

УДК 662.216.5:546.26

ВЛИЯНИЕ КАРБЕНИЗИРОВАННОЙ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НИТРАТА АММОНИЯ И НИТРАТА ГИДРОКСИЛАММОНИЯ**^{1,2}М.К. Атаманов*, ^{1,2}А.Р. Керимкулова, ³Рашид Амроусе, ^{1,2}А.Е. Баккара, ³Кейчи Хори, ^{1,2}З.А. Мансуров**¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан.²Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан.³Японское агентство аэрокосмических исследований, Сагамихара, Япония

*e-mail: mk.atamanov@gmail.com

Аннотация

Представлены экспериментальные результаты влияния карбенизированной рисовой шелухи (КРШ-475, K_2CO_3) на термическое разложение нитрата аммония (NH_4NO_3) и водного раствора нитрата гидроксиламмония 95% (HAN, $NH_2OH \cdot HNO_3$). Термический анализ разложения данной системы исследованы с помощью дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГ) при скорости нагрева системы $5^\circ C/мин$ для нитрата аммония и $10^\circ C/мин$ для нитрата гидроксиламмония в среде азота ($N_2 - 100 см^3/мин$).

Ключевые слова: нитрат аммония (NH_4NO_3), нитрат гидроксиламмония (HAN), карбенизированная рисовая шелуха (КРШ-475), дифференциально термогравиметрический анализ, скорость нагрева, термический анализ, кинетические параметры.

Введение

Рисовая шелуха органический продукт сельскохозяйственного отхода, который за ненужностью сжигается в крупных объемах по всему миру. Но последние исследования показали, что структура этого природного материала имеет множество особенностей. При высокотемпературной карбенизации рисовой шелухи можно получить очень интересный и уникальный материал, который пригоден для применения во многих отраслях и научных разработках. Высокая пористость, механическая устойчивость и сорбционные свойства делают его привлекательным для применения в медицине, в сельском хозяйстве, в химической отрасли и т.д. Полученный углерод из карбенизации рисовой шелухи является очень дешевым и экологически чистым продуктом, который трудно обойти стороной [1].

Углерод из карбенизированной рисовой шелухи подвергается щелочной активации для увеличения его удельной площади, которая в среднем составляет $1000 - 1200 м^2/г$. Исходное вещество в процессе энтеросорбции обладают высокой сорбционной способностью солей тяжелых металлов, газов, кислот органических

веществ и т.д. Еще одной особенностью рисовой шелухи является в том, что она имеет в своем составе высокую концентрацию нерастворимых силикатов, которые удаляются при деминерализации углерода [2]. Активированный углерод марки КРШ-475 прошел стадии первичной очистки, сушки, высокотемпературной карбенизации и активирован с помощью соли K_2CO_3 при температуре $900^\circ C$ для деминерализации нерастворимых силикатов кальция и магния. Материал представляет собой легкий черный порошок, не имеющий запаха и вкуса.

Данная статья является логическим продолжением ранее опубликованных результатов в международных тезисах, где обсуждались результаты исследования влияния углеродсодержащих полимеров на термическое разложение нитрата аммония [3]. В работе представлены данные о влиянии полимера Декстран на понижение активационной энергии нитрата аммония.

Целью исследования является получение экспериментальных данных о влиянии углеродных материалов на процесс термического и каталитического разложения высокоэнергетических материалов как нитрата аммония NH_4NO_3 и HAN с использованием аппарата термического анализа ДТА-ТГ и ДСК и реактора периодического действия. Провести исследование влияния карбенизированной рисовой шелухи марки КРШ-475 на широко известный и распространенный окислитель нитрат аммония (NH_4NO_3) и 95 %-й водный

раствор высокоэнергоемкого вещества нитрата гидроксиламмония HAN , $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$. Нитрат аммония интересен тем, что при разложении высвобождает большое количество азотной (HNO_3) и азотистой (HNO_2) кислоты, которые и являются основными источником кислорода, к тому же селитра весьма дешевое и распространенное вещество, не требующее дополнительной лицензии на хранение и транспортировку [4]. Стоит отметить желательную безводность нитрата аммония, которая не допустит VI и III фазового перехода при нагреве. Но даже при этих условиях нитрат аммония обладает весьма высокой начальной температурой разложения примерно 270°C , который является естественной преградой для инициирования исходных составов составов. По сей день существует задача разработки новых эффективных катализаторов для нитрата аммония. Что вызвало интерес для более глубокого изучения влияния углерода на этот весьма высокоэнергоемкий окислитель.

