

СПОСОБ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА В ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТАХ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Т. А. Морозова, В. А. Афанасьев, А. А. Бадыгеев, Л. Ф. Беловодский,
М. П. Кужель, В. И. Сухаренко, Р. М. Тагиров, С. М. Царёва*

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт
экспериментальной физики, г. Саров, Россия

Введение

Современный темп развития техники способствует непрерывному расширению области применения материалов органического происхождения (древесины, полимерных материалов и пр.). К примеру, в последнее время материалы данного класса все более активно используются в различного рода конструкциях в качестве теплоизоляционных, что обосновано их малой теплопроводностью и относительно невысоким удельным весом [1]. Несмотря на высокие теплоизоляционные характеристики, область эксплуатации органических теплоизоляционных материалов ограничена. В частности указанное ограничение связано со склонностью материалов к термодеструкции в области высоких температур.

Согласно результатам исследований, представленных в работах [2–6], процесс термодеструкции материалов органического происхождения при недостатке кислорода (например, в замкнутом пространстве конструкции) сопровождается образованием газовых сред, одним из основных компонентов которых является водород. Как показывают результаты исследований, содержание водорода в газовой среде существенным образом зависит от интенсивности теплового воздействия, а именно возрастает с повышением температуры. Особенно четко указанная тенденция прослеживается при переходе в температурную область свыше 450 °С. Учитывая то, что водород относится к горючим [7] и коррозионно активным газам [8], он может оказывать негативное влияние на состояние и безопасность конструкции. В соответствии с этим снижение содержания водорода в газообразных продуктах термодеструкции органических теплоизоляционных материалов становится актуальной задачей.

Применительно к указанной задаче в настоящей работе проведено исследование влияния оксида меди (II) и оксидов металлов шестой группы периодической системы, в частности оксида молибдена (VI), на содержание водорода в газовой среде продуктов термодеструкции органических теплоизоляционных материалов. При этом в качестве объекта исследования в работе использовалась газовая среда, образующаяся в результате совместной термодеструкции

древесины, обработанной раствором буры и ортоборной кислоты, и пенопласта ЭТ-1. Действие перечисленных выше оксидов на содержание водорода в газовой среде осуществлялось путем их химического взаимодействия с данным газом и последующим его превращением в пары воды.

При оценке возможности применения на практике представленного способа снижения водорода в газовой среде в работе использовались расчетный и экспериментальный подходы. Расчетный подход состоял в оценке максимально возможного количества водорода превращенного одним граммом оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) в пары воды по уравнениям химических реакций. Экспериментальный подход включал в себя сочетание двух методов исследования: газохроматографического анализа и сравнительной оценки горючести газовой среды до и после взаимодействия с оксидами меди и молибдена. Кроме того, в работе была определена стойкость использованных органических теплоизоляционных материалов к термодеструкции и проведен расчет кинетических параметров термодеструкции.

Исследование стойкости органических теплоизоляционных материалов к термодеструкции

Стойкость использованных в работе органических теплоизоляционных материалов – древесины, обработанной раствором буры и ортоборной кислоты, (далее по тексту просто древесина) и пенопласта ЭТ-1 – к термодеструкции исследовалась методом термогравиметрического анализа (ТГА). В соответствии с данными [2, 3] ТГА относится к числу наиболее распространенных методов исследования стойкости органических материалов к термодеструкции. Сущность метода заключается в программированном нагреве навески исследуемого материала с непрерывной регистрацией изменения его массы и температуры [9]. ТГА древесины и пенопласта ЭТ-1 проводился на термоанализаторе «Pyris 6 TGA» (фирма-изготовитель прибора «Perkin-Elmer», США). Точность термоанализатора по измерению массы равна $\pm 0,2$ масс. %, по измерению температуры – $\pm 0,5$ °С. При выполнении анализа навески органических теплоизоляционных материалов нагревались в потоке воздуха (расход газа составлял порядка 60 мл/мин) в интервале температур от 30 до 800 °С со скоростью подъема температуры 10 °С/мин. При этом начальные массы навесок материалов составляли от 30 до 32 мг. Получаемые в ходе анализа результаты регистрировались прибором в виде кривых изменения массы (ТГ) и скорости изменения массы (ДТГ) от температуры. Для каждого из материалов ТГА выполнялся три раза. Характер полученных в процессе анализа экспериментальных кривых изображен на рис. 1.

