

*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 отмывки 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].

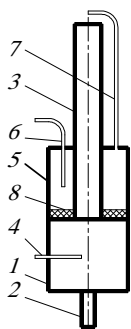


Рис. 1. Схема реактора синтеза УНМ на базе АПГ:

- 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 $\frac{m_{п} - m_{кк}}{m_{кк}}$, 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»