

**Chapter 9
Часть 9**

POSTER PRESENTATIONS

ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ

**TABLE of CONTENTS
СОДЕРЖАНИЕ**

| | |
|--|----|
| THE MECHANISM OF FORMATION OF CONDENSED COMBUSTION PRODUCTS AT BURNING OF ALUMINUM-BASED SOLID PROPELLANTS V.A. Babuk, N.L. Budnyi, and A.A. Nizyaev | 7 |
| EFFECT OF Cr₂O₃ ON BURNING CHARACTERISTICS OF GAS GENERATORS BASED ON AN/MgAl <u>K. Kamunur</u> , J.M. Jandosov, R.G. Abdulkarimova, Keiichi Hori. Zh.K. Yelemessova, Z.A. Mansurov | 10 |
| DEVELOPMENT AND PRODUCTION OF GRANULAR CARBON SORBENTS FOR SORPTION OF TOXIC GASES M.R.Kerimkulova, A.R.Kerimkulova, S.Azat, Z.A.Mansurov, I.S. Berezovskaya, L. Fernandez Velasco, P.Lodewyck | 13 |
| EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF INFLUENCE OF WATER MIST ON BLAST OVERPRESSURE IN SHOCK TUBE E. Mataradze, N. Chikhradze, I. Akhvlediani, N. Bochorishvili, Z. Malvenisvili | 18 |
| GROWTH OF PZT THIN FILMS ON NI AND SI SUBSTRATE BY PLD Mereke A., Umirzakov A., Beisenov R., Rakhmetov B., Muratov D. | 20 |
| SILUMIN MODIFIER EFFECT IN THE AL-B-O SYSTEM V. Nekrasov, G. Ksandopulo, A. Baideldinova, <u>L. Mukhina</u> , Y. Ryabikin, Z. Azizov | 24 |
| THE INFLUENCE OF FILM STRUCTURE ON AL/PTFE MULTILAYER FOIL LASER IGNITION SUN Xiujuan, FU Qiubo | 27 |
| SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROPERTIES OF WS₂ SINGLE CRYSTALS GROWN ON A QUARTZ SUBSTRATE BY THE CVD METHOD A.A. Shaikenova, R.E. Beisenov, D.A. Muratov, B.A. Rakymetov | 30 |
| UNCERTAINTY QUANTIFICATION IN CHEMICAL MODELING N.A. Slavinskaya, JM. Abbasi, Y. Starcke, A. Mirzayeva | 34 |
| FLASH PYROLYSIS OF SHUBARKOL COAL IN A CFB REACTOR FOR SEMI-COKE PRODUCTION Diyar Tokmurzin, Kalkaman Suleymenov, Berik Aiymbetov, Yerbol Sarbassov, Myung Won Seo, Desmond Adair | 46 |

| | |
|--|-----------|
| NANOPOROUS NI ANODE AND YSZ ELECTROLYTE FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS A.G. Umirzakov, A.L. Mereke, R.E. Beisenov, D.A. Muratov, B.A. Rakymetov | 50 |
| FABRICATION OF YSZ TARGETS BY HOT PRESSING METHOD FOR PULSED LASER DEPOSIT INSTALLATION A.G. Umirzakov, A.L. Mereke, R.E. Beisenov, R. Ibrahim, D.A. Muratov, B.A. Rakymetov | 53 |
| 2-D NUMERICAL INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF FLYER THICKNESS ON FLYER VELOCITY DRIVEN BY ELECTRIC EXPLOSION Wanjun Wang, Mingshui Zhu, Junjun Lv, Qiubo Fu, Yao Wang. | 57 |
| NANOSCALE SnO₂ WITH WELL-DEFINED FACETS IMPROVING COMBUSTION PERFORMANCE OF ENERGETIC MATERIALS Wen-gang Qu, Feng-qi Zhao, Hong-xu Gao | 60 |
| DIATOMITE: AN EMERGING BIOMATERIAL WITH HIERARCHICAL POROUS STRUCTURE IN NANOTECHNOLOGY AND ITS APPLICATION IN SYNTHESIS OF MULTIWALLED CARBON NANOTUBES BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD Zhalgasbaikyzy A., Zhaparova A., Nurgain A., Nazhipkyzy M., Mansurov Z.A. | 63 |
| ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Al-Cu, Ta-Cd, W-Cd С ЛЕГИРОВАНИЕМ Cr, Ti, Ag, Nb, Mo И.К. Аблакатов, Ю.Ж.Тулешев, М.Б. Исмаилов | 67 |
| КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ Е.А.Акказин, Е.К.Онгарбаев, Е.Тилеуберди, З.А.Мансуров | 70 |
| ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ СХВАТЫВАНИЯ БЕТОННОЙ МАССЫ И ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОТЕЧЕСТВЕННОГО 3D ПРИНТЕРА ТИПА "СКАМЕЙКА" ДЛЯ ПОСТРОЙКИ КАРКАСОВ ДОМОВ Алиев Е.Т., Мансуров З.А., Родин М., Сейтжанова М.А., Елемесова Ж.К., Даулбаев Ч.Б., Дмитриев Т., Галин А.Г. | 72 |
| ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РАБОТАСПОСОБНОСТИ (RT) И СОСТАВА ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ ГАЗОГЕНЕРАТОРНЫХ СОСТАВОВ Д.А.Байсейтов, М.И.Тулепов, А.Б.Дальтон | 76 |
| ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ И ЗАЖИГАНИЯ ПИРОТЕХНИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ Байсейтов Д.А., Зарко В.Е., Сурадин Г.С, Тулепов М.И., Кискин А.Б. | 79 |
| ПИРОТЕХНИЧЕСКИЙ ЗАМЕДЛИТЕЛЬНЫЙ СОСТАВ Ш.Е. Габдрашова | 82 |