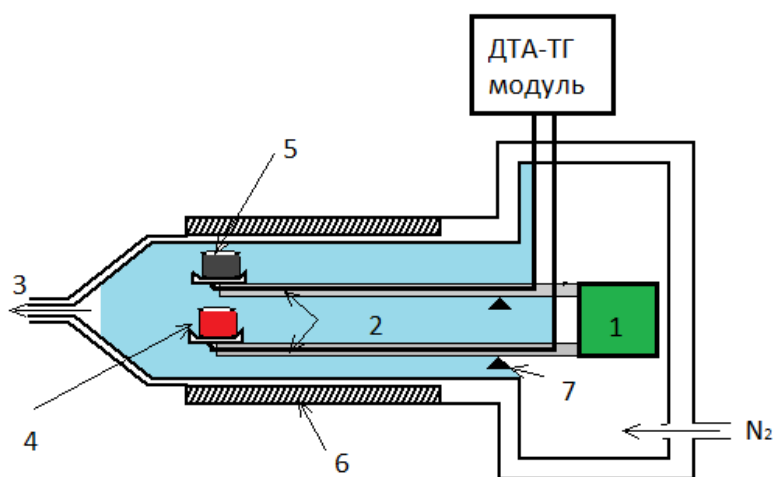
Вторым окислителем был выбран 95 % водный раствор нитрата гидроксиламмония HAN , который рассматривается в числе вероятных заменителей гидразина широко приме-

няемого в космической индустрии. Он менее токсичен, имеет высокую плотность и характеристики, превосходящие большинство используемых энергоемких материалов, привлекателен в качестве основного окислителя для гибридных ракет.

Экспериментальная часть

Кинетические исследования были проведены методом дифференциального термического анализа. Термически анализ объединяет в себя несколько методов исследования, такие как ДТА-ТГ и ДСК и т.д. Данные методы позволяют решить многообразные задачи, например теплота и температура фазовых переходов исследуемых веществ.

В данной работе применялся модулированный ДТА прибор, работающий на интервале температур от -180 и $+725^\circ\text{C}$ и точностью $\pm 0,05^\circ\text{C}$ и со скоростью нагрева от $0,1$ до $25^\circ\text{C}/\text{мин}$ с образцом весом до 200 мг с вертикальной загрузкой образцов. Для проведения эксперимента использовали алюминиевые тигли.



1 – Весы 2- термopара 3-выход отработанных газов 4-Исследуемый образец
5- Эталонный образец 6- нагреватель 7- Опоры

Рис. 1 – Экспериментальная установка для термического анализа (ДТА-ТГ) влияния карбонизированной рисовой шелухи

На рис. 1 представлена подробная схема установки для термического разложения составов нитрат аммония/КРШ – 475 и HAN /КРШ – 475. Скорости нагрева системы была установлена $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в среде азота (N_2 – $100\text{см}^3/\text{мин}$).

На таблице 1 и таблице 2 приведены данные о соотношении исследуемых образцов из нитрата аммония/КРШ – 475 и 95%-го водного раствора HAN /КРШ – 475, их общий вес, среда проведения эксперимента и эксперимен-

тальные параметры установки для термического анализа ДТА-ТГ.

Для исследования влияния активированного углерода на нитрат аммония были выбраны 4 состава с различной концентрацией КРШ – 475 при его соотношениях 1-10% относительно нитрата аммония и 3 состава с различ-

ной концентрацией КРШ – 475 к 95% водному раствору HAN. Для более детального анализа начала точки разложения нитрата аммония и нитрата гидроксиламмония была выбрана скорость нагрева образцов в $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ что позволяет исключить резкие скачки температуры при нагреве.

Таблица 1 – Соотношение исследуемых продуктов в системе нитрат аммония NH_4NO_3 и карбонизированная рисовая шелуха КРШ – 475

№	Название образца	Скорость Нагрева $^\circ\text{C}/\text{мин}$	Соотношение образцов, %	Вес образцов, мг	Дисперсность частиц, мкм	Газовая среда
1	NH_4NO_3	5	100	3.00 ± 0.01	250	N_2
2	NH_4NO_3 /КРШ - 475	5	99/1	3.00 ± 0.01	250	N_2
3	NH_4NO_3 /КРШ - 475	5	97/3	3.00 ± 0.01	250	N_2
4	NH_4NO_3 /КРШ - 475	5	95/5	3.00 ± 0.01	250	N_2

Таблица 2 – Соотношение исследуемых продуктов в системе 95% раствора нитрат гидроксиламмония и карбонизированная рисовая шелуха КРШ – 475

№	Название образца	Скорость нагрева, $^\circ\text{C}/\text{мин}$	Соотношение образцов, %	Вес образцов, мг	Дисперсность частиц КРШ-475, мкм	Газовая среда
1	NH_4NO_3	10	100	2.00 ± 0.01	500	N_2
2	NH_4NO_3 /КРШ - 475	10	90/10	2.00 ± 0.01	500	N_2
3	NH_4NO_3 /КРШ - 475	10	80/20	2.00 ± 0.01	500	N_2

Результаты и обсуждения

Термический анализ разложения NH_4NO_3 и КРШ – 475.