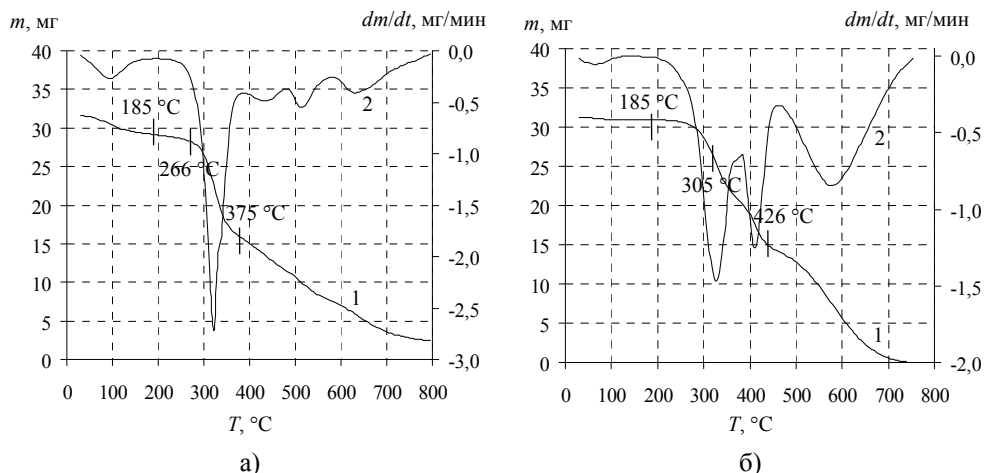


Рис. 1. Кривые термогравиметрического анализа древесины и пенопласта ЭТ-1: а – древесина; б – пенопласт ЭТ-1; 1 – ТГ-кривая; 2 – ДТГ-кривая

Стойкость древесины и пенопласта ЭТ-1 к термодеструкции определялась по данным ТГА анализа. Согласно [2, 3] характеристиками стойкости органических материалов к термодеструкции являются общая убыль массы, температура начала и окончания процесса термодеструкции, а также температуры соответствующие десяти и пятидесяти процентам убыли массы. При этом за температуру начала процесса термодеструкции принималась температура, при которой наблюдалось отклонение кривой ДТГ от базовой линии. Результаты определения характеристик стойкости древесины и пенопласта ЭТ-1 к термодеструкции представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики стойкости древесины и пенопласта ЭТ-1 к термодеструкции*

Характеристика стойкости материала к термодеструкции	Наименование материала	
	древесина	пенопласт ЭТ-1
Температура начала процесса термодеструкции, °С	185	180
Температура десяти процентов убыли массы, °С	266	305
Температура пятидесяти процентов убыли массы, °С	375	426
Температура окончания процесса термодеструкции, °С	800	785
Общая убыль массы материала, масс. %	93,4	99,9

*Результаты, приведенные в таблице, являются средним арифметическим значением величин, полученных по данным трех параллельных измерений ТГА.

Из данных, представленных на рис. 1 и в табл. 1, видно, что использованные в работе органические теплоизоляционные материалы, начинают подвергаться термодеструкции при температурах свыше 180 °С. Снижение массы навесок наблюдающееся на кривых ТГА ниже указанного значения, очевидно, связа-

но с удалением влаги и/или легколетучих технологических добавок из материалов.

Расчет кинетических параметров процесса термодеструкции органических теплоизоляционных материалов

По данным ТГА в работе также был выполнен расчет кинетических параметров термодеструкции органических теплоизоляционных материалов. Расчет проводился соответствии с методом, описанным в работе [10]. Использованный метод основан на представлении о том, что каждая стадия термодеструкции материала протекает по определенному механизму и характеризуется присущими данному процессу кинетическими параметрами. В основу метода положено следующее кинетическое уравнение

$$-\frac{dm}{dt} = K_0 (m_0 - m_k)^{(1-n)} (m - m_k) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