| | |
|---|-----|
| ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФЛЮСУЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ Головченко О.Ю., Байракова О.С., Головченко Н.Ю., Акназаров С.Х. | 85 |
| ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТАЛЬДЕГИДА КОНВЕРСИЕЙ БИОЭТАНОЛА НА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ Досумов К., Ергазиева Г.Е., Тайрабекова С.Ж. | 89 |
| МАГНИТНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ РИФОРМИНГА ЭТАНОЛА Г.Е.Ергазиева, К.Досумов, С.Ж.Тайрабекова, Б.Т.Досумова, М.М.Тельбаева. | 92 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНОЙ ВОЛНЫ <u>З.Р. Исмагилов</u> , А.П. Никитин, О.Ю. Подъячева | 94 |
| СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ИЗ БИТУМОВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА Кайдар Б.Б., Аргимбаев Д.А., Артыкбаева М.Т., Смагулова Г.Т., Мансуров З.А. | 97 |
| ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОПИТКИ ПОЛИСУЛЬФИДНЫМИ РАСТВОРАМИ КАЛЬЦИЯ НА СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ Е.Р. Керимкулов, М.Ш. Ахмадиева, Т.Т. Толебаев, Бачалова Н.В. | 98 |
| СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР SiC и C МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЕ НА Fe КАТАЛИЗАТОРАХ А.К. Кенжегулов, Б.З. Мансуров, Б.С. Медянова, Г.С. Суюндыкова, Г. Партизан, М.Е. Мансурова, Б.Е. Жумадилов, У.П. Козтаева, Б.А. Алиев | 101 |
| МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ А.К. Кенжегулов, А.А. Мамаева, А.В. Паничкин | 106 |
| ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЭПР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ СОСТОЯНИЙ РЯДА ОБРАЗЦОВ, СОДЕРЖАЩИХ САМАРИЙ И ЭРБИЙ Кожамуратова, Ю.А Рябикин, Т.Б Байдинов, Д.А Муратов, Б.А Ракыметов, Р.Е Бейсенов, А Мереке, Б.А.Байтимбетова | 109 |
| ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПММА И РИСОВОЙ ШЕЛУХИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА Курбанова З.Н., Терюкалова Н.В., Ким С., Смагулова Г.Т., Приходько Н.Г., Мансуров З.А. | 120 |
| ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ РЕАКТОР ДЛЯ ПЛАВКИ БАЗАЛЬТА С АВТОНОМНЫМ НАГРЕВОМ ЛЁТКИ ВЫПУСКА СТРУИ РАСПЛАВА. Лукьященко В.Г., Акназаров С.Х., Мессерле В.Е., Мансуров З.А., Устименко А.Б., Умбеткалиев К.А., Шевченко В.Н., Головченко Н.Ю., Головченко О.Ю. | 121 |

| | |
|---|-----|
| СОЗДАНИЕ ЭКРАНИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА ОТ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ДОБАВКАМИ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА Лесбаев А.Б., Elouadi B., Манаков С.М., Мансуров З.А. | 124 |
| ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ДЕТОНАЦИОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ Л.И. Маркашова, Ю.Н. Тюрин, Е.Н. Бердникова, О.В. Колисниченко, Е. В. Половецкий Е.П. Титков, О.С. Кушнарева | 127 |
| КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА И ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА А.В. Мироненко, Ж.Б. Кудьярова, А.Б. Казиева, З.А. Мансуров | 130 |
| ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ (ТЭС) КАЗАХСТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМЕННО-ТОПЛИВНЫХ СИСТЕМ (ПТС) В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко | 134 |
| ПЛАЗМЕННОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ПЫЛЕУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко | 137 |
| СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ КИСЛОРОДНО-АЦЕТИЛЕНОВОЙ ГОРЕЛКИ НА ПЛЁНКАХ Ni Б.З. Мансуров, Б.С. Медянова, Б.Е. Жумадилов, Г. Партизан, М.Е. Мансурова, А.К. Кенжегулов, У.П. Козтаева, Б.Т. Лесбаев | 140 |
| ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ Г.Р. Нысанбаева, К.К. Кудайбергенов, Е.К. Онгарбаев, З.А. Мансуров | 144 |
| СОЛНЕЧНЫЕ КОЛЛЕКТОРЫ С ПОКРЫТИЕМ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗОВАННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ Н.Г. Приходько, Г.Т. Смагулова, Н.Б. Рахымжан, Б.Т. Лесбаев, М. Нажипкызы, Т.С. Темиргалиева, Н.К. Жылыбаева, В.В. Павленко, А.Т. Исанбекова, А.У. Алдияров, Г.К. Бексемуратова, З.А. Мансуров | 147 |
| ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И НАНОЧАСТИЦ ОЛОВА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА α -C:H<Sn _x > ПЛЕНОК СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ А.П. Рязузов, Р.Р. Немкаева, Н.Р. Гусейнов | 151 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ДОБАВОК НА КИНЕТИКУ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ УГЛЯ. Н.М. Рахова, Ш.Е. Габдрашова, Д. Байсейтов, Д. Ешимбетова, А. Омарова, Ж. Таласова М.И. Тулепов, З.А. Мансуров | 154 |
| ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРОФОБНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ГУБОК ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ Султанов Ф.Р., Бакболат Б., Мансуров З.А. | 157 |

| | |
|--|-----|
| ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕН ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ Сейтжанова М.А., Мансуров З.А., Танирбергенова С.К. | 160 |
| СОЗДАНИЕ ГИДРОФОБНОГО ПЕСКА НА ОСНОВЕ СИЛИКОНОВЫХ ОТХОДОВ Сұлтахан Ш., Нажипкызы М., Лесбаев Б.Т., Приходько Н.Г., Тұрғанбай А., Рахметуллина А., Тореханова Б., Жаленова А., Мансуров З.А. | 163 |
| СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ПАРОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ В РЕАКТОРЕ К ПСЕВДОКИПАЮЩИМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА Г.Т. Смагулова, Н.Б. Есболов, Н.В. Терюкалова, З.Н. Курбанова, З.А. Мансуров | 165 |
| ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНОГО БАЛАНСА НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ГАЗОГЕНЕРАТОРНОГО СОСТАВА С. Турсынбек, Д.А. Байсейтов, Бисенова А., Ю.В. Казаков, М.И. Тулепов, З.А. Мансуров | 167 |
| РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ Темиргалиева Т.С. ¹ , Нажипкызы М. ¹ , Сугуру Н. ² | 170 |
| КОМПОЗИЦИОННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ Чичкань А.С., Пузынин А.В., Чесноков В.В., <u>Исмагилов З.Р.</u> | 172 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ SiO₂ И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ Головченко Н.Ю., Байракова О.С., Головченко О.Ю., Акназаров С.Х. | 174 |
| ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КРУПНОСТИ ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СТЕПЕНЬ ВЫХОДА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ И ВЛИЯНИЯ ФЛЮСУЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ Акназаров С.Х., Байракова О.С., Головченко О.Ю., Головченко Н.Ю. | 177 |
| ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ Байракова О.С., Головченко Н.Ю., Головченко О.Ю., Акназаров С.Х. | 179 |
| РАСЧЕТ СОСТАВА ШИХТЫ ИЗ ИСПОЛЬЗУЕМОГО СИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛИЧЕСТВА ВОССТАНОВИТЕЛЯ НА ПОЛНОТУ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КРЕМНИЯ Цветикович М.Д., Головченко Н.Ю., Байракова О.С., Головченко О.Ю. | 181 |