Результаты калориметрического исследования процессов протекающих при термическом разложении нитрата аммония (NH_4NO_3) и карбонизированной рисовой шелухи (КРШ – 475) представлены на рис. 2-5.

Представленные результаты это анализ кривых температуры (ТЕМ), которые характеризуют образцы точках декомпозиции и максимальной температуры пиков, (DTA) данные скорости поглощения теплового потока составом, который выражается в (Ватт *с/мг) и

суммарное изменение массы образца (ТГ) с исходной точки до полного разложения. Стоит отметить, что эти три параметра являются взаимно незаменимыми и несут персональную информацию о кинетических параметрах составов.

На рис 2. представлен термический анализ разложения образца мелкодисперсного порошка нитрата аммония (NH_4NO_3 -100%). На зависимости кривой $m(\text{DTA})$ можно выделить несколько эндотермических пиков сопровождающихся стадиями плавной потери массы. На начальном участке (вплоть до $\sim 125^\circ\text{C}$) происходит ощутимое уменьшение массы, что, скорее всего, связано с потерей химических связи

воды. На 16 – ой минуте наблюдается начало непрерывной эндотермической реакции до полного разложения нитрата аммония. При 123,6 °C эндотермический пик свидетельствует о полном испарении воды. Начиная с точки значения температуры в 177,2 °C до 267 °C, в образце происходит непосредственное разложение нитрата аммония.

Рис. 3 представляет термический анализ разложения NH_4NO_3 – 99% и КРШ-475 – 1%. При добавлении 1 % КРШ-475 можно отме-

тить резкое снижение поглощаемого образцом тепла. Снижение потери массы и сокращение времени полного разложения состава до 24 минут, в то время как точка полной декомпозиции состава NH_4NO_3 – 100% проходит на 27 минуте эксперимента при температуре 254,6 °C происходит полное разложение исследуемого образца. Скорость теплового потока в данном образце составляет 2759,9 Ватт * с/мг что, несомненно, ниже в сравнении с результатом из рисунка 2.