где m – текущее значение массы материала, деструктирующего по определенному механизму; t – время; K_0 – предэкспоненциальный фактор; m_0 – начальное значение массы материала, деструктирующего по определенному механизму; m_k – конечное значение массы материала, деструктирующего по определенному механизму; n – формальный порядок реакции; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Результаты расчета кинетических параметров термодеструкции, использованных в работе органических теплоизоляционных материалов, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты расчета кинетических параметров процесса термодеструкции древесины и пенопласта ЭТ-1*

Материал	Температурный интервал, °С	Кинетические параметры термодеструкции		
		E_a , ккал/моль	K_0 , с ⁻¹	n
Древесина	185–385	31,8	$3,54 \cdot 10^9$	2,18
	390–480	20,2	$5,22 \cdot 10^3$	1,57
	485–585	26,4	$2,71 \cdot 10^5$	1,20
	590–795	40,0	$19,82 \cdot 10^6$	2,17
Пенопласт ЭТ-1	180–375	23,6	$1,94 \cdot 10^6$	1,21
	380–455	72,9	$2,22 \cdot 10^{22}$	4,76
	460–785	12,3	2,14	0,74

*Кинетические параметры процесса термодеструкции, приведенные в таблице, являются средними арифметическими значениями величин, полученными по данным трех параллельных измерений ТГА исследованных материалов.

Адекватность рассчитанных кинетических параметров реальным изменениям, происходящим в материалах при нагревании, проверялась посредством сравнения экспериментальных значений изменения массы с расчетными значениями, полученными с помощью интегральной формы уравнения (1). Как

показало сравнение результатов расчета и экспериментальных данных (в интервале скоростей подъема температуры от 10 до 20 °С/мин) расхождения между обозначенными величинами не превышают 10 % от начальной массы навески. Для подтверждения выше сказанного на рис. 2 приведены экспериментальные и расчетные кривые изменения массы древесины и пенопласта ЭТ-1, полученные при скорости подъема температуры 20 °С/мин.

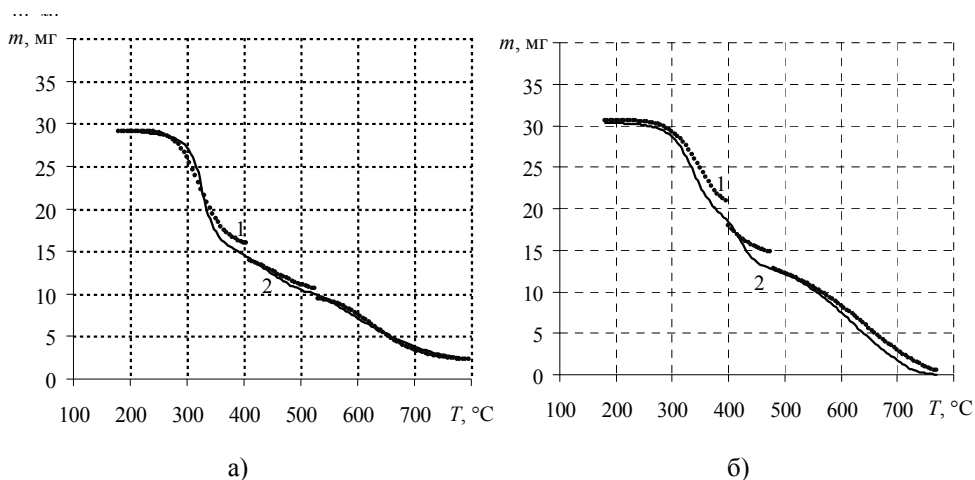


Рис. 2. Экспериментальная и расчетная кривые изменения массы древесины и пенопласта ЭТ-1: а – древесина; б – пенопласт ЭТ-1; 1 – расчетная кривая; 2 – экспериментальная кривая.

Отмеченное расхождение результатов расчета с экспериментальными данными, наблюдающиеся на кривых изменения массы в приграничных температурных областях между стадиями процесса термодеструкции (рис. 2), с большой долей вероятности, связаны с конкурирующим влиянием различных механизмов деструкции на ход процесса.