THE MECHANISM OF FORMATION OF CONDENSED COMBUSTION PRODUCTS AT BURNING OF ALUMINUM-BASED SOLID PROPELLANTS

V.A. Babuk, N.L. Budnyi, and A.A. Nizyaev

Baltic state technical university «VOENMEH»
1, First Krasnoarmeyskaya Str., St.-Petersburg, 190005, Russia
E-mail: Babuk@peterlink.ru

Abstract

The physical mechanisms of formation and evolution of fine and coarse fractions of condensed combustion products are considered at burning aluminum-based solid propellants.

Introduction

Aluminum is a necessary component of high-energetic solid propellants. A peculiarity of its usage is the formation of condensed combustion products (CCP). This is a direct consequence of relatively high temperature of Al_2O_3 evaporation (dissociation). Properties of CCP (sizes, mass fraction, chemical composition, structure) have a significant influence on solid motor operation. These properties determine the losses of specific impulse, slag accumulation rate, regularities of CCP interactions with elements of combustion chamber, optical properties of combustion products, motor operation stability.

In the present work, the physical mechanisms of CCP formation inside a combustion chamber are considered. The work is based on existent experimental data analysis as well as numerical study of a set of the phenomena associated with CCP formation.

In the present time, it is universally recognized that CCP consist of two fractions in sizes. Particles of the fine fraction have a size $\sim 1 \mu\text{m}$ while particles sizes of the coarse fraction can reach $\sim 100 \mu\text{m}$ and even $\sim 1000 \mu\text{m}$.

Below the physical nature of the both fractions particles formation is consistently considered.

1. The Coarse fraction of CCP

The coarse fraction is represented by *agglomerates* which are the product of enlargement of condensed substances within the surface layer of burning propellant. The agglomerates consist on metal and its oxide as well as can include gaseous cavities and can differ in structure. Within the multiphase flow of combustion products, the evolution of agglomerates is carried out. The evolution represents the set of physical and chemical phenomena caused by the presence of interfacial and interfractional interactions with the participation of agglomerates. As a result of the evolution, a coarse fraction of final CCP is formed. Thus, properties of this fraction are determined by realization of the processes of agglomeration and agglomerates evolution.

1.1. Agglomeration process

The presence of specific structure named the *skeleton layer* (SL) within the surface layer of burning propellant have a fundamental importance for agglomerates formation [1]. The skeleton layer provides the coherency of initial particles of metal within the surface layer and possibility of retention of high-temperature particles on surfaces of burning propellant, i.e. possibility of realization of process of agglomeration.

Properties of SL predetermine the properties of forming agglomerates. The fraction of initial metal in propellant that forms SL corresponds to the fraction of initial metal used to form agglomerates [2]. Physical and chemical transformations of agglomerating metal within SL and on

its surface determine the parameters of chemical composition and structure of formed agglomerates [2]. The agglomerates sizes are determined by the detachment conditions of agglomerating particles from the surface of SL. The detachment conditions are determined by the behavior of liquid particles on wettable surface and depend on properties of SL heterogeneities as well as dynamism of the burning process [3]. In a number of cases, the oxidizer particles appear as heterogeneities which have a determining influence on the agglomerating particles detachment. In these cases, so called *pocket* mechanism of agglomeration takes place. The pocket mechanism was firstly described in works [4, 5]. Variety of SL and agglomerates properties is caused by the variety of propellant formulation factors and burning conditions. The sizes of agglomerates, mass fraction, parameters of chemical composition and structure can significantly differ [6].

1.2. Agglomerates evolution process

This process includes a set of the phenomena [7]: burning of Al in gas-phase mode with formation of *smoke oxide particles* (SOP); chemical interaction between condensed Al and Al_2O_3 resulting in formation of gaseous products; agglomerates structure changes; coagulation of agglomerates and SOP; agglomerates movement within the flow. The main features of these phenomena are the following. In typical conditions of the environment of combustion products of propellant, burning of metal of agglomerates is carried out in *diffusion mode*. Possibility of the interaction between condensed Al and Al_2O_3 and its rate depend on *thermal state* of the agglomerate. Agglomerate structure corresponds to the state of *mechanical equilibrium* of Al and Al_2O_3 drops as well as gaseous cavities.

2. The fine fraction of CCP

The fine fraction is represented by SOP which is formed above the burning propellant surface (no more than 4 mm). Then these particles participate in the evolution process within multiphase flow of combustion products.

2.1. Formation of SOP near the burning propellant surface

There are two mechanisms of the SOP formation [8]. The first mechanism takes place at combustion of non-agglomerated metal. The second mechanism occurs at agglomerating particles burning on the surface of SL. Below the regularities of these phenomena are considered.