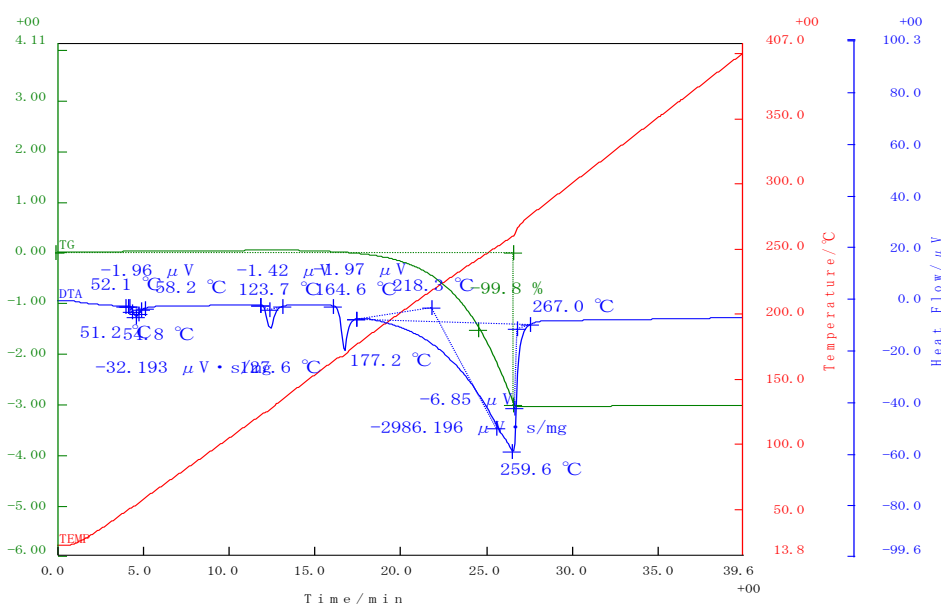


Рис. 2 – ДТА-ТГ график термического разложения NH_4NO_3 100%

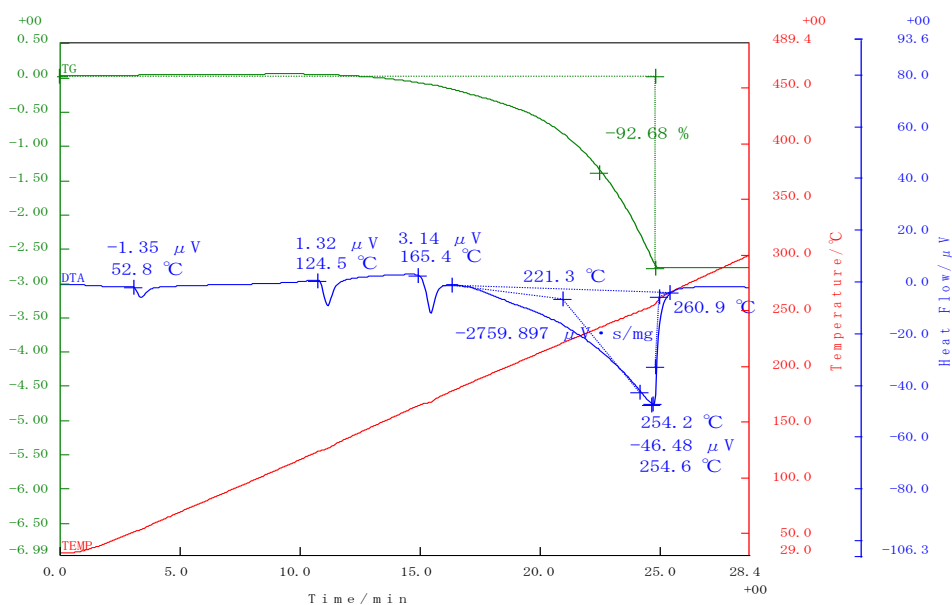


Рис. 3 – ДТА-ТГ график термический анализ разложения NH_4NO_3 – 99% и КРШ-475 – 1%.

На рис.4 и рис. 5 можно наблюдать продолжение активности снижения значения тем-

пературы декомпозиции, времени и затраченной энергии для полного разложения образцов.

Происходящее можно объяснить эффектом влияния карбонизованной рисовой шелухи на окислитель. На обоих рисунках заметно снижена точки перехода I фазы к фазе плавления аммиачной селитры, она находится на более низком уровне температуры в $164,5^\circ\text{C}$ после которой следует пик в 245°C которая является максимальной температура разложения в данном составе нитрата аммония.

По результатам изменения поглощения теплового потока образцом можно предполо-

жить о участие углерода в разложении нитрата аммония в роли элементарного горючего. Но стоит отметить, что у всех трех образцов с КРШ-475 наблюдается понижение начальной температуры декомпозиции с $177,2^\circ\text{C}$ до $164,5^\circ\text{C}$, что характерно для каталитической реакции. При концентрации КРШ-475 – 3% скорость теплового потока снизилась до $2515,9 \text{ Ватт} \cdot \text{с/мг}$ что, свидетельствует в пользу несомненного влияния углерода процесс термической декомпозиции аммиачной селитры.

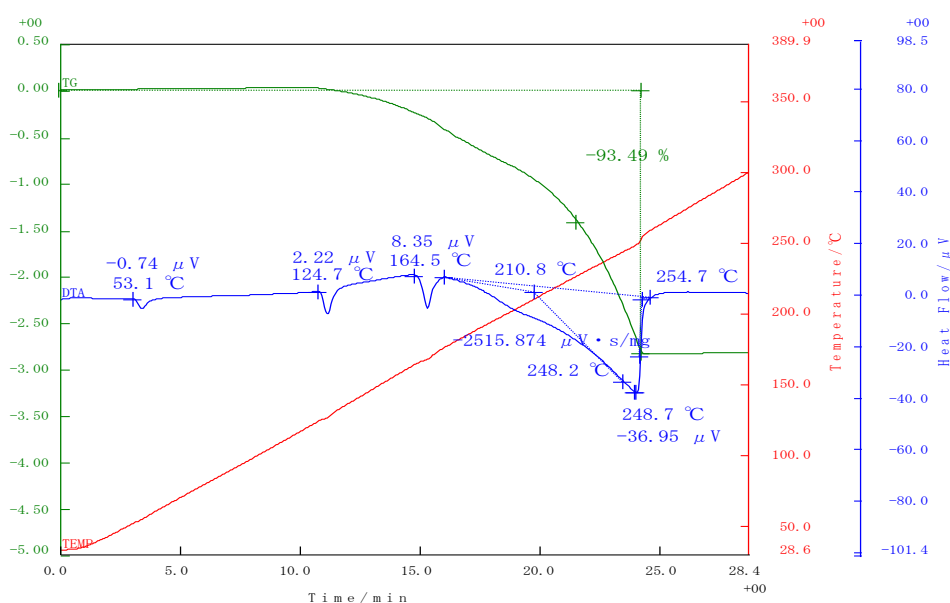


Рис. 4 ДТА-ТГ график термический анализ разложения NH_4NO_3 – 99% и КРШ-475 – 3%.

