

Термоокисление продуктов детонации взрывчатых веществ, инициируемое ацетилацетонатами металлов

© В.Г. Исакова, В.П. Исаков

Красноярский государственный университет,
660041 Красноярск, Россия

E-mail: isakov@siberianet.ru

Показано, что процессы термического взаимодействия твердофазных смесей ацетилацетонатов металлов с ультрадисперсным алмазом (УДА) и продуктами детонации взрывчатых веществ протекают в режиме горения. Исследовалось поведение УДА и неперешедшего в алмазную фазу углерода в процессах термоокисления в воздушной среде, инициируемого экзотермическим пиролизом ацетилацетонатов металлов. Реакции горения таких твердофазных смесей могут найти применение в синтезе новых алмазосодержащих материалов.

Повышение технико-экономических показателей технологических процессов синтеза ультрадисперсного алмаза (УДА) методом детонации взрывчатых веществ в существенной мере определяется оптимизацией технологических параметров выделения УДА из алмазо-углеродной шихты (АУШ). УДА получают удалением графита из шихты различными способами (кипячением в соляной и серной кислоте, олеумно-азотной очисткой, взаимодействием с борным ангидридом, хромовыми смесями в серной кислоте, нагревом в присутствии катализатора и др.). Первоначально в шихте содержится не менее 85% углерода, из которого 5–15% составляет алмаз. Несгораемых примесей содержится около 10%, а газообразных продуктов и влаги не более 5%. Насыпная плотность шихты 0.02–0.20 г/см³.

Выбор способа очистки зависит от многих факторов, в том числе от способа получения наличия сопутствующих примесей, а также от назначения алмазов. Шихта кроме УДА имеет специфический набор примесей. Помимо фазы УДА и неалмазных фаз углерода она содержит оксиды и карбиды железа, металлическое железо и ряд других примесей (до 20 mass.%). Необходимо также учитывать чрезвычайно высокую удельную поверхность детонационных алмазов, наличие большого числа поверхностных функциональных групп (главным образом, карбоксильных) и адсорбированных газов при сверхмалом размере частиц УДА. Поэтому выделение фазы алмаза представляет собой достаточно сложную задачу.

Режимы очистки определяются также и реакционной способностью самих алмазов. Главная задача процесса — выделение целевого продукта необходимой степени чистоты с минимальными потерями. Относительно высокая химическая стабильность алмаза позволяет сделать этот процесс достаточно эффективным.

В настоящей работе показано, что процессы термического взаимодействия твердофазных смесей ацетилацетонатов металлов с УДА и продуктами детонации взрывчатых веществ протекают в режиме горения.

Установлено [1], что реакции с фуллеренами и фуллереновыми сажами происходят по тому же механизму.

С целью поиска новых активаторов выжигания графита из алмазосодержащей шихты мы исследовали поведение УДА и неперешедшего в алмазную фазу углерода в процессах термоокисления в воздушной среде, инициируемого экзотермическим пиролизом ацетилацетонатов металлов ($M(acac)_n$, $acac=CH_3COCHCOCH_3$, $M=Na, Mg, Cr, Cu, Fe, Pt$, n — степень окисления металлов).

Нагревание реагентов осуществлялось на воздухе до температуры начала пиролиза $M(acac)_n$ (300–350°C). Это приводило к тлению реакционной массы, далее реакция протекала самопроизвольно. Обладающие летучестью $M(acac)_n$ при нагревании в отсутствие УДА практически полностью сублимировались без горения; УДА в отсутствие $M(acac)_n$ не претерпевали изменений. Возможно, хемосорбированный поверхностью УДА кислород инициирует экзотермический распад $M(acac)_n$, что в свою очередь активирует газификацию УДА. Степень газификации УДА в исследуемых термических реакциях определялась природой иона металла в ацетилацетонатных комплексах. Наибольшие потери алмаза (более 70%) наблюдались в процессах горения УДА в смеси с $Cu(acac)_2$. Процесс горения УДА в присутствии ацетилацетонатов металлов платиновой группы отличался высокой интенсивностью. Видимо, это связано с мощным тепловыделением, характерным для термораспада ацетилацетонатных комплексов платиновых металлов в воздушной среде. Однако наблюдалась значительно меньшая газификация УДА, чем в случае с $Cu(acac)_2$. В меньшей степени окисление УДА (~20–30%) происходило при термических реакциях в смеси УДА с ацетилацетонатами Na, Mg, Cr, Fe.