The first stage of non-agglomerated metal burning as well as any Al particles burning is heterogeneous burning. This stage is finalized by the boiling of Al. Further, the different scenarios are possible. If the particle maintains its integrity and its size is large enough, the burning process continues in the gas-phase mode. In this case, oxide is formed in gaseous phase and the ions are apparently taking a role of condensation nuclei [9]. The sizes of forming particles are ~ 100–300 nm. On the contrary, if the fragmentation of the particle occurs at its boiling, the prolongation of heterogeneous burning of Al becomes probable. It is connected with a set of factors: intensification of mass- and heat transfer between the particle and environments [10-13], transition from continuous flow mode to the transient and free-molecular mode [14]. For the some intermediate size of the particle, the Al burning occurs in the diffusion-kinetic mode. At this mode, the oxide formation takes place in the gaseous phase as well as on the particle surface. Thus at the burning of non-agglomerated Al, the SOP sizes are largely determined by the processes taking place at Al boiling (presence or absence of a fragmentation and the fragmentation degree).

At the burning of agglomerating particles Al in the gas-phase mode, the SOP formation takes place during heterogeneous condensation. The carbon soot particles act as condensation nuclei [15]. The forming SOP sizes depend on the agglomerating particles size, flow conditions as well as mass fraction and sizes of the carbon soot particles.

2.2. Formation of the SOP at multiphase flow evolution

The two phenomena can be distinguished at SOP evolution [16]. The first phenomenon is the deposition of a coarse fraction of the SOP on the agglomerates. The second phenomenon consists of participation of the SOP in oxide condensation within a gas-phase burning zone of agglomerates. Whereas the first phenomenon leads to reduction in the SOP sizes, the second phenomenon results in the SOP enlargement.

Conclusion

The described mechanism of CCP formation can be used as a basis for creation of mathematical models of considered processes.

References

1. Babuk V.A., Vasilyev V.A., and Sviridov V.V. Formation of Condensed Combustion Products at the Burning Surface of Solid Rocket Propellant. Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics, edited by V. Yang, T. B. Brill, and W. Z. Ren, Vol. 185, Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA, Reston, VA, 2000, pp. 749-776.
2. Babuk V.A., Ivonenko A.N., Nizyaev A.A. Calculation of the characteristics of agglomerates during combustion of high-energy composite solid propellants. Combust., Expl., Shock Waves, 51 (5), 2015, pp. 549–559.
3. Babuk V.A., I. N. Dolotkazin, and V.V. Sviridov. Simulation of Agglomerate Dispersion in Combustion of Aluminized Solid Propellants. Combust., Expl., Shock Waves, 2003, 39 (2), pp. 195–203.
4. Grigor'ev V.G., Kutsenogii K.P., Zarko V.E. Model of Aluminum Agglomeration during the Combustion of a Composite Propellant. Combust., Expl., Shock Waves, 17 (4), 1981, pp. 356–363.
5. Cohen N.S. A Pocket Model for Aluminum Agglomeration in Composite Propellants. AIAA Journal, 21 (5), 1983, pp. 720–725.
6. Babuk V.A. Formulation Factors and Properties of Condensed Combustion Products. Chemical Rocket Propulsion. A Comprehensive Survey of Energetic Materials, Springer, 2017, Chapter 13. pp. 319-341,
7. Babuk V.A., Vasilyev V.A. Model of Aluminium Agglomerate Evolution in Combustion Products of Solid Rocket Propellant, J. Propul. Power, 18 (4), 2002, pp. 814–824.
8. Babuk V.A. Problems in Studying Formation of Smoke Oxide Particles in Combustion of Aluminized Solid Propellants. Combust., Expl., Shock Waves, 43 (1), 2007, pp. 38-45.
9. Vovchuk Ya.I., Poletaev N.I., Florko A.V., I.S. Al'tman, A.N. Zolotko. Synthesis of nanooxides in two-phase laminar flames. Combust., Expl., Shock Waves, 32 (3), 1996, pp. 262–269.
10. Bazyn T., Krier H., Glumac N.. Evidence for the transition from diffusion-limit in aluminum particle combustion. Proceedings of the Combustion Institute, 31, 2007, pp. 2021-2028.
11. Bucher P., Yetter R.A., Dryer F.L. Flame structure measurement of single, isolated aluminum particles burning in air. Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, 1996, pp. 1899–1908.
12. Sundaram D. S., Puri P., Yang V. A general theory of ignition and combustion of nano- and micron-sized aluminum particles. Combust. Flame, 169, 2016, pp. 94–109.
13. Sundaram D. S., Yang V., Zarko V. E. Combustion of nano aluminum particles (Review). Combust., Expl., Shock Waves, 51 (2), 2015, pp. 173–196.
14. Mohan S., Trunov M.A., Dreizin E.L. On Possibility of vapor-phase combustion for fine aluminum particles. Combust. Flame, 156, 2009, pp. 2213–2216.

15. Babuk V.A., Budnyi N.L. Modeling of Oxide Formation During Burning of Agglomerate Metal. *Khimicheskaya Fizika I Mezoskopiya*, 17 (1), 2015, pp. 39–50.

16. Babuk V.A., Budnyi N.L. Modeling of Smoke Oxide Particles Evolution in Flow of Combustion Products of Aluminized Solid Propellant. *Khimicheskaya Fizika I Mezoskopiya*, 19 (1), 2017, pp. 5–19.

EFFECT OF Cr₂O₃ ON BURNING CHARACTERISTICS OF GAS GENERATORS BASED ON AN/MgAl

^{1,2}**K. Kamunur**, ^{1,2}**J.M. Jandosov**, ^{1,2}**R.G. Abdulkarimova**, ³**Keiichi Hori**,
^{1,2}**Zh.K. Yelemessova**, ^{1,2}**Z.A. Mansurov**

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

²*Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan*

³*Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), Sagami-hara, Japan*

*e-mail: kamunur.k@mail.ru

Abstract

In this study, the burning characteristics of AN/MgAl-based gas generators with addition of Cr₂O₃ as a burning catalyst were investigated. Addition of Cr₂O₃ increases the burning rate and improves ignition at low pressure and the use of mechanical alloy MgAl as a fuel allowed gas generators to ignite at low temperatures.

Keywords: AN/MgAl-based gas generator, catalytic combustion, burning rate, high-pressure chamber, high speed video recorder.

