

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ИНСТИТУТ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА им. А. В. ЛЫКОВА
Журнал основан в январе 1958 г.

ИФЖ

60


И
**НЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ
ЖУРНАЛ**

JOURNAL
OF ENGINEERING PHYSICS
AND THERMOPHYSICS

**Отдельный оттиск
Offprint**

**Том 91, № 3
Vol. 91, No. 3**

МАЙ–ИЮНЬ
MAY–JUNE

2018

ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Основан в январе 1958 г.

2018. ТОМ 91, № 3 (МАЙ–ИЮНЬ)

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ПЕРЕНОСА

- Орлов А. А., Ушаков А. А., Совач В. П.** Математическое моделирование нестационарных разделительных процессов в каскаде газовых центрифуг для разделения изотопов вольфрама.....605

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ И ТЕПЛООБМЕН В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

- Алифанов О. М., Черепанов В. В., Моржухина А. В.** Исследование механизма формирования и величины методической погрешности термодинамических измерений в высокопористых теплозащитных аэрокосмических материалах.....615
- Анучин С. А., Ланин А. В., Просунцов П. В., Кордо М. Н., Забейайлов М. О., Русин М. Ю.** Влияние способа заделки поверхностных термопар на погрешность определения температуры при испытаниях керамических материалов на установках радиационного нагрева.....628
- Кренев Л. И., Волков С. С., Садырин Е. В., Зубарь Т. И., Чижик С. А.** Механические испытания материалов методом наноиндентирования при различных температурах индентора и образца.....637
- Пелевин Ф. В., Авраамов Н. И., Ирьянов Н. Я., Орлин С. А., Лозовецкий В. В., Пономарев А. В.** Интенсификация теплообмена в регенеративной системе охлаждения жидкостного ракетного двигателя645
- Левин Л. Ю., Семин М. А., Богдан С. И., Зайцев А. В.** Решение обратной задачи Стефана при анализе замораживания грунтовых вод в породном массиве.....655

ГИДРОГАЗОДИНАМИКА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

- Исаев С. А., Жукова Ю. В., Попов И. А., Судаков А. Г.** Вихревая интенсификация теплообмена при ламинарном обтекании кругового и эллиптического цилиндров воздухом и маслом М-20664
- Жданов В. Л., Иванов Д. А., Смольский Я. И., Терехов В. И.** Влияние структуры предотрывного течения на характеристики зоны отрыва за обратным уступом.....673
- Ингель Л. Х.** К теории склоновых течений686
- Кузнецов В. А.** Упрощенный алгоритм численного решения уравнений движения жидкости.....694
- Буркин В. В., Акиншин Р. Н., Афанасьева С. А., Борисенков И. Л., Ищенко А. Н., Хабибуллин М. В., Чупашев А. В., Югов Н. Т.** Особенности высокоскоростного проникания и движения суперкавитирующих кинетических ударников в воде.....701
- Шагапов В. Ш., Галиакбарова Э. В., Хакимова З. Р.** К теории акустического зондирования трубчатых каналов, содержащих участки с нарушением герметичности709
- Молчанов А. М., Быков Л. В., Янышев Д. С.** Трехпараметрическая модель турбулентности для высокоскоростных течений.....720
- Sahel D., Ameer H., Benzeguir R., and Kamla Y.** Prediction of Heat Transfer Development in a Smooth Tube728

ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОС В ДИСПЕРСНЫХ И ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

- Губайдуллин Д. А., Осипов П. П., Насыров Р. Р.** Влияние коэффициента увлечения частиц на их распределение в двумерном акустическом резонаторе734
- Пицуха Е. А., Теплицкий Ю. С., Бучилко Э. К.** Смешение донного и тангенциального воздуха в циклонно-слоевой камере с кипящим слоем.....743
- Сычевский В. А.** Теплообмен в конвективных сушильных установках древесины753
- Матвиенко О. В., Андропова А. О.** Сепарация несферических частиц в гидроциклоне.....761

ТЕПЛОПЕРЕНОС ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Зудин Ю. Б., Уртенев Д. С., Эйхорн Ю. Н. Испаряющийся мениск на границе раздела трех фаз	779
Казак О. В. Влияние локального изменения температуры расплава металла на его электровихревое движение в ограниченном объеме	791
Пуховой И. И., Постоленко А. М. Образование льда в сосульках и использование теплоты кристаллизации для подогрева воздуха	800

ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОС В ПРОЦЕССАХ ГОРЕНИЯ

Волков Р. С., Кузнецов Г. В., Стрижак П. А. Тушение низового лесного пожара путем распыления воды по его кромке	807
Луховицкий Б. И., Шарипов А. С. Термодинамический анализ перспектив использования алюминий- и бор-содержащих кластеров в комбинированных высокоэнергетических топливах	815

НАНОСТРУКТУРЫ

Смагулова Г. Т., Нажипкызы М., Лесбаев Б. Т., Баккара А. Е., Приходько Н. Г., Мансуров З. А. Влияние вида катализаторов на формирование супергидрофобного углеродного наноматериала в пламенах углеводородов	824
Das S., Tarafdar B., Jana R. N., and Makinde O. D. Influence of Wall Conductivities on a Fully Developed Mixed Convection Magnetohydrodynamic Nanofluid Flow in a Vertical Channel	834

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В РЕОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Левин М. Л., Худoley А. Л. Теплообмен при магнитореологическом полировании	848
Зубко В. И., Диканский Ю. И., Зубко Д. В., Куникин С. А., Сицко Г. И. Электрические и магнитные свойства магнитной жидкости на основе керосина при воздействии электрического и магнитного полей	857

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Хасаншин Т. С., Голубева Н. В., Самуйлов В. С., Щемелев А. П. Определение термодинамических свойств трехкомпонентной жидкой смеси циклогексан + н-октан + н-гексадекан акустическим методом	863
Горешнев М. А., Секисов Ф. Г., Смердов О. В. Определение коэффициента термовлагопроводности древесины методом нестационарного тока влаги	878
Шачнева Е. Ю., Хентов В. Я. Исследование молекулярной структуры системы полиакриламидный флокулянт–H ₂ O по данным вискозиметрии	882

ЛЮДИ НАУКИ

Акулич Александр Васильевич (к 60-летию со дня рождения)	894
Юрий Васильевич Полежаев	896
Владимир Елиферьевич Накоряков	898

Ответственный за выпуск: Л. Н. Шемет

Подписано в печать 02.05.2018. Формат 60×84%. Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 34,52. Уч.-изд. л. 30,01. Тираж 91 экз. Заказ 78.