Горение алмазографитовой шихты с добавкой $M(acac)_n$ быстро (в течение 3–5 min) распространяясь на весь объем материала, приводило к существенному уменьшению реакционной массы. Следует отметить, что все исследованные ацетилацетонаты активировали в первую очередь сжигание неалмазного углерода.

Учитывая, что основным металлом, загрязняющим детонационную АУШ, является железо (материал взрывной камеры), удобно использовать в качестве активатора сжигания неалмазного углерода ацетилацетонат железа,

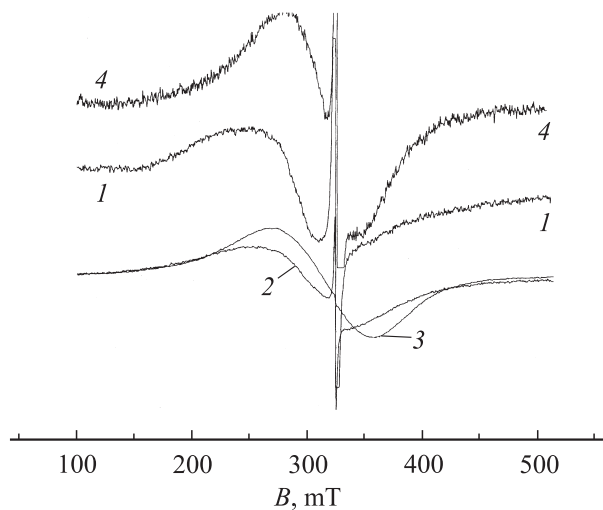


Рис. 1. Спектры ЭМР. 1 — исходная смесь УДА/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$, 2 — продукты термоокисления смеси при нагревании без горения (нагревание реагентов осуществлялось при температуре, соответствующей термораспаду ацетилацетоната металла, в условиях ограниченного доступа воздуха), 3 — продукты термоокисления смеси УДА/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ в режиме горения, 4 — продукты горения смеси УДА/ $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

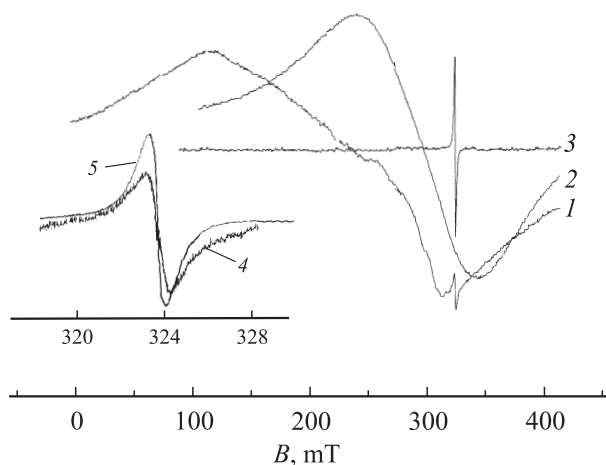


Рис. 2. Спектры ЭМР. 1 — исходная смесь АУШ/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$, 2 — продукты термоокисления смеси АУШ/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ в режиме горения, 3 — продукты термоокисления смеси АУШ/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ в режиме горения с последующей их кислотной обработкой, 4 — радикал УДА в исходной АУШ, 5 — радикал УДА продуктов горения смеси АУШ/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ после кислотной обработки.

который можно синтезировать непосредственно в самой шихте, обрабатывая ее ацетилацетоном.

Продукты горения УДА/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ и АУШ/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ представляют собой черные магнитные порошки. В первом случае g -фактор линии металла в спектре электронного магнитного резонанса (ЭМР) близок к g -фактору магнетита (линия 3 на рис. 1). (Спектры исследуемых железосодержащих продуктов не являются типичными