Introduction

Recently, gas generators based on AN which is used as an oxidizer have gained popularity. Gas generators based on AN have disadvantages such as: low burning rate, slow ignition and low energy. In many investigations, the authors noted that addition of transition metal oxides into the composition of composite nitrogen fuels based on AN improved the characteristics of combustion [1-2]. The use of mechanical alloy MgAl (50/50) as fuel for improvement of burning characteristics of AN-based gas generator results in the improvement of gas generator characteristics and increases flexibility. The melting and ignition points of MgAl alloy are lower than those of pure metals [3]. These properties of MgAl alloy improve the disadvantages of the gas generator on the basis of ammonium nitrate [4-5].

In the study, the burning characteristics of AN/MgAl-based gas generator with addition of Cr₂O₃ under the conditions of catalytic combustion were investigated. The burning rate was determined. The mechanism of catalytic combustion was studied with the help of surface observation.

Experimental

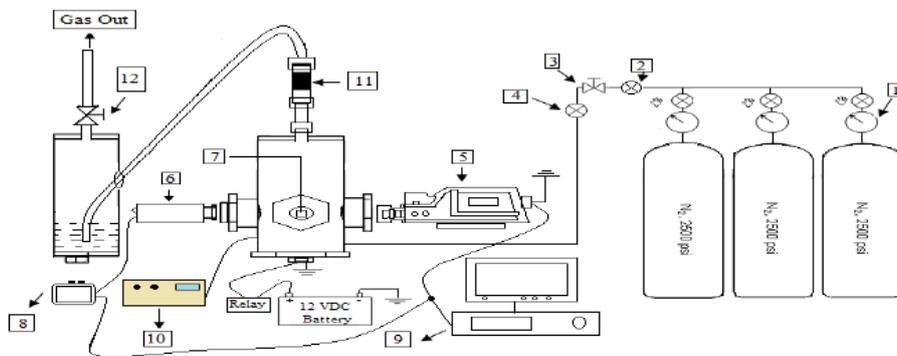
The burning rate of a gas generator was determined by burning of AN/MgAl/Cr₂O₃ in the combustion chamber under pressure. The combustion chamber is filled with nitrogen. Ignition of the samples is initiated with the help of electric current via nichrome threads. The scheme of the process is shown in figure 1.

Results and discussion

The burning rates of AN/MgAl/Cr₂O₃ – based gas generators were determined at the values of pressure equal to 1MPa, 3MPa and 5MPa. The mixtures in different mass ratios were prepared with the help of compaction in a press form the diameter of which was equal to 6mm and the height – to

10mm at the pressure of 20MPa. The prepared samples were ignited in the combustion chamber by application of electric current via a spiral. To determine the burning rate, a high speed video recorder PHOTRON of 1000 pictures a second and resolution of 640x488 pixels was used.

Figure2 The effect of metal oxides on burning of gas generator based on AN-70%/MgAl-30%/Cr₂O₃ – 5% in the combustion camera at the pressure of 1MPa, 3MPa and 5MPa.



1 – Regulators, 2 – Remote Fill Valve, 3 – Fill Flow Rate Control, 4 – Monometer, 5 – high speed video recorder, 6 – Camera, 7 – light Source, 8 – Screen Monitor, 9 – PC, 10 – Pressure Control system, 11 – filter, 12 – Vent Flow Rate Control

Figure1. The scheme of the combustion camera under pressure

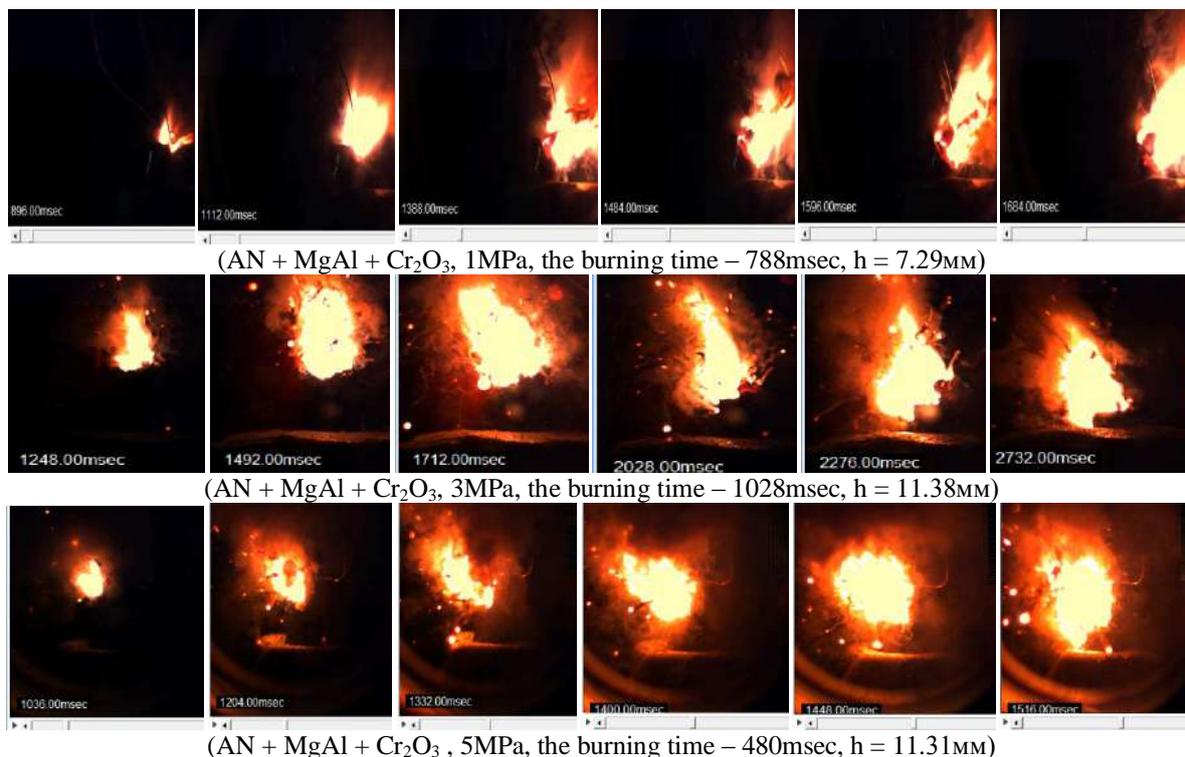


Figure2. The cinegram of AN/MgAl/Cr₂O₃–based gas generator burning at 1MPa, 3MPa and 5MPa.