Отпечатано в Республиканском унитарном предприятии «Издательский дом «Беларуская навука».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий №1/18 от 02.08.2013.
ЛП № 02330/455 от 30.12.2013.

220141, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 40

© Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси

НАНОСТРУКТУРЫ

УДК 543.272.73, 661.666.14

Г. Т. Смагулова^{1,2}, М. Нажипкызы^{1,2}, Б. Т. Лесбаев^{1,2}, А. Е. Баккара^{1,2},
Н. Г. Приходько^{1,3}, З. А. Мансуров^{1,2}

ВЛИЯНИЕ ВИДА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ
СУПЕРГИДРОФОБНОГО УГЛЕРОДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА
В ПЛАМЕНАХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Представлены результаты синтеза супергидрофобной сажи в пламенах различных углеводородов (метан, пропан, бутан, полиэтиленовые отходы) с использованием металлических катализаторов сеточного типа из нихромовой проволоки и сотового типа из пластинок никеля, а также природных алюмосиликатов. Анализ гидрофобных характеристик полученных образцов сажи показал существенное влияние катализаторов на ее гидрофобные свойства. Лучшие образцы сажи с углом смачивания больше 160° были получены при горении газообразных углеводородов с применением никелевого катализатора сотового типа. Образцы сажи, полученные при горении пропана с никелевым катализатором сотового типа, имели угол смачивания в пределах 160 – 165° , что указывает на наличие у сажи супергидрофобных свойств. Эти образцы характеризовались значительной степенью графитизации ($\approx 20\%$), что обусловлено влиянием металлического никеля на структуру образующихся сажевых частиц.

Ключевые слова: супергидрофобная сажа, катализаторы, углеводороды, синтез.

Введение. Углеродная сажа известна человеку с момента открытия процесса горения. Сажа представляет собой твердое вещество, состоящее примерно из восьми частей углерода и одной части водорода (плотность сажи составляет 1.84701 г/см^3) [1]. Физико-химические свойства сажи и процессы, происходящие в пламени при сажеобразовании, являются объектом многочисленных исследований на протяжении более 100 лет и не теряют своей актуальности до настоящего времени. Природа сажи остается предметом интенсивных исследований как для физики и химии различных форм твердого углерода, так и для объяснения ряда фундаментальных явлений, имеющих место в конденсированных средах с различным масштабом структурного упорядочения. Изучение структуры сажеистых пламен дает ценную информацию о химических и физических процессах, происходящих до и во время сажеобразования. К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по процессам сажеобразования и предложены различные феноменологические модели [2].

В работе [3] представлен обзор супергидрофобных материалов и покрытий на основе углерода. Авторами рассмотрены материалы на основе углеродных нанотрубок, нановолокон и графенов. Представлены также данные по применению аморфного углерода для создания супергидрофобных покрытий. В работе [4] для создания углеродного гидрофобного покрытия использовался метод магнетронного напыления на различные подложки, такие как кремний и стекло. Угол смачивания этих материалов составлял 152° .

Супергидрофобные углеродные материалы, синтезируемые в пламени, имеют ряд практических применений, в том числе и для получения гидрофобного сыпучего материала [5]. Процесс синтеза

¹Институт проблем горения. Казахстан, 050012, г. Алматы, ул. Богенбай батыра, 172; ²Казахский национальный университет им. аль-Фараби. Казахстан, 050040, г. Алматы, просп. аль-Фараби, 71; ³Алматинский университет энергетики и связи. Казахстан, 050013, г. Алматы, ул. Байтурсынова, 126; э-почта: tolganay.ol@mail.ru. Поступила 01.06.2016.

супергидрофобной сажи включает в себя множество промежуточных стадий [6]. Введение в систему катализаторов может существенно повлиять на выход и структуру получаемого продукта. В качестве катализаторов применяются массивные и дисперсные металлы. Катализаторы, используемые в процессе горения топлива, можно вводить непосредственно в топливо, в пламя путем распыления или помещать в объеме пламени. Каталитическое горение топлива происходит с технологически приемлемой скоростью уже в диапазоне температур 250–400°C.

Образование сажевых частиц основано на разложении углеводородов под действием высокой температуры. Интенсивное сажеобразование в пламенах углеводородов происходит при ограниченном доступе воздуха к ним или же при термическом разложении сырья без доступа окислителя. Реакция сажеобразования является эндотермической, и для непрерывного продолжения процесса необходима тепловая энергия, которая вносится сжиганием части исходного сырья. Скорость термического разложения углеводородов зависит от температуры процесса, и их основное количество разлагается в реакционном объеме с образованием сажи при температуре выше 1000°C. Чем выше температура разложения углеводородов, тем большее количество сажевых частиц будет сформировано за определенный промежуток времени и тем более дисперсная сажа будет образовываться при фиксированном доступе исходного сырья, расходующегося на горение. Температуру пламени в локальном объеме топлива можно повышать путем введения в реакционную зону катализаторов, при этом снижение энергии активации приводит к более полному сгоранию исходного сырья при низкой общей температуре пламени. Таким образом, применение катализаторов позволяет регулировать размеры и структуру образующихся сажевых частиц.

Цель настоящей работы — исследовать влияние катализаторов на массовый выход сажевых частиц, получаемых при горении пропана, метана и полиэтиленовых отходов, и на их гидрофобные характеристики.

