimental investigation of natural smoldering of char granules in a packed bed // Fire Saf. J. — 2011. — V. 46, N 7. — P. 406–413. — DOI: 10.1016/j.firesaf.2011.06.007.
9. Rebaque V., Ertesvåg I. S., Mikalsen R. F., Steen-Hansen A. Experimental study of smouldering in wood pellets with and without air draft // Fuel. — 2020. — V. 264. — 116806. — DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116806.
10. Бадамшина Э. Р., Григорьева В. А., Комратова В. В., Кузаев А. И., Батурина С. М. Исследование процесса полициклогексаметилендиизоцианата и анализ продуктов реакции методом ГПХ // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. — 1990. — Т. 32, № 6. — С. 1304–1308.

Поступила в редакцию 29.06.2023.

После доработки 31.08.2023.

Принята к публикации 11.10.2023.