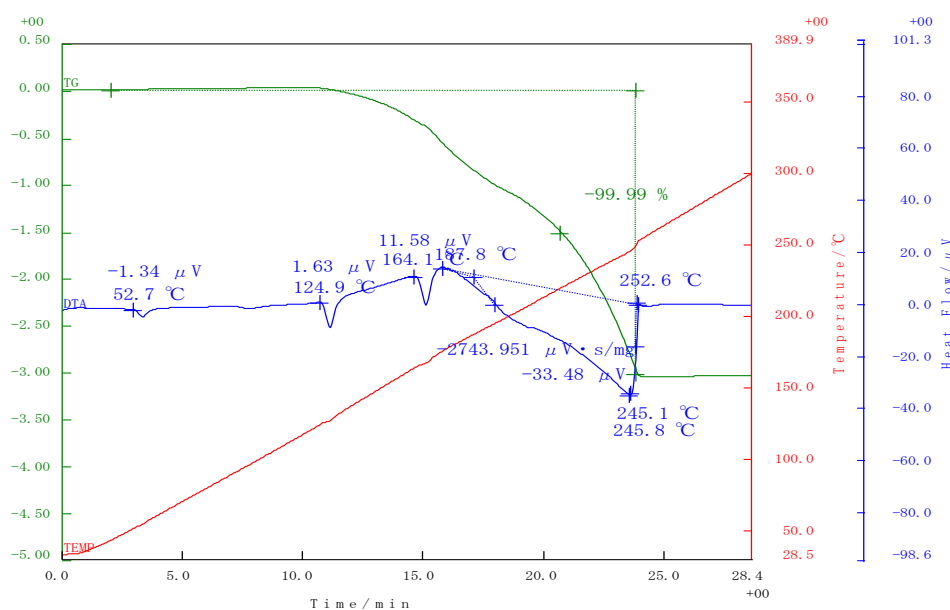


Рис. 5 ДТА-ТГ график термического разложения NH_4NO_3 95% / КРШ-475 – 5 %;

Результаты анализов ДТА-ТГ, для всех апробированных образцов дают положительную информацию о кристаллической структу-

ре нитрата аммония с присущими ей фазовыми переходами (Таблица 3), в которых отсутствуют ступени IV-III они, как известно [8-10]

встречается в составах аммиачной селитры с содержанием большего объема воды. Температурная граница фазовых переходов IV-II на образце 100%-го нитрата аммония находится в диапазоне 51.25 °C -123.7 °C. Их можно наблюдать на рис. 2-5 на кривой (DTA). Далее следует фазовый переход II-I в диапазоне 123.7 °C, который соответствуют точке плавления всего состава. Данный процесс происходит при температуре 177.2 °C, после чего начинается процесс полного разложения состава, который отображается в основном эндотермическом пике и отображает максимальную темпе-

ратуру состава около 259.6 °C. При добавлении и увеличении концентрации углерода КРШ-475, наблюдается как понижение так и повышение температуры в каждом из фазовых переходов нитрата аммония. Для VI-II температура колеблется с 51.25 °C до 52.7 °C, II-I наблюдается плавное повышение температуры с 123.7 °C до 124.9 °C. В основном же значимым значением является температура точки полного разложения, которая в составе 95% NH_4NO_3 /5% КРШ – 475, снижется до 14.5 градуса тем самым показывая лучший результат из всех композиции.

Таблица 3 – Данные о эндотермических фазовых переходах нитрат аммония в зависимости от соотношения карбонизированной рисовой шелухи КРШ – 475

Название образца	Скорость нагрева	Фазовые превращения, °C			
		VI-II	II-I	I- плав.	Декомпозиция
100% NH_4NO_3	5 °C/ мин	51.25	123.7	177.2	259.6
99 NH_4NO_3 /1КРШ - 475	5 °C/ мин	52.5	124.5	165.4	264.2
97 NH_4NO_3 /3КРШ - 475	5 °C/ мин	53.1	124.7	164.5	245.7
95 NH_4NO_3 /5КРШ - 475	5 °C/ мин	52.7	124.9	164.1	245.1

Термический анализ разложения 95 %HAN и КРШ – 475

На рис. 6 приведены результаты дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГ) влияния КРШ – 475 на 95 % водный раствор нитрата гидроксиламмония.