Экспериментальная часть. В экспериментах по сжиганию метана, пропана, бутана и полиэтиленовых отходов использовались металлические катализаторы сеточного и сотового типов, а также катализатор на основе природных алюмосиликатов. Катализатор сеточного типа был изготовлен из нихромовой проволоки диаметром 0.5 мм, основными элементами которой являлись переходные металлы никель и железо. Состав нихромовой проволоки был определен рентгенофлуоресцентным анализом (РФА) как 60.27% Ni, 25.26% Fe, 14.45% Cr и 0.0174% Ti (рис. 1). Катализатор сотового типа был сформирован из пластин, изготовленных из листового никеля 99.9% чистоты, шириной 5 мм и длиной 1 см. Концы пластин соединяли, придавая конструкции форму квадрата. Квадраты соединяли между собой для создания структуры в форме сот (рис. 2). Одной из важнейших характеристик катализатора является его удельная поверхность и наличие структурных поверхностных деформаций. Поэтому катализаторы сеточного и сотового типов

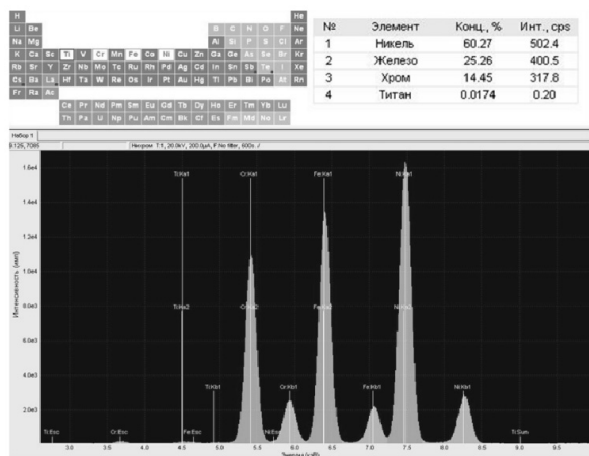


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентный анализ нихромовой проволоки

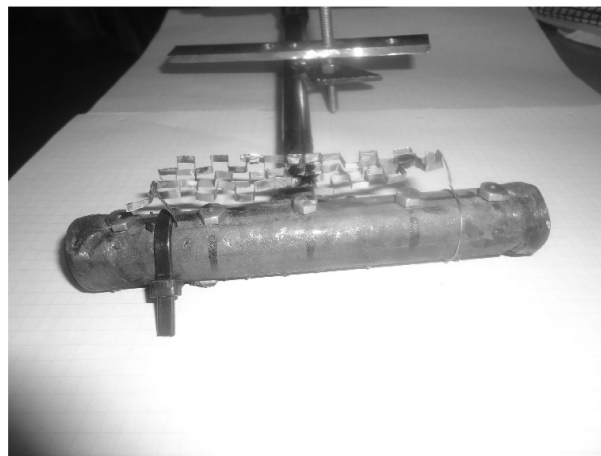


Рис. 2. Фотография катализатора сотового типа из никеля 99.9% чистоты, закрепленного на определенной высоте от поверхности горелки

подвергались предварительному травлению в азотной или соляной кислоте в течение 30 мин для увеличения их удельной поверхности за счет образования на них наноразмерных выступов и дефектов. После травления катализаторов их поверхность промывалась дистиллированной водой до нейтральной реакции. Расход топлива при горении метана, пропана и бутана составлял $120 \text{ см}^3/\text{мин}$. Горение осуществлялось в атмосфере воздуха без дополнительной подачи окислителя.

Экспериментально было установлено, что оптимальным местом для расположения металлических катализаторов сеточного и сотового типов при горении газообразных топлив (метана, пропана, бутана) является средняя зона пламени (рис. 3). Металлические катализаторы располагались на высоте 2 см от поверхности горелки в зоне, где происходят основные химические реакции (рис. 4).

В более ранних работах [7] по получению гидрофобной сажи в режиме каталитического пиролиза полиэтиленовых отходов была показана эффективность использования природных алюмосиликатов (природной глины) для этих целей. В настоящей работе в качестве сырья использовали предварительно измельченные до размеров 2–3 мм и очищенные бытовые полиэтиленовые отходы. Очистка осуществлялась путем промывки измельченного полиэтилена горячей водой с добавлением поверхностно активных веществ. После промывки измельченный полиэтилен высушивали в обычных условиях и растворяли в μ -силоле при нагревании. В нагретый раствор засыпали навеску порошкового катализатора в массовом соотношении полиэтилена к катализатору 3:1, перемешивали и оставляли до полного испарения растворителя, а затем сплавляли без химической деструкции в фарфоровой лодочке путем нагревания при температуре не выше 130°C с целью получения компактного образца для удобной загрузки в реактор. Термическую деструкцию образцов полиэтиленовых отходов проводили в металлической колбе из нержавеющей стали в специально сконструированной печи закрытого типа (рис. 5).

Эксперименты показали, что интенсивное разложение полиэтилена начинается при температуре $400\text{--}410^\circ\text{C}$ и сопровождается выделением белого дыма с желтоватым оттенком, а отходящие газообразные продукты разложения горят интенсивным коптящим пламенем. Однако, помимо целевого продукта (сажи), при горении полиэтилена в значительных количествах выделяются загрязняющие окружающую среду канцерогенные соединения, такие как бензопирен, монооксид углерода и альдегиды. Для уменьшения вредных выбросов был проведен ряд экспериментов с использованием катализаторов в процессе термической деструкции полиэтиленовых отходов. В качестве катализатора использовали обычную строительную глину, состоящую из монтмориллонита, каолинита, кварца, мусковита (слюды), кремний- и алюмосодержащих соединений и соединений калия с натрием. Размеры частичек катализатора составляли в среднем 5 мкм. Для увеличения эффективности катализатора предварительно проводили его активацию путем травления в плавиковой или соляной кислоте. Необходимо отметить, что в процессе травления

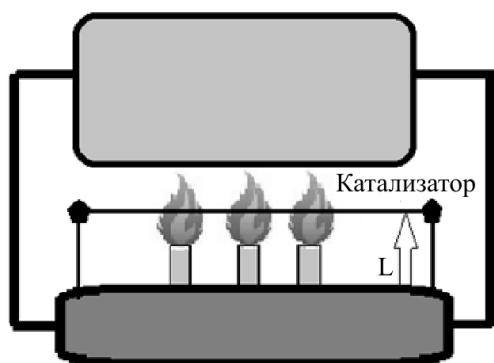


Рис. 3. Схематическое изображение горелки с барабанным сажесборником и катализатором, закрепленным в объеме пламени