Согласно расчетным значениям кинетических параметров, представленных в табл. 2, древесина является более стойким к термодеструкции материалом, чем пенопласт ЭТ-1. Так, если максимальное значение предэкспоненциального фактора K_0 , отражающего скорость процесса термодеструкции, для древесины равно $3,54 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, то для пенопласта данная величина на несколько порядков выше и составляет $2,22 \cdot 10^{22} \text{ с}^{-1}$. Приведенные кинетические параметры характеризуют процесс термодеструкции материалов в области температур до 450 °С. При дальнейшем росте температуры, как показывают результаты расчета кинетических параметров, скорость термодеструкции исследуемых материалов несколько снижается. По-видимому, с повышением температуры и степени разложения материалов в газовой фазе интенсифицируются процессы разложения промежуточных продуктов термодеструкции. По экспериментальным данным, представленным в [2–6], при температурах выше ука-

занного значения в газовой среде продуктов термодеструкции органических материалов существенно возрастает содержание водорода.

Расчетная оценка эффективности применения оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) в целях снижения содержания водорода в газовой среде

В целях снижения содержания водорода в газовой среде продуктов термодеструкции органических теплоизоляционных материалов в настоящей работе исследовалась возможность применения оксида меди (II) и оксидов металлов шестой группы периодической системы (на примере оксида молибдена (VI)). Влияние данных оксидов на содержание водорода в газовой среде осуществлялось посредством их химического взаимодействия, сопровождающегося превращением последнего в пары воды [8], [11]. В табл. 3 приведены результаты расчетной оценки эффективности применения оксида меди (II) и оксида молибдена (VI), выраженные в виде количества водорода, превращенного одним граммом оксида в пары воды.

Таблица 3

Результаты расчетной оценки эффективности оксида меди (II) и оксида молибдена (VI)*

Уравнение химической реакции	Водород (см ³)/1 г оксида
$2\text{CuO}_{(г)} + \text{H}_{2(г)} = \text{Cu}_2\text{O}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	141
$\text{CuO}_{(г)} + \text{H}_{2(г)} = \text{Cu}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	282
$\text{MoO}_{3(г)} + \text{H}_{2(г)} = \text{MoO}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	156
$\text{MoO}_{3(г)} + 3\text{H}_{2(г)} = \text{Mo}_{(г)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	469

*Расчеты проводились при стандартных условиях (температура 298,15 К и давление 101325 Па).

Из результатов, представленных в табл. 3, видно, что применение оксида меди (II) и оксида молибдена (VI), с теоретической точки зрения может обеспечить эффективное снижение содержания водорода в газовой среде. Так, один грамм оксида меди (II) может превратить в пары воды до 280 см³ водорода, а один грамм оксида молибдена – до 470 см³. Эффективность предлагаемого способа проверялась на практике методами газовой хроматографии и сравнительной оценки горючести.

Получение газовой среды

Газовую среду для исследований получали путем нагревания органических теплоизоляционных материалов в разреженной атмосфере без доступа воздуха. Схема применявшейся для этой цели лабораторной установки представлена на рис. 3.

Перед началом эксперимента органические теплоизоляционные материалы – древесина и пенопласт ЭТ-1 – помещались в реакционную пробирку (2), которая затем вакууммировалась до давления, не превышающего 20 мм рт. ст. Тепловое воздействие на органические материалы осуществлялось путем нагревания в шахтной печи (9). Интенсивность оказываемого температурного воздействия соответствовала тепловому режиму, рекомендованному МАГАТЭ для испытания упаковок радиоактивных материалов (максимальная температура 800 °С, продолжительность выдерживания указанной температуры 30 мин) [12]. Образовавшаяся в результате нагревания газовая среда отбиралась в специальный приемник.

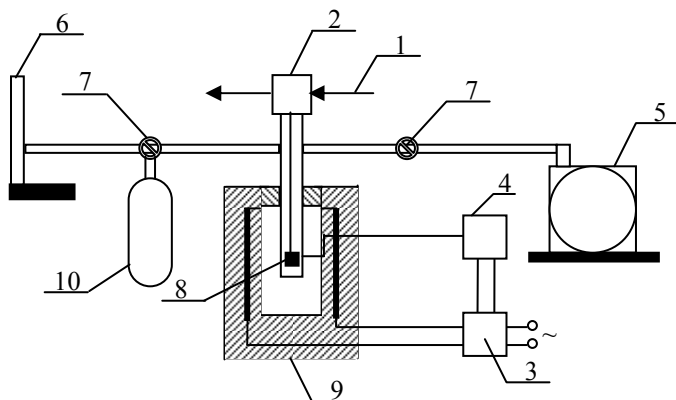


Рис.3. Схема лабораторной установки для получения газовой среды: 1 – система водяного охлаждения; 2 – реакционная пробирка; 3 – ЛАТР; 4 – программатор температурного режима; 5 – форвакуумный насос; 6 – ртутный манометр; 7 – краны; 8 – навеска исследуемых материалов; 9 – печь; 10 – приемник газовой среды