It is seen that the burning rate of AN/MgAl/Cr₂O₃ – based gas generator increases linearly with the increase in the pressure in the camera. In comparison with AN/MgAl, AN/MgAl/Cr₂O₃ burnt at low pressures, Cr₂O₃ exerted a catalytic effect on the burning rate by increasing it.

The results of the carried out experiments showed that the burning rate was high and the samples burnt completely. Besides, addition of Cr_2O_3 into the system increased the burning rate and made the burning possible at low values of pressure. The reactions of sample burning are highly exothermic reactions with evolution of heat, light and formation of gas containing substances in a great amount.

Figure3 shows the burning rates of the samples based on AN/MgAl and AN/MgAl/ Cr_2O_3 at different pressures of nitrogen atmosphere. Addition of Cr_2O_3 significantly influenced the burning rates and ignition abilities of the systems at low pressure.

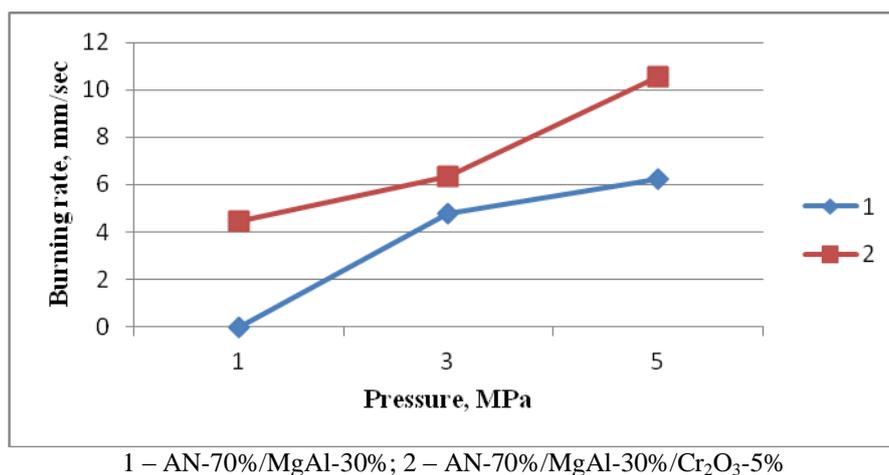


Figure3. The dependence of the burning rate on the pressure of nitrogen

The analysis of the obtained results showed that the use of metal alloys as fuel, when compared to pure metals, has a number of advantages: high energy, low ignition temperature and low density. Therefore, the used of gas generators on the basis of ammonium nitrate is considered to be promising. However, this investigation was carried out at low values of pressure. Further investigations should be carried out at high values of pressure and at different ratios of metal alloy and ammonium nitrate.

Conclusion

According to the results of the carried out investigations, the experiment were performed which showed that in the combustion chamber at nitrogen pressure equal to 1MPa, 3MPa and 5MPa, addition of chromium oxide into AN/MgAl– based gas generator allowed the gas generator on the basis of AN/MgAl to ignite at low pressure and led to the liner increase of the burning rate with the increase in the pressure of nitrogen up to 10.5mm/sec addition of Cr_2O_3 into the composition of gas generator based on AN/MgAl had a high catalytic action.

References

1. Makoto Kohga & Tomoki Naya, “Thermal Decomposition Behaviors and Burning Characteristics of AN/RDX-Based Composite Propellants Supplemented with MnO_2 and Fe_2O_3 ”, *Journal of Energetic Materials*, Volume33, 2015 – Issue 4, pp. 288-304.
2. H. Murata, Y. Azuma, T. Tohara et al., “The effect of magnalium(Mg-Al alloy) on combustion characteristics of ammonium nitrate-based solid propellant,” *Science and Technology of Energetic Materials*, vol. 61, no. 2, pp. 58–66, 2000.
3. Shoshin, Y.L., R.S. Mudryy, and E.L. Dreizin, Preparation and characterization of energetic Al-Mg mechanical alloy powders. *Combustion and Flame*, 2002. 128(3): p. 259-269.

4. Камунур К., Жандосов Ж.М., Абдулкаримова Р.Г., Кейщй Хори, Атаманов М.К., Мансуров З.А., Влияние Cr_2O_3 на характеристики горения композитных твердых газогенераторна основе AN/MgAl // Горение и плазмохимия, 2016, том 14, №3, с.189-194.

5. Hiroto Habu and Keiichi Hori, "The burning rate characteristics of magnalium (Mg/Al)-AP based solid propellant", Journal Science and Technology of Energetic Materials, Vol.67, №.6, (2006), pp. 187-192.

DEVELOPMENT AND PRODUCTION OF GRANULAR CARBON SORBENTS FOR SORPTION OF TOXIC GASES

**M.R.Kerimkulova¹, A.R.Kerimkulova^{1,2}, S.Azat^{1,2}, Z.A.Mansurov^{1,2}, I.S. Berezovskaya³,
L. Fernandez Velasco³, P.Lodewyckx³**

¹Institute of combustion problems, Almaty, Kazakhstan

²al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

³Royal military Academy, Brussels, Belgium

E-mail: biomak111@mail.ru

Annotation

As used lignosulfonate industrial waste, which is obtained in the processing timber. The selected optimum granulation regime in different proportions of the binder and flour rice husks. As a result of the research, a technology for obtaining granular sorbents was developed. It was found that the ratio of rice husk (RH) to binder is 3: 1, the carbonization temperature 800°C. A study of the microstructure of the obtained samples showed that the binder has a dense surface and has only a small number of pores of round shape, mostly of large size.

Keywords: rice husks, carbonization

Introduction

The problem of air pollution - one of the greatest global challenges faced by humanity. Risk of air pollution - not only in the fact that clean air fall harmful substances harmful to living organisms, but also causes contamination of the Earth's climate change. Nevertheless, humanity continues to burn fossil fuels and destroying forests. Air pollution occurs as a result of other human activities. Fuel combustion in thermal power plants is accompanied by the release of sulfur dioxide. With car exhaust gases emitted into the atmosphere of nitrogen oxides [1,2].