Рис. 4. Фотография процесса получения супергидрофобной сажи с использованием никелевого катализатора сотового типа

существенно изменяется морфология пористой структуры катализатора. При травлении реагентом на основе плавиковой кислоты с поверхности частичек катализатора удаляется стеклокристаллическая наноразмерная пленка, в результате чего становится открытой их пористая структура (с размером пор от 1 до 10 мкм), сформированная газовыми включениями, и получается макропористый катализатор (МКПК). При этом продукты травления имеют низкую удельную поверхность (до $0.6 \text{ м}^2/\text{г}$). При обработке соляной кислотой исходный глинистый материал претерпевает значительные изменения: происходит разрушение кальцита, входящего в его состав. При этом из состава аморфных и кристаллических алюмосиликатов (монтмориллонита, глауконита, клиноптилолита) удаляются способные к обмену катионы, что приводит к формированию мезопористой структуры с порами максимального размера 3.5 нм и относительно высокой удельной поверхностью (до $22 \text{ м}^2/\text{г}$). В результате получается мезопористый катализатор (МЗПК). Кроме того, обработка глины кислотами приводит к образованию кислотных центров с pK_a 2.1–6.4, где K_a — константа диссоциации кислоты.

Результаты и обсуждение. Для установления влияния кислотной обработки на морфологию поверхности никелевого катализатора сотовой структуры были проведены исследования этой поверхности методами оптической (рис. 6) и сканирующей (рис. 7) электронной микроскопии. Полученные снимки наглядно иллюстрируют влияние кислотной обработки на морфологию поверхности никелевого катализатора сотовой структуры. До обработки катализатор имел относительно гладкую поверхность, а после кислотной обработки на его поверхности появились микро- и наноразмерные выступы и поры, являющиеся активными каталитическими центрами.

Эксперименты, проведенные с использованием катализатора сеточного типа из нихромовой проволоки показали, что применение такого катализатора является малоэффективным из-за быстрой дезактивации поверхности катализатора и забивания клеток его сетки образующимися сажевыми частицами. Сильнее этот эффект проявляет себя при сжигании полиэтиленовых отходов. На рис. 8 представлены электронные микроскопические снимки образцов сажи, полученные при сжигании полиэтиленовых отходов



Рис. 5. Фотография установки для сжигания полиэтиленовых отходов

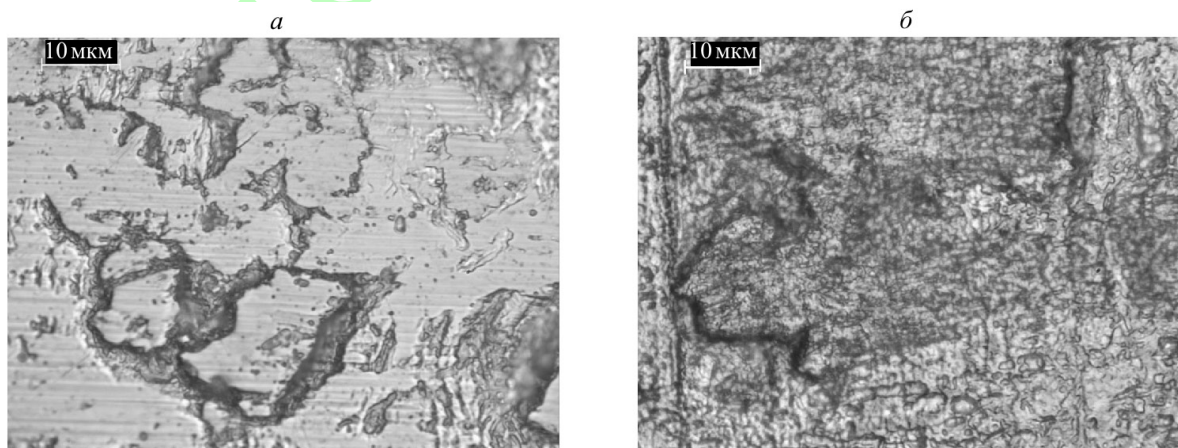


Рис. 6. Снимки оптической микроскопии никелевого катализатора сотовой структуры при 150-кратном увеличении до обработки (а) и после обработки (б) в соляной кислоте

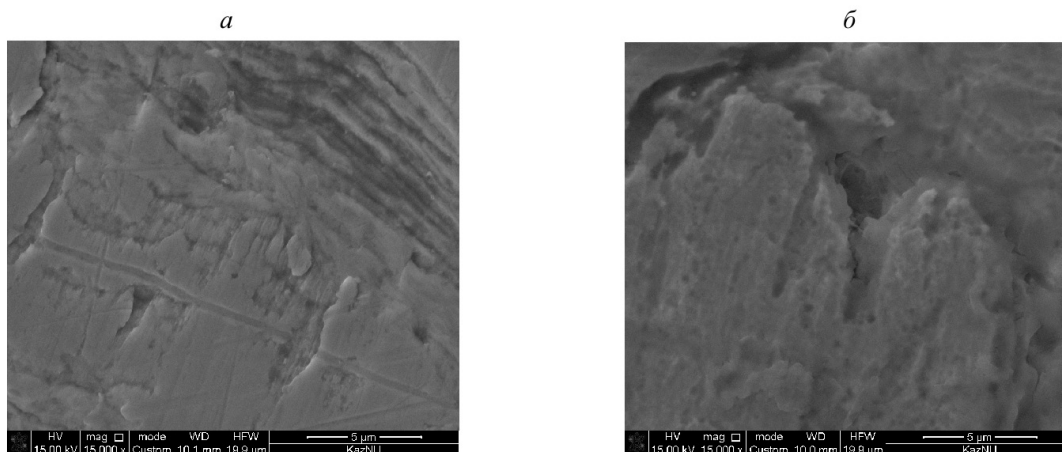


Рис. 7. Снимки сканирующей электронной микроскопии никелевого катализатора сотовой структуры до обработки (*а*) и после обработки (*б*) в соляной кислоте