Скорости нагрева в калориметрической камеры была установлена в 10 °C/мин в среде азота (N_2 - 100см³/мин). Образцы были помещены в алюминиевые тигли с вертикальной загрузкой.

На графике (а) представлены данные термического разложения образца HAN (90 %)/ КРШ – 475 (10 %) и HAN(80 %). На графике (б) представлены данные термического анализа разложения 90%HAN / 10% и КРШ-475 где стоит отметить о влияние углерода на кривую ДТА.

Данные термического анализа позволили в полной мере оценить влияние карбонизированной рисовой шелухи на кинетику горения нитрат аммония и нитрат гидроксиламмония. Имеющиеся пики свидетельствуют об изменении температуры фазовых переходов образца

и сокращение времени полного разложения исследуемого состава.

По результатам рис 6а и Рис 6б и 6в ДТА-ТГА анализа на рисунке 6 можно предположить о каталитическом эффекте карбонизированной рисовой шелухи (КРШ-475) на нитрат аммония. В результатах ДТА-ТГА анализа, можно наблюдать понижение точки декомпозиции, где требуемая температура разложения снижается от 155 °C до 98 °C в зависимости от содержания КРШ в составе композиции.

После достижения точки разложения происходит мгновенная экзотермическая реакция, которая свидетельствует о взрывном характере и следствием каталитического воздействия на систему. В процессе разложения.

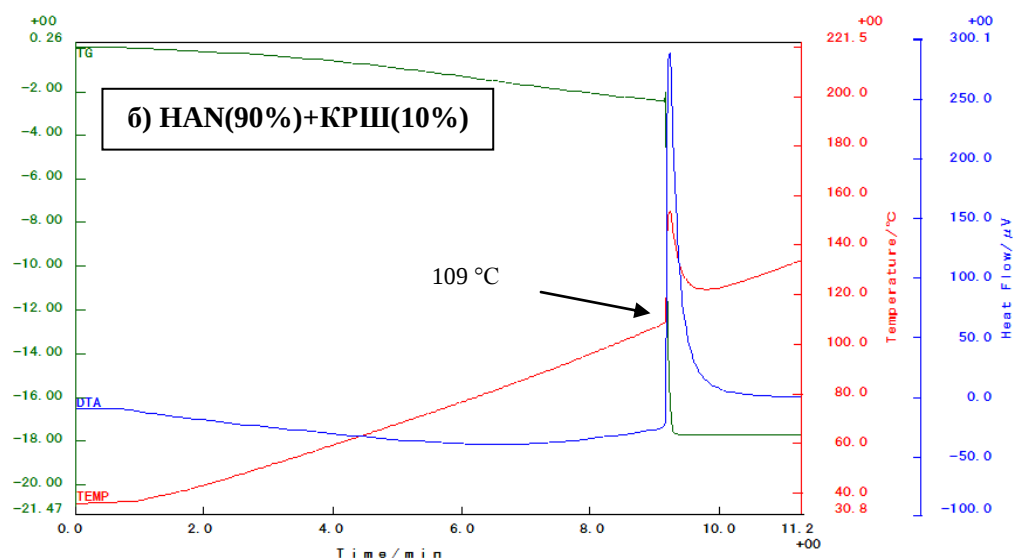
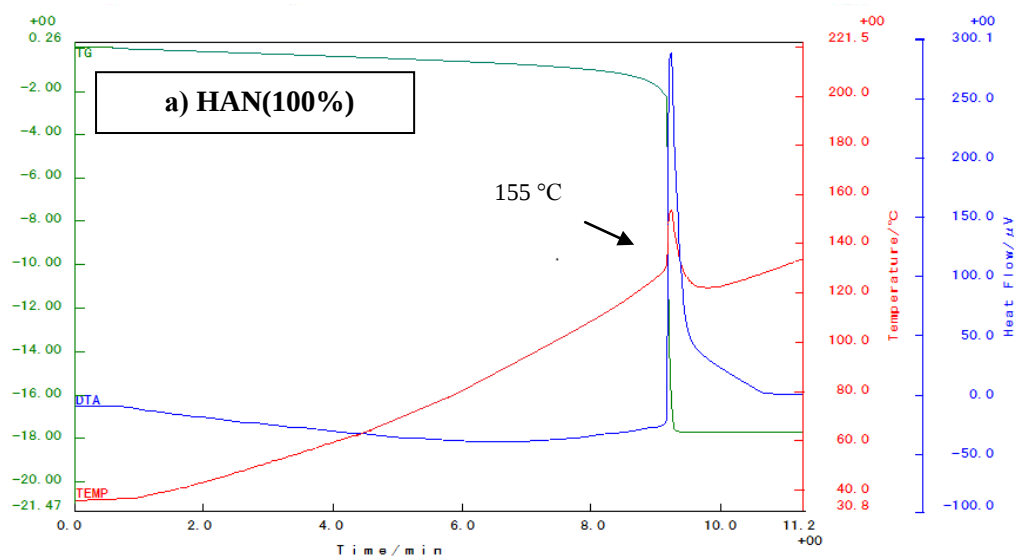
Заключение