Экспериментальная проверка возможности применения оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) для снижения содержания водорода в газообразных продуктах термодеструкции органических теплоизоляционных материалов также выполнялась с использованием представленной на рис. 3 лабораторной установки. В этом случае перед нагреванием оксид, также как древесина и пенопласт ЭТ-1, помещался в реакционную пробирку (2). Далее эксперимент осуществлялся по схеме описанной выше.

Газохроматографический анализ

К экспериментальным методам, использованным в работе для оценки эффективности применения оксида (II) и оксида молибдена (VI) в целях снижения содержания водорода в газообразных продуктах термодеструкции органических теплоизоляционных материалов, относится газохроматографический анализ (ГХА). Используемый метод основан на различном распределении молекул анализируемой пробы между движущейся (инертный газ) и неподвижной (сорбент) фазами [13]. Под действием потока газа-носителя компоненты пробы с различными скоростями перемещаются вдоль хроматографи-

ческой колонки. Скорость перемещения каждого компонента определяется константой его распределения между газовой и неподвижной фазами. Разделенные компоненты фиксируются детектором, сигнал которого является функцией времени удерживания и количества вещества в пробе.

ГХА газовых сред на содержание водорода проводился на хроматографе «Цвет-560» с детектором по теплопроводности (катарометром) по методике, аттестованной метрологической службой РФЯЦ-ВНИИЭФ. Результаты анализа, полученные в случае применения оксида меди (II), представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты хроматографического анализа*

Соотношение количества оксида к убыли массы деструктурирующих материалов, моль/г	Содержание водорода в газовой среде, об. %
0	27,4
0,08	2,7
0,11	1,5

*Погрешность определения содержания водорода в газовой среде составляет 6,7 %.

Из данных, представленных в табл. 4, видно, что применение оксида меди (II) позволяет существенно снизить содержание водорода в газовой среде продуктов совместной термодеструкции древесины и пенопласта ЭТ-1. Так, применение оксида меди в количестве 0,11 моль (по отношению к убыли массы органических теплоизоляционных материалов в процессе термодеструкции равной 1,05 г) позволяет снизить содержание водорода с 27,4 до 1,5 об. %, то есть более чем в 18 раз. Другими словами данные ГХА говорят о соответствии полученных экспериментальных результатов с предствленными ранее результатами расчетной оценки (табл. 3).

Сравнительная оценка горючести

Как уже отмечалось ранее, один из основных газообразных продуктов термодеструкции органических теплоизоляционных материалов – водород – является горючим газом, имеющим довольно широкую область воспламенения от 4,0 до 75,0 об. % [7]. Учитывая данный факт, наличие в газовой среде даже сравнительно небольших количеств указанного компонента в условиях воздействия высоких температур может представлять потенциальную опасность. В связи с этим для оценки эффективности применения оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) в целях снижения содержания водорода в газовой среде, образующейся в результате термодеструкции органических теплоизоляционных материалов, в работе использовался не только ГХА, но и сравнительная оценка горючести. Используемый метод заключается в определении минимального содержания газообразных продуктов термодеструкции в смеси с воздухом, при котором в условиях проведения эксперимента наблюдается распространение пламени по газовой смеси. Под условиями эксперимента

подразумевается разогрев исследуемой газовой смеси в течение нескольких секунд до температуры порядка 1000 °С.

Возможность применения оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) в целях снижения содержания водорода в газовой среде оценивалось исходя из сравнения экспериментальных результатов, полученных при исследовании исходной газовой среды и газовых сред после взаимодействия с оксидами меди и молибдена. Схема использованной при этом экспериментальной установки представлена на рис. 4.

