

*М.С. Чуриков, Т.Ю. Долгополова, А.В. Максименко,
А.А. Баранов*

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЛАБОРАТОРНОМ РЕАКТОРЕ НА БАЗЕ АППАРАТА ПУЛЬСИРУЮЩЕГО ГОРЕНИЯ

К технологическим возможностям аппаратов пульсирующего горения (АПГ), которые можно использовать в схемах синтеза углеродных наноструктурных материалов (УНМ), относятся:

– получение катализатора синтеза УНМ методом термического разложения водного раствора азотнокислых солей Ni и Mg в присутствии органического восстановителя (глицин) методом впрыска прекурсора в аэродинамический клапан АПГ с последующей сепарацией твердых мелкодисперсных частиц катализатора из продуктов сгорания на выходе резонансной трубы [1];

– рекуперативный нагрев жидких сред [2], например, на стадиях подготовки катализаторного прекурсора и кислотной отмычки УНМ от частиц катализатора [3];

– проведение эндотермических реакций с рекуперативным подводом тепла от АПГ в реакционную зону, в частности синтез УНМ методом газофазного химического осаждения в присутствии катализатора [4].

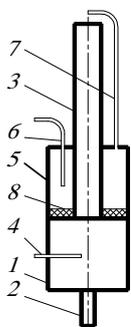


Рис. 1. Схема реактора синтеза УНМ на базе АПГ:

- 1 – камера сгорания; 2 – аэродинамический клапан;
3 – резонансная труба; 4 – патрубок подачи топлива;
5 – реакционная камера синтеза УНМ;
6 – патрубок подачи углеродсодержащего газа;
7 – патрубок отвода и утилизации продуктов пиролиза; 8 – слой катализатора

Техническая реализация процесса синтеза УНМ с использованием АПГ отличается простотой конструктивного оформления реактора, малыми энергозатратами и возможностью утилизировать газообразные продукты пиролиза при получении целевого продукта.

Нами спроектирован и совместно с ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов) изготовлен лабораторный реактор по пат. РФ № 2343188 [5]. В отличие от конструкции, представленной в [5], АПГ с реакционной камерой (рис. 1) устанавливался жестко на раме без возможности его перемещения на упругих опорах за счет пульсирующего выхлопа продуктов сгорания, в связи с чем не происходило виброожижение слоя катализатора. Кроме этого, отсутствовала рубашка для предварительного нагрева пиролизного газа, и продукты пиролиза утилизировались сжиганием не в камере сгорания, а в условиях воздействия высокотемпературного выхлопа на выходе из резонансной трубы.

Таким образом, в экспериментальных исследованиях преследовалась цель показать потенциальную возможность использования предложенного типа реакторов синтеза УНМ.

Во всех опытах соблюдалась следующая последовательность:

1) подключение АПГ к газовой магистрали (баллон с пропан-бутановой смесью) посредством газового редуктора и регулятора расхода;

2) подключение свечи зажигания с электродами, находящимися в камере сгорания, к блоку розжига и контроль работоспособности на слух, по характерному звуку разряда;

3) подвод внешнего стартового воздуха от воздушного компрессора через специальную трубку, помещенную в аэродинамический клапан АПГ;

4) подключение реакционной камеры к стенду, обеспечивающему регулируемую подачу инертного газа (аргон) и пропан-бутановой смеси с помощью ротаметров марки 0,16 ГУЗ;

5) загрузку навески сыпучего катализатора в реакционную камеру;

6) запуск АПГ по схеме стартовый воздух – свеча зажигания – топливо и прогрев конструкции в течение 5...7 мин до появления характерного коричнево-красного или темно-красного цветов каления наружных стенок камеры сгорания АПГ, соответствующих нагреву до 630...680 °С;

7) подачу в реакционную камеру инертного газа (аргон) для вытеснения воздуха (1 мин);

8) подачу в реакционную камеру пропан-бутановой смеси для синтеза УНМ в течении 30...60 мин;

9) отключение АПГ перекрытием регулятора подачи топлива;

10) отключение подачи пропан-бутановой смеси на синтез УНМ;

11) подачу в течение 20 мин инертного газа для продувки реакционной камеры и охлаждения реактора, а также подачу воздуха внутрь АПГ для ускорения охлаждения;

12) отключение подачи инертного газа, воздуха и отсоединение реактора от газовых магистралей;

13) выгрузку углеродного продукта из реактора;

14) кислотную отмывку продукта от частиц катализатора;

15) сушку в вакуумной печи.