- Термический анализ показал на явные каталитические свойства карбонизированной рисовой шелухи на нитрат аммония. По результаты можно оценить влияние КРШ-475 на процесс термической декомпозиции нитрата

аммония, во всех фазовых переходах включая IV-II. Исходя из экспериментальных данных, можно отметить состав 5% КРШ – 475 в составе нитрата аммония сравнительно понижает температуру точки разложения, время и энергию, затраченную для достижения полного разложения.

- Установлен каталитический эффект карбонизированной рисовой шелухи на нитрат

гидроксиламмония. В результатах ДТА-ТГА анализа, можно наблюдать понижение температуры декомпозиции нитрата гидроксиламмония от 154 °С до 101 °С, что свидетельствует в пользу каталитической реакции и общего влияния КРШ-475 на процесс разложения нитрата гидроксиламмония при термическом воздействии. Данная работа требует более глубоких исследований.



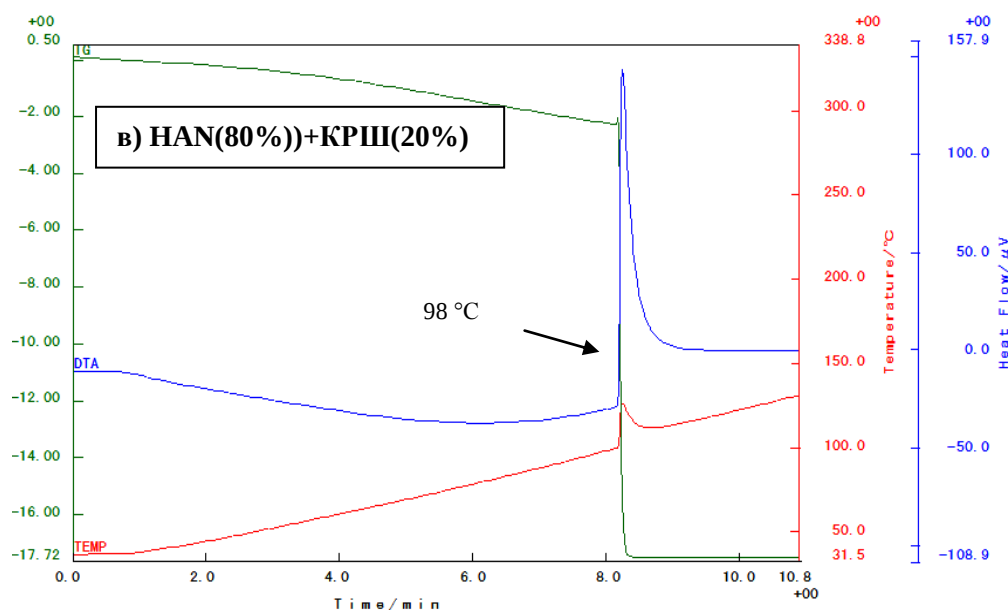


Рис 6. Результаты ДТА-ТГА анализ при различных соотношениях КРШ-475 а) ДТА-ТГА анализ разложения HAN (100 %); б) ДТА-ТГА анализ разложения HAN (90%)/ КРШ-475 (10%); в) HAN (80%)/ КРШ-475 (20 %).

Литература

[1] K. Fujisato, H. Habu, K. Hori, Thermal decomposition of Ammonium Nitrate, Modeling of thermal decomposition in thermal analysis//Sci/Tech/Energetic Materials, 75, 28-36 (2014)

[2] Ж.М. Жандосов, Б.К. Кошер, М.Р. Керимкулова, А.Ж. Байменов, Д.И. Ченчик, С. Азат, З.А. Мансуров, С.В. Михайловский Получение углеродного энтеросорбента путем щелочной активации карбонизованного лигно-целлюлозного сырья // Материалы VIII Международного Симпозиума «ГОРЕНИЕ И ПЛАЗМОХИМИЯ», «ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ-2015», 16-18 сентября, 2015, Алматы, Казахстан, – С. 105-109.