At the present stage, for the majority of industrial cleaning and suction air emissions of harmful substances is one of the basic measures to protect the air basin. A feature of most industrial emissions is to have them in addition to solid and liquid particles (dust, fumes and mists) a large amount of harmful gaseous components. Clean gas flows from such impurities and requires specific equipment corresponding theoretical knowledge for the development of gas purification technology. Among the methods of neutralization of industrial emissions increasingly becomes important adsorption way to almost completely remove the impurities from gas streams. In use solid adsorbents as high surface area materials formed into pellets (spheres, tablets, cylinders, etc.), or are in finely divided form [3].

In this connection, the production and consumption of the carbon materials has steadily increased. In particular, the global consumption of carbon materials is about 1.1 million tons per year and continues to grow at 9% per year [4]. Thus a major amount of activated carbon (80-85%) is produced from non-renewable resources. Large range of carbon materials obtained on the basis of large-tonnage waste of chemical and mechanical processing of wood: sawdust, bark, logging waste and technical lignins [5].

Experimental part

1. Development of synthesis technology and production of granular sorption materials

In this work, a synthesis technology and the preparation of granular sorption materials from waste products by extrusion, granulation on a screw granulator was developed. As a waste, lignosulfonate (LS) and rice husk flour were used.

To prepare granular carbon sorbents, the raw materials were prepared. To do this, rice husks were grinded on the planetary mill "Activator 4M", when using metal balls with a diameter of 5 mm, in an amount of 300 pieces; The grinding time is 3 minutes. Further, at a ratio of 2: 1, 3: 1 and 4: 1, with the addition of water (40 ml per 100 g) from flour and lignosulfonate, a plastic mass was obtained. Further, from which granules were obtained using a screw granulator. The resulting granules were dried at room temperature for 6-12 hours. The carbonization of the samples was carried out under strictly controlled isothermal conditions, in a rotating reactor in an inert gas-argon medium, which was continuously supplied to the reactor at a rate of 50 cm³/min.

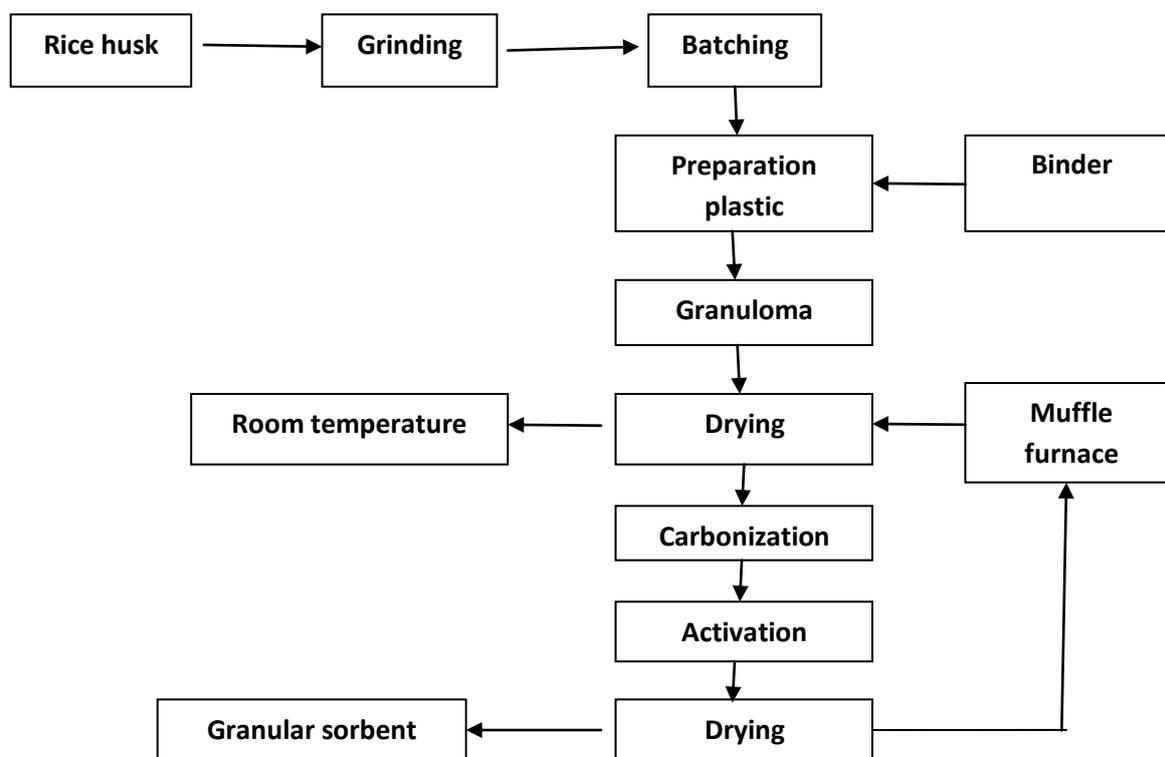


Figure 1 - Scheme for the production of granular carbon sorbents

Carbonization was carried out at temperatures of 750 and 800 °C. In order to improve the sorption characteristics, the granules obtained were activated using chemical reagents. The scheme of the process for obtaining granular sorbents is shown in Figure 1.

The influence of the amount of binder on the yield and the properties of the sorbents obtained was investigated in the work. For the study, samples were prepared in which the ratio of the binder and flour of the RH was changed in accordance with the data given in Table 1.

According to the data obtained on the Sorbtometer-M analyzer, the specific surface area of the resulting samples after activation was in the range 146-883 m²/g.

To determine the optimum ratio of sorbent and binder in the composition of the final product, the values of the yield and the specific surface of the samples were compared. From Table 1 it follows that the ratio of RH and binder is 3: 1, the carbonization temperature is 800 °C. The general view of the obtained carbon sorbent granules is shown in Fig. 2.

Table 1 - Characteristics of the obtained granular samples

| Ratio RH/ LS | t, °C | m ₀ , g | m ₁ ,g | m ₂ ,g | Exit, % | S ¹ _s , m ² /g | S ² _s , m ² /g | Volume porosity, cm ³ /g | Sorption activity by methylene blue mg/g |
|--------------|---------------|--------------------|-------------------|-------------------|---------|---|---|-------------------------------------|--|
| 67:33 (2:1) | 800 (1h30min) | 58,12 | 11,48/10 | 4,35 | 37,9 | 198 | 684 | 0,272 | 368 |
| 67:33 (2:1) | 750 (1h30min) | 40,39 | 12,31/11,6 | 7,03 | 57,1 | 78 | 146 | 0,065 | 363 |
| 80:20 (4:1) | 800 (1h30min) | 25,81 | 8,25 | 4,33 | 52,5 | 204 | 336 | 0,147 | 365 |
| 75:25 (3:1) | 800 (1h30min) | 45,56 | 12,11 | 6,78 | 55,9 | 205 | 883 | 0,337 | 373 |
| 75:25 (3:1) | 800 (1h50min) | 51,55 | 12,73 | 5,14 | 40,4 | 239 | 803 | 0,344 | 373 |



Figure 2 - Granular carbon sorbent from RH and lignosulfonate

As a result of the research, the technology of obtaining granular sorbents was developed. It was found that the ratio of RH to binder 3: 1 is optimal, the carbonation temperature is 800 °C.

2. Investigation of the physico-chemical characteristics of the obtained granulated sorption materials

The physico-chemical characteristics of the obtained granular sorption materials were studied by electron microscopy, low-temperature adsorption of nitrogen, adsorption of carbon dioxide.

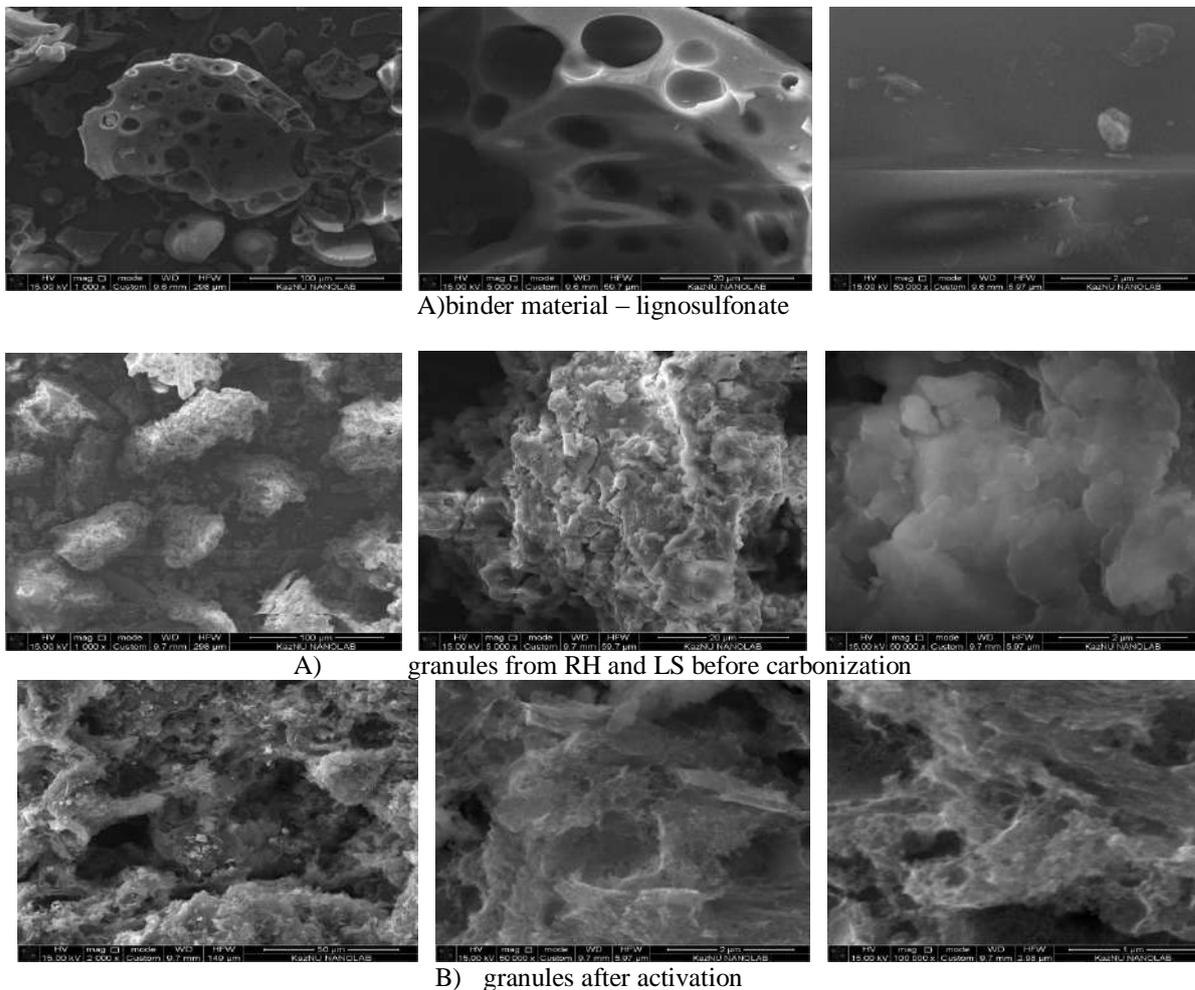
To determine the pore size, the density functional method DFT was used. The BET method was used to determine the specific surface area of the adsorbents.

The morphology and surface relief of the investigated samples of the carbon sorbent was studied by electron microscopy using the electron microscope JSM-6510 LA. To obtain contrasting electronic microimages, the study surfaces were conducted at a voltage of 15-20 kV and in a current strength of 10-30 mA.

It can be seen from the obtained micrographs that the bonding material has a dense surface and has only a small number of pores of round shape, mostly of large size (Figure 3A). It can be seen from Fig. 3B that the starting material (RH) is firmly fixed in the matrix of the binder, lignosulfonate. Further, the activation of these pellets from rice husk and lignosulfonate promotes

the formation of more pores of small size and the development of the sponge structure of the sorbents.

The device used in this study made it possible to work on the elemental composition of the granular sorbent before and after activation. The research was carried out on a modern JED-2300 EDS energy-dispersive spectrometer by JEOL, Japan, which is an additional device for the scanning electron microscope type JSM-6510 LA, the same firm. These studies are presented in