Полученные образцы отправлялись на диагностику в Воронежский государственный технический университет, где с помощью сканирующего микроскопа JSM-6380 проводился анализ, показавший наличие в составе материала одиночных многослойных нанотрубок диаметром 50...70 нм и связок из многослойных нанотрубок.

1. Результаты экспериментов по синтезу УНМ в реакторе на базе АПГ с тепловой мощностью 6 кВт

Размер частиц NiO/MgO катализатора, мм	Масса катализатора $m_{кк}$, г	Расход пиролизного газа, л/ч	Расход топлива, л/ч	Время синтеза, мин	Масса полученного продукта $m_{п}$, г	Удельный выход УНМ $\frac{m_p - m_{kt}}{m_{kt}}$, г/г _{кк}
0,071	2,037	7,5	180	30	6,760	2,319
0,071	2,002	7,5	178	60	12,022	5,005
0,1	2,025	7,5	182	60	11,468	4,663
неизмельченный (после выгрузки из муфельной печи)	11,500	7,5	180	45	14,520	0,263
0,071	11,022	7,5	180	60	15,140	0,374

Анализ экспериментальных данных, полученных в ходе экспериментов (табл. 1), позволяет сделать следующие выводы:

1. Меньшая засыпка катализатора обеспечивает рост выхода, т.е. реализуется синтез в тонком неподвижном слое катализатора – как в емкостных реакторах вертикального исполнения с использованием диска подложки [6].

2. Увеличение времени синтеза приводит к росту выхода УНМ за счет прогрева всех конструктивных элементов и увеличения лучистой составляющей передачи тепла от нагретых стенок к слою катализатора и к многоатомному углеродсодержащему газу.

3. Неподвижный слой с большой высотой не обеспечивает получение УНМ в больших количествах из-за плохого доступа газа к нижним слоям катализатора. Поэтому актуальным является виброожижение слоя за счет наличия в реакторе скоростного пульсирующего выхлопа продуктов сгорания при установке реактора на упругое основание.

4. Можно ожидать увеличение выхода УНМ при снижении подачи пиролизного газа за счет его лучшего прогрева в реакционной камере (расход в экспериментах лимитировался возможностью ротаметра 0,16 ГУЗ и тем обстоятельством, что при форсированной подаче наблюдался унос катализаторных частиц мелкой фракции).

5. С целью обеспечения равномерного прогрева реакционной зоны необходима установка рационального слоя теплоизоляции на наружных поверхностях камеры сгорания АПГ и реакционной камеры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ткачев, А.Г. Получение катализатора синтеза углеродных наноструктурных материалов в аппарате пульсирующего горения / А.Г. Ткачев, А.А. Баранов // Химическая технология. – 2007. – Т. 9, № 1. – С. 12 – 16.
2. А.с. 1613795 СССР, МКИ⁵ F 22 В 01/26. Парогенератор / В.С. Северянин, Ф.А. Верулейшвили, В.К. Кацевич ; опубл. 15.12.90, Бюл. № 46.
3. Чуриков, М.С. Перспективы использования техники пульсирующего горения в технологической схеме получения углеродных наноструктурных материалов / М.С. Чуриков, С.А. Мельников, А.А. Баранов // Инновационный менеджмент в сфере высоких технологий: Всероссийская школа-семинар 22 – 25 окт. 2007 г. – Тамбов, 2008.С. 217 – 219.
4. Pat. 5059404 US, Int. Cl.⁵ B 01 J 8/18. Indirectly heated thermochemical reactor apparatus and process / Momtaz N. Mansour, Kanda-Swamy Durai-Swamy, David W. Warren, Sherman Oaks. 22.10.1991.
5. Пат. 2343188 Российская Федерация, МПК⁷ C 10 L 3/10. Реактор для получения углеродного материала каталитическим пиролизом углеводородсодержащих газов / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев, А.А. Баранов, Н.Р. Меметов, А.А. Пасько, И.Н. Шубин, В.Л. Негров ; опубл. 10.01.2009, Бюл. № 1.
6. Ткачев, А.Г. Концепции конструирования промышленного оборудования синтеза углеродных наноструктурных материалов / А.Г. Ткачев, А.А. Баранов // Современные тенденции развития нанотехнологий и наноматериалов : сб. тр. Междунар. конф. 23–24 мая 2007 г. – Астрахань : Издательский дом «Астраханский университет», 2007. – С. 63–64.

Кафедра «Техника и технологии машиностроительных производств»