[3] М.К. Atamanov, М.А. Hobosyan, E. W. Alvarado, Z.A. Mansurov, and K.S. Martirosyan. Decomposition features of ammonium nitrate with dextran // Proceedings of the XII International Symposium on SHS. 2013, p. 253-254

[4] М. К. Atamanov, I.V. Kazakov, A.R. Kerimkulova, M. Hobosyan, K. S. Martirosyan, Z.A. Mansurov, Keiichi Hori. Study of the Surface Morphology of the Granules Of Ammonium Nitrate And Decomposition with Dextran//IDERS 2015 p.

[5] В.В. Барзыкин Термический анализ реагирующих веществ//Горение и Плазмохимия, 2004, том 2, №4, с.275-292

[6] P.N. Simoes, L.M. Pedroso et al. / Thermochimica Acta 319 (1998) 55±65

[7] K. Menke, J. Boëhnelein-Mauû, K.B. Brehler, AGARD Conference Proceeding 559, 1995, 8/1±8/13.

[8] J.H. Kim, J. Chem. Eng. Japan 30(2) (1997) 336.

[9] B.S. Park, K.B. Lee, C.S. Choi, 24th International Annual conference of ICT, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 28 June±2 July, 1993, 4/1±4/14.

[10] J.S. Ingman, G.J. Kearley, F.A. Kettle, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 178 (1982) 1817.

АММОНИЙ НИТРАТЫНЫҢ МЕН ГИДРОКСИЛАММОНИЙ НИТРАТЫНЫҢ ТЕРМИЯЛЫҚ ЫДЫРАУЫНА КӨМІРТЕКТІ КҮРІШ ҚАУЫЗЫНЫҢ ӘСЕРІ

^{1,2}М.К. Атаманов*, ^{1,2}А.Р. Керимкелова, ³Рашид Амроусе, ^{1,2}А.Е. Баккара, ³Кейчи Хори, ^{1,2}З.А. Мансуров

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.

²Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан.

³Жапонияның Аэроғарыштық зерттеулер агенттігі, Сагамихара, Жапония

*e-mail: mk.atamanov@gmail.com

Аннотация

Аммоний нитратымен (NH_4NO_3) гидроксиламмоний нитратының (HAN, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$) термиялық ыдырау кезінде көміртекті күріш қауызын (КРШ-475, K_2CO_3) әсерін эксперименттік әдістермен зерттеу. Термиялық ыдырауды зерттеу үшін ($\text{N}_2 - 100\text{cm}^3/\text{мин}$) азот атмосферсында Аммоний нитраты 5°C және гидроксиламмоний нитраты $10^\circ\text{C} / \text{мин}$ жылыту жылдамдықпен дифференциалдық термиялық талдау және термогравиметриялық анализ құрылғысымен зерттеген.

Түйінді сөздер: аммоний нитраты, гидроксиламмоний нитраты, көміртекті күріш қауызы, дифференциалдық термогравиметриялық талдау, жылыту жылдамдығы, термиялық талдау, кинетикалық параметрлер.

INFLUENCE OF CARBONIZED RICE HUSK ON THERMAL DECOMPOSITION OF AMMONIUM NITRATE AND HYDROXYLAMMONIUM NITRATE

^{1,2}M.K.Atamanov *, ^{1,2}A.R. Kerimkulova, ³Rachid Amrousse, ^{1,2}A.E. Bakkara,
³Keiichi Hori, ^{1,2}Z.A.Mansurov

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

²Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan.

³Japan Aerospace Exploration Agency, Sagami-hara, Japan

*e-mail: mk.atamanov@gmail.com

Abstract

The experimental results of the effect of carbonized rice husk (CRH-475, K_2CO_3) in the thermal decomposition of ammonium nitrate (NH_4NO_3) and hydroxylammonium nitrate (HAN, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$). Thermal decompositions of the system studied by differential thermal (DTA) and thermogravimetric analysis (TG) heating rate of ammonium nitrate $5^\circ\text{C} / \text{min}$ and heating rate of hydroxyl ammonium nitrate $10^\circ\text{C} / \text{min}$ in a nitrogen atmosphere ($\text{N}_2 - 100\text{cm}^3/\text{min}$).

Keywords: ammonium nitrate, hydroxylammonium nitrate, carbonized rice husk, differential thermogravimetric analysis, heating rate, thermal analysis, kinetic parameters.