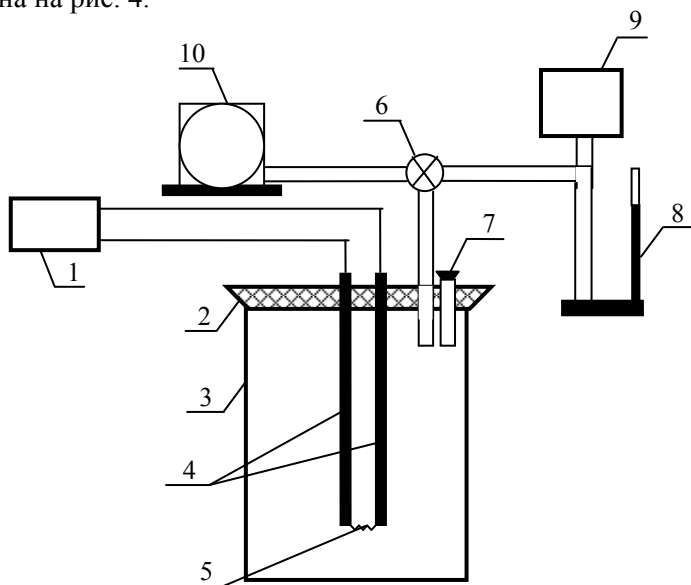


Рис. 4. Схема установки для оценки горючести газовых сред: 1 – блок питания; 2 – пробка; 3 – реакционный сосуд из термостойкого стекла; 4 – электроды; 5 – нихромовая спираль; 6 – трехходовой кран; 7 – встроенный клапан сброса давления; 8 – ртутный манометр; 9 – баллончик с исследуемой газовой средой; 10 – форвакуумный насос

Сходная схема установки использовалась в работе [14] при исследовании концентрационных пределов распространения пламени газовых смесей на основе аммиака.

Перед проведением экспериментов работа представленной на рис. 4 установки была проверена на водороде и ацетилене. Полученные при этом результаты составили соответственно 4,0 и 2,5 об. %, что удовлетворительно согласуется со справочными данными [7]. На стадии подготовки к эксперименту в реакционном сосуде (3) установки формировалась газовая смесь с заданным соотношением (газовая среда продуктов совместной термодеструкции древесины и пенопласта ЭТ-1/воздух). Предварительно для этого в нем форвакуумным насосом (10) создавалось разрежение равное 1 мм рт. ст. Затем поворотом трехходового крана (6) в сосуд (3) перепускалась исследуемая газовая среда из баллончика (9). Необходимое содержание газообразных продуктов термодеструкции в создаваемой смеси устанавливалось по показаниям ртутного манометра (8). При осуществлении эксперимента зажигание образовавшейся га-

зовой смеси производилось от нихромовой электрической спирали (5), соединенной с электродами (4). Напряжение на электроды подавалось от блока питания (1), представляющего собой понижающий трансформатор мощностью 100 Вт. Температура накала спирали составляла при этом порядка 1000 °С, время выхода на рабочую температуру – не более 4 с. Результаты эксперимента фиксировались визуально как отсутствие или наличие распространения пламени по исследуемой газовой смеси. Полученные в ходе экспериментов результаты представлены на рис. 5. Треугольниками на рисунке обозначено появление распространения пламени по газовой смеси, черточками – его отсутствие.

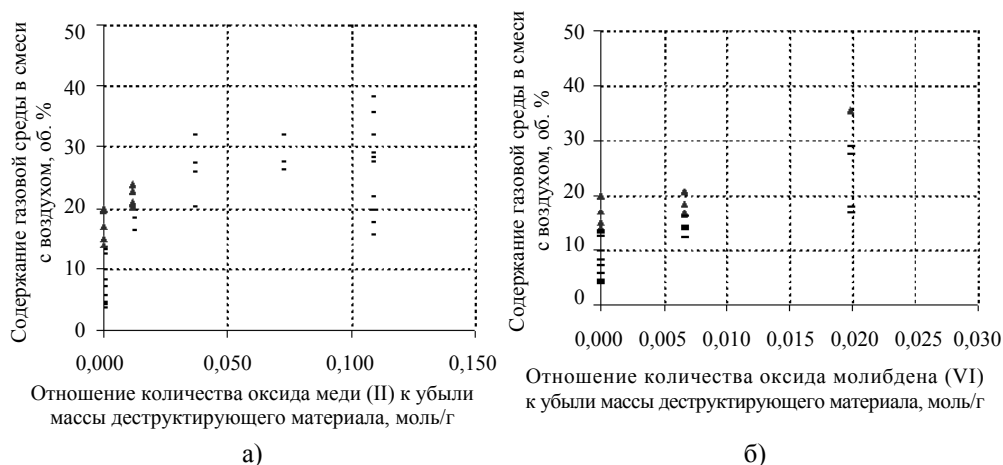


Рис. 5. Результаты сравнительной оценки горючести газообразных продуктов термодеструкции древесины и пенопласта при применении оксида меди (II) и оксида молибдена (VI)

Результаты, представленные на рис. 5, указывают на то, что применение оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) в целях снижения содержания водорода в газовой среде, образующейся в результате совместной термодеструкции древесины и пенопласта, является достаточно эффективным. К примеру, если при содержании 14 об. % газообразных продуктов термодеструкции в воздухе в условиях проведения эксперимента наблюдалось распространение пламени по газовой смеси, то в случае применения 0,11 моль оксида меди (II) отмеченный выше экспериментальный факт не наблюдался даже при содержании газообразных продуктов термодеструкции равном 38,2 об. %. Аналогичная тенденция наблюдается также и в случае применения оксида молибдена (VI).

Заключение

На основании результатов исследований, представленных в работе, можно сделать следующие выводы:

1. Древесина и пенопласт ЭТ-1 начинают подвергаться термодеструкции при температурах свыше 180 °С.

2. Согласно результатам расчета кинетических параметров термодеструкции древесина является более стойким к термодеструкции материалом, чем пенопласт ЭТ-1.

3. Результаты расчетной оценки, выполненные по уравнениям химических реакций, показали, что один грамм оксида меди (II) как максимум может превратить в пары воды 280 см³ водорода, а один грамм оксида молибдена – 470 см³.

4. Результаты газохроматографического анализа и сравнительной оценки горючести показали эффективность применения оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) в целях снижения содержания водорода в газовых средах, образующихся в результате совместной термодеструкции древесины и пенопласта ЭТ-1. Так, например, применение всего лишь 0,11 моль оксида меди (II) (по отношению к убыли массы органических теплоизоляционных материалов равной 1,05 г) позволяет снизить содержание водорода в газовой среде с 27,4 об. % до 1,5 об. % (то есть более чем в 18 раз) и повысить минимальное содержание исследуемой газовой среды в смеси с воздухом, при котором наблюдается распространение пламени с 14,0 об. % как минимум до 38,2 об. % (то есть, как минимум в 2,7 раза).

Авторы доклада выражают благодарность Г. П. Кустовой, П. Г. Бережко, А. Ю. Постникову за оказанные в ходе работы замечания и рекомендации.

Список литературы

1. Иванов Г. Н. Тепловые свойства веществ: Справочная таблица. М.: ЦНИИатоминформ, 1979. С. 173.
2. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. С. 390.
3. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969. С. 381.
4. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепных полимеров. М.: Химия, 1977. С. 264.
5. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. С. 280.
6. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 189.
7. Рябов И. В. Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности. Справочник. М.: Химия, 1970. С. 336.
8. Степин Б. Д., Цветков А. А. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1994. С. 608.
9. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. С. 626.
10. Липскис А. Л., Квиклис А. В., Липскене А. М. и др. Расчет кинетических параметров термической деструкции полимеров // Высокомолекулярные соединения. 1976. Т. (А)XVIII, № 2. С. 426–431.
11. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 1. С. 656.

12. Нормы безопасности МАГАТЭ для защиты людей и окружающей среды. Правила безопасной перевозки радиоактивных материалов. Вена: Международное агентство по атомной энергии, 2005. С. 183.
13. Чмутов К. В. Хроматорграфия. М.: Химия, 1978. С. 128.
14. Шебеко Ю. Н., Трунев А. В., Цариченко С. Г. и др. Исследование концентрационных пределов распространения пламени газовых смесей на основе аммиака // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 5. С. 3–7.