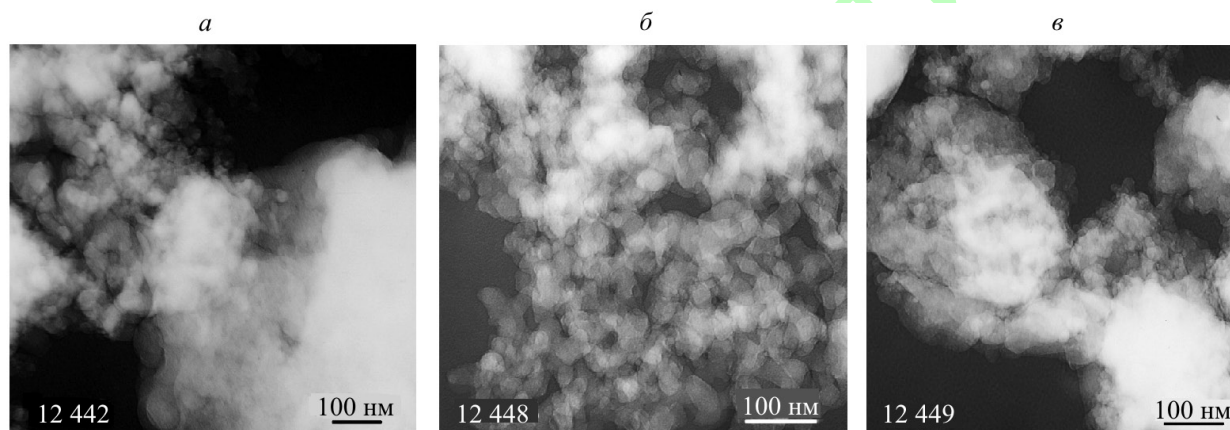


Рис. 8. Электронно-микроскопические снимки сажевых частиц при горении полиэтиленовых образцов с использованием катализатора сеточного типа: *а* — структуры из сажевых частиц большого объема; *б* — структуры из сажевых частиц малого объема; *в* — крупные скопления сажевых частиц

с использованием металлического катализатора сеточного типа, изготовленного из нихромовой проволоки. Видно, что эти образцы представляют собой агрегаты сажевых частиц неправильной формы с линейными размерами порядка 2–3 мкм и пленочные образования. Агрегировавшаяся сажа содержала отдельные скопления структур большого (рис. 8, *а*) и малого объема (рис. 8, *б*), и эти объемные структуры были объединены в крупные скопления сложной формы (рис. 8, *в*). Полученная в экспериментах сажа не обладала супергидрофобными свойствами, а угол ее смачивания лежал в пределах 100–110°. Плохие показатели гидрофобности полученной сажи объясняются низкой дисперсностью ее частиц, отсутствием структурированности сажи и присутствием в ней большого количества крупных агрегатов (>1 мкм).

На рис. 9 представлены электронно-микроскопические снимки образцов сажи, полученные при горении бутана и пропана с использованием никелевого катализатора сотового типа. Размеры сажевых частиц составили 30–40 нм, а их разброс по размерам был минимальным. Частицы имели четко выраженные границы и отличались большой концентрацией цепочечных образований и высокой степенью структурирования. Исследование полученной сажи на гидрофобные свойства показали, что угол ее смачивания составляет более 165°. Это указывает на наличие у сажи особых супергидрофобных свойств.

Были проведены более подробные электронно-микроскопические исследования структуры саж, полученных при горении метана и пропана с использованием никелевого катализатора сотового типа. Эти исследования показали присутствие в этих сажах пластинчатых образований, состоящих из мелких плоских частиц с округлыми гранями (рис. 10, *а*), а также графитизированных углеродных структур (рис. 10, *б*). Микродифракционные исследования указанных саж выявили наличие в них углеродов различной упорядоченности, в том числе монокристаллических. В составе сажи были также обнаружены наноразмерные частицы никеля (рис. 11). Все полученные образцы сажи исследовались на гидрофобные свойства методом измерения угла смачивания (рис. 12).

Проведенные экспериментальные исследования по горению полиэтиленовых отходов показали, что для уменьшения вредных выбросов более эффективно использовать катализатор МЗПК. При использовании этого катализатора существенно повышается выход сажи с уменьшенным содержанием полициклических ароматических соединений, являющихся канцерогенными соединениями. На рис. 13 представлена фотография, иллюстрирующая поведение капель воды на поверхности стеклянной подложки с нанесенным слоем сажи, полученной из полиэтилена с использованием катализатора МЗПК. Видно, что поверхность полученной сажи обладает исключительными гидрофобными свойствами. Эффективность катализатора МЗПК обусловлена морфологией его поверхности и, соответственно, процессами деструкции,

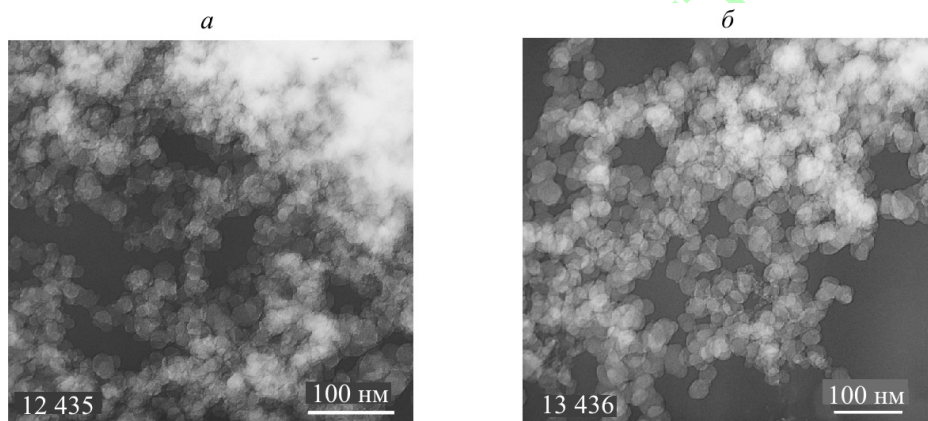


Рис. 9. Электронно-микроскопические снимки сажи, полученной при горении бутана (*а*) и пропана (*б*) с использованием никелевого катализатора сотового типа