ЭПР-спектрами и отличаются от спектров ферромагнитного резонанса в массивных веществах, поэтому в работе использован термин ЭМР). ЭПР радикала алмаза аналогичен наблюдаемому для исходного УДА. Во втором случае линия железа уширена (линия 2 на рис. 2). По данным рентгенофазового анализа (РФА) железо присутствует в виде Fe_2O_3 . Линия радикала алмаза не наблюдается; по-видимому, она экранируется мощным резонансом от металла. После удаления из продукта горения остаточной сажи и металлосодержащих компонентов с помощью кислотной обработки с последующим промыванием водой в спектре конечного продукта появляется ЭПР радикала свободного УДА, резонанс от металла отсутствует (линия 3 на рис. 2). По данным РФА полученный материал является УДА, фракции графита и металлосодержащие примеси методами ЭПР и РФА не обнаружены. Выход составив 75% по отношению к УДА, полученному традиционным кислотным способом из аналогичного количества (АУШ), однако предварительное выжигание основной массы неалмазного углерода позволяет существенно понизить расход кислот и ускорить технологический процесс извлечения УДА из АУШ. Весь процесс занимает 30–35 min. Полученный порошок УДА при этом имеет следующие характеристики: размер частиц 20–120 Å, удельная поверхность 200–400 m^2/g , содержание влаги не более 5%, содержание металлических примесей не более 1.5%.

Реакции горения твердофазных смесей УДА/ $\text{M}(\text{acac})_n$ могут найти применение в синтезе новых алмазосодержащих материалов. Продукты, выделяющиеся при термораспаде $\text{M}(\text{acac})_n$, зависят от природы металла, среды и температурного режима процесса. Алмаз может быть инертным разбавителем или взаимодействовать

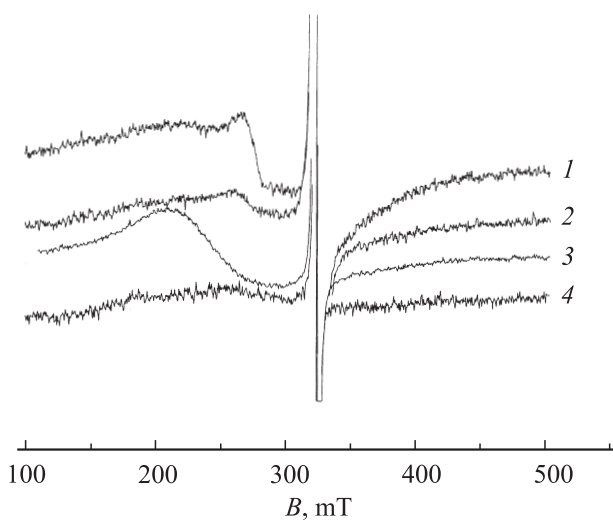


Рис. 3. Спектры ЭМР продуктов горения смесей. 1 — УДА/ $\text{Pd}(\text{acac})_2$, 2 — УДА/ $\text{Ir}(\text{acac})_3$, 3 — нагревание УДА/ $\text{Ir}(\text{acac})_3$ без горения в том же режиме, что и для кривой 2 на рис. 1, 4 — УДА/ $\text{Pt}(\text{acac})_2$.

с продуктами термораспада металлокомплексов. Собственно термораспад ацетилацетонатов $3d$ -переходных металлов на воздухе приводит к образованию оксидов, соединения платиновых металлов выделяют свободный металл [2]. В ЭПР-спектрах продуктов горения УДА/М(акас)_{*n*} (М=Pt, Ir, Pd), представленных на рис. 3, резонансные линии металлов наблюдаются при комнатной температуре. Мы предполагаем, что они связаны с дисперсными металлическими частицами, что подтверждается данными РФА. Радикальные линии в продуктах горения УДА/М(акас)_{*n*} несколько уширены по сравнению с линиями свободного УДА. Наиболее ощутимо это в продуктах горения УДА/Fe(акас)₃, что связано с более сильными магнитными свойствами оксидов железа.

Авторы выражают благодарность Э.А. Петраковской за ЭПР-анализ полученных продуктов.

Список литературы

- [1] В.Г. Исакова, Э.А. Петраковская, А.Д. Балаев, Т.А. Колпакова. ЖПХ **76**, 4, 597 (2003).
- [2] V.N. Mitkin, V.G. Isakova. In: Iridium. Proc. Int. Symp. TMS-2000 / Ed. Evan K. Ohriner, Richard D. Lanam, Peter Panfilov, Hiroshi Harada. Nashville, Tennessee (2000). P. 377–390.