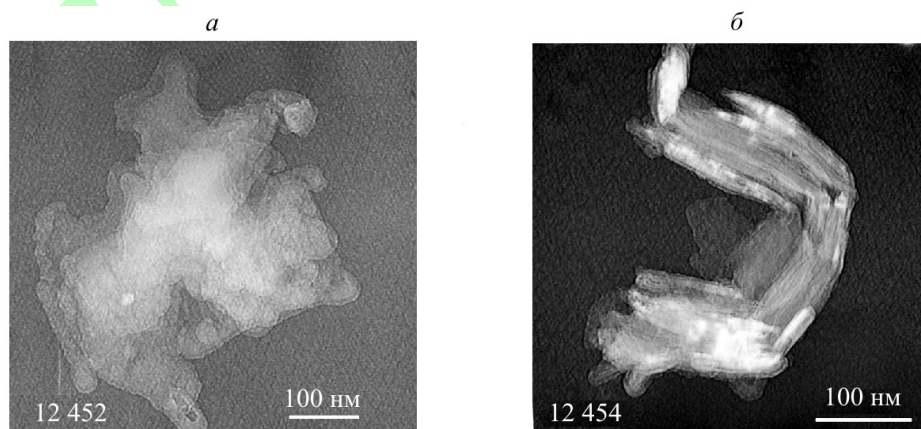


Рис. 10. Электронно-микроскопические снимки частиц, сформировавшихся при горении пропана с использованием никелевого катализатора сотового типа

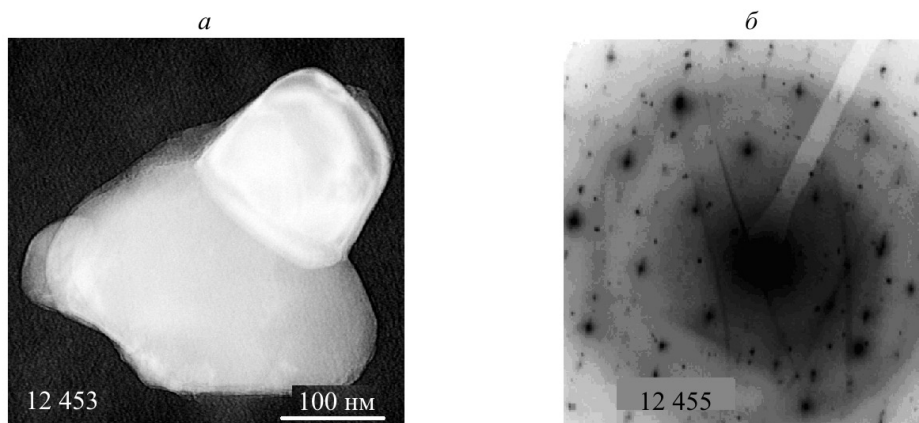


Рис. 11. Наноразмерная частица никеля, обнаруженная в саже, полученной при горении пропана с использованием катализатора сотового типа (а), и ее микродифракционное изображение (б)

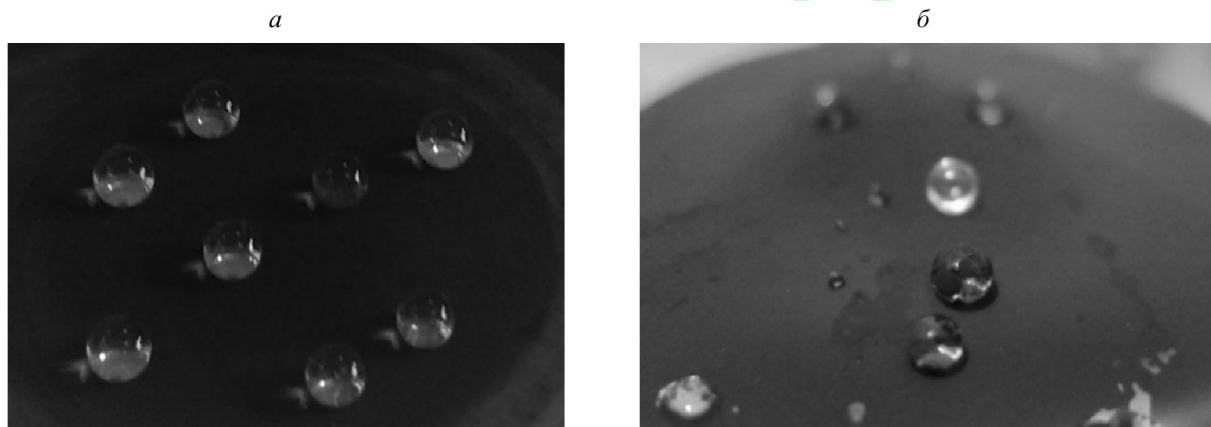


Рис. 12. Поведение капель воды на поверхности кварцевой пластины с нанесенным слоем гидрофобной сажи: а — сажа, полученная при сжигании пропана с использованием катализатора сотового типа; б — сажа, полученная при сжигании полиэтиленовых отходов с использованием дисперсного катализатора на основе природных алюмосиликатов



Рис. 13. Фотографии, иллюстрирующие поведение капель воды на поверхности стеклянной кварцевой подложки с нанесенным слоем сажи

протекающими на ней, поскольку внутри пор катализатора происходят реакции циклизации, ароматизации и диспропорционирования. Следовательно, пористость катализатора играет значительную роль в формировании состава продуктов горения топлива. При использовании катализатора МЗПК продуктом деструкции является смесь алканов и олефинов, в процессе горения которых выделяется незначительное количество вредных веществ, а качество получаемой сажи более высокое по сравнению с сажой, полученной при сжигании полиэтилена без использования катализатора и при использовании катализатора МКПК. На активность и селективность алюмосиликатных катализаторов также влияет их кислотность. В работе [8] представлен схематический набор возможных каталитических процессов, протекающих при разложении полиэтилена в присутствии алюмосиликатов. На рис. 14 показана схема деструкции полиэтилена при 400°C, протекающая параллельно по двум направлениям — как термическая деструкция по классическому радикальному механизму и каталитическая деструкция по ионному механизму. Таким образом, использование природных алюмосиликатов в качестве катализаторов термической деструкции полиэтилена как стадии его обработки, предшествующей процессу сжигания, позволяет оптимизировать этот процесс, повысить его экологичность и улучшить характеристики получаемой сажи. Такая сажа может быть использована для модификации природных кварцевых материалов с целью получения гидрофобного композиционного материала.

Исследования гидрофобных характеристик полученных саж показали, что присутствие катализаторов при сжигании топлива оказывает существенное влияние на гидрофобные свойства сажи. Лучшими считаются сажи с углом смачивания, превышающим 160°. Такие сажи были получены при горении газообразных топлив с применением никелевого катализатора сотового типа. Угол смачивания сажи, полученной при горении пропана с использованием никелевого катализатора сотового типа, находился в пределах 160–165°, что указывает на наличие у сажи супергидрофобных свойств. Гидрофобные свойства сажи во многом зависят от ее дисперсности, а также от формы, степени структурированности и размеров отдельных сажевых частиц. Для установления указанных характеристик саж, полученных с использованием различных катализаторов, их образцы исследовались на просвечивающем электронном микроскопе Института геологических наук им. К. Сатпаева.

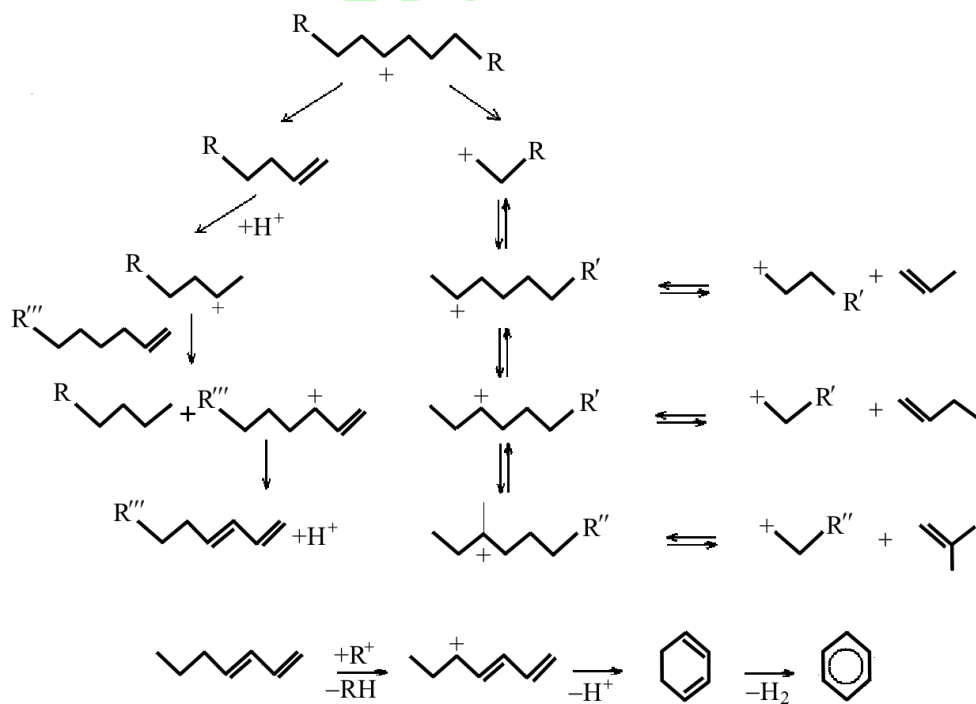


Рис. 14. Схема каталитической термической деструкции полиэтилена [8]

Рассмотрим возможный механизм образования графитовых кластеров при сжигании топлива с использованием металлического катализатора [9]. В этом случае могут иметь место следующие стадии образования графитовых кластеров (рис. 15): 1) происходит дегидрирование углеводорода на одной из наиболее активных в каталитическом разложении углеводородов кристаллических граней металла с адсорбцией на ней атомов углерода; 2) атомы углерода диффундируют через объем металла; 3) происходит выделение атомов углерода на другой кристаллической грани металла, и эти атомы упаковываются подобно комплементарной упаковке атомов углерода в полициклических ароматических углеводородах (для никеля — это грань $\{111\}$). В целом результатом указанного процесса является образование пачек ориентированно упакованных графеновых слоев. Перенос атомов углерода из зоны первичного образования в зону выделения обусловлен разницей химических потенциалов углерода в различных его состояниях. Непрерывное выделение углерода на кристаллических гранях приводит к образованию графеновых слоев, из которых формируются графитизированные сажевые частицы.

На рис. 16 представлены электронно-микроскопические снимки образцов сажи, полученной при горении продуктов каталитического пиролиза полиэтиленовых отходов в присутствии дисперсного катализатора на основе природных алюмосиликатов. Анализ этих снимков показывает, что сажевые частицы размером 20–30 нм имеют правильные шарообразные формы и образуют цепочечную структуру с небольшим разбросом по размерам. Исследование полученной сажи на гидрофобность методом угла смачивания показали, что угол ее смачивания больше 165° , т. е. сажа обладает особыми супергидрофобными свойствами.

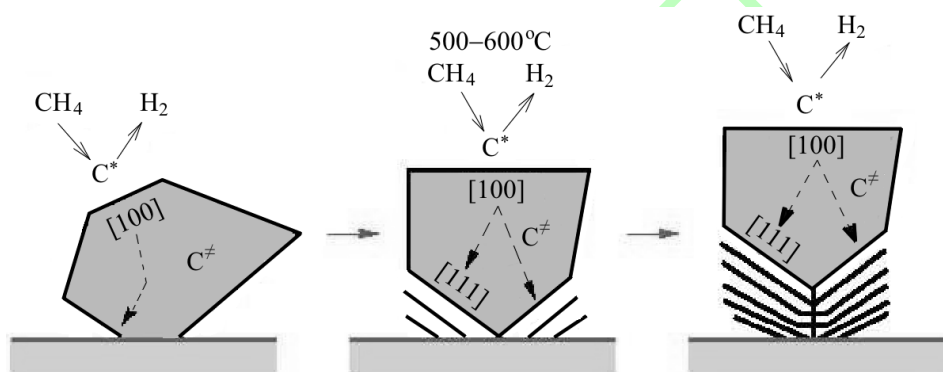


Рис. 15. Схема образования графеновых слоев углерода при пиролизе углеводородов в присутствии металлических катализаторов (на примере кристалла никеля) [9]

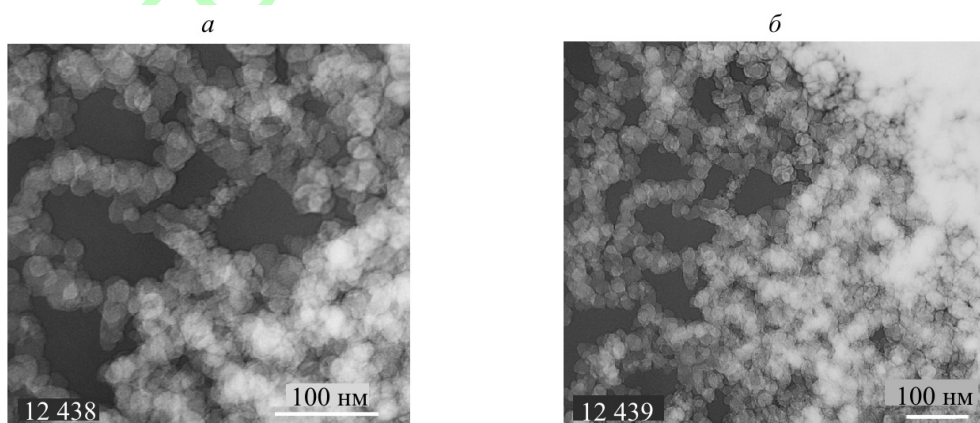


Рис. 16. Электронно-микроскопические снимки образцов сажи, полученной при горении продуктов каталитического пиролиза полиэтиленовых отходов с использованием дисперсного катализатора на основе природных алюмосиликатов

При введении катализаторов в газовую среду горения углеводородов скорость образования углеродных частиц увеличивается. Кроме того, присутствие катализатора сказывается на характере упаковки графеновых кластеров. В газофазных реакциях ассоциаты графеновых кластеров образуются путем хаотического столкновения и сшивания. Внесение в систему твердого катализатора приводит к появлению в системе не только активных центров, ускоряющих распад молекул углеводородного топлива, но и поверхностей, на которых оседают образующиеся графеновые кластеры. Таким образом, на поверхности твердого катализатора формируется углеродное покрытие, повторяющее рельеф участков поверхности осаждения.

Выводы

1. Применение никелевого катализатора сотового типа с целью улучшения гидрофобных свойств сажи целесообразно при сжигании газообразных топлив. В пламени полиэтиленовых отходов поверхность катализатора покрывается слоем сажи, в результате чего действие катализатора прекращается.
2. Применение катализатора сеточного типа из нихромовой проволоки малоэффективно из-за быстрой дезактивации его поверхности и забивания клеток сетки катализатора образующимися сажевыми частицами. Сильнее этот эффект проявляется при сжигании полиэтиленовых отходов.
3. Применение катализатора на основе природных алюмосиликатов является высокоэффективным при пиролизе полиэтиленовых отходов. Их дальнейшее сжигание приводит к получению сажи, обладающей супергидрофобными свойствами. Таким образом можно решить проблему утилизации указанных отходов.
4. Структура и топография поверхности катализатора оказывают существенное влияние на его каталитическую активность, поскольку реакции, протекающие на поверхности катализатора, различаются по стерическим характеристикам, зависящим от процесса адсорбции на катализаторе промежуточных веществ. В целом, чем сложнее молекулы промежуточных веществ, тем специфичнее влияние структуры поверхности катализатора на его каталитическую активность. Кроме того, сжигание газообразных топлив с использованием никелевого катализатора сотового типа показало улучшение гидрофобных свойств получаемой сажи: частицы сажи образовывали округлые уплощенные углеродистые наноструктуры размером 30–40 нм, что свидетельствует об улучшении гидрофобных свойств сажи.

Литература

1. Мансуров З. А. Образование сажи полициклических ароматических углеводородов, фуллеренов и углеродных нанотрубок при горении углеводорода. *Инженерно-физический журнал*. 2011. Т. 84, № 1. С. 116–149.
2. Z. Mansurov. *Soot Formation*. Almaty: Kazakh University, 2015.
3. Long-Yue Meng and Soo-Jin Park. Superhydrophobic carbon-based materials: a review of synthesis, structure, and applications. *Carbon Lett.* 2014. Vol. 15, No. 2. Pp. 89–104.
4. Zhou Y., Wang B., Song X., Li E., Li G., Zhao S., and Yan H. Control over the wettability of amorphous carbon films in a large range from hydrophilicity to super-hydrophobicity. *Appl. Surf. Sci.* 2006. Vol. 253. Pp. 2690–2694.
5. Нажипкызы М., Соловьева М. Г., Баккара А. Е., Смагулова Г. Т., Турешева Г. О., Лесбаев Б. Т., Приходько Н. Г., Алиев Е. Т., Мансуров З. А. Получение гидрофобного песка на основе сажи: в *Материалы VII Междунар. симп. "Физика и химия углеродных материалов. Нанотехнология"*. Алматы, 2012. С. 98–101.
6. Mansurov Z. A., Nazhipkyzy M., Lesbayev B. T., Prihodko N. G., Auyelkhankeyzy M., and Puri I. K. Synthesis of superhydrophobic carbon surface during combustion propane. *Eurasian Chem.-Technol. J.* 2012. Vol. 14, No. 1. Pp. 19–23.
7. Лесбаев Б. Т., Смагулова Г. Т., Баккара А. Е., Нажипкызы М., Турешева Г. О., Кенжегулов А. К., Меркибаев Е. С., Приходько Н. Г., Алиев Е. Т., Мансуров З. А. Получение супергидрофобной сажи путем утилизации полиэтиленовых отходов: в *Материалы VII Междунар. симп. "Физика и химия углеродных материалов. Нанотехнология"*. Алматы, 2012. С. 190–193.
8. Фурда Л. В. *Каталитическая деструкция полиэтилена в присутствии природных и синтетических алюмосиликатов*. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 2011.
9. Лихолобов В. А. Каталитический синтез углеродных материалов и их применение в катализе. *Соросовский образовательный журнал*. 1997. № 5. С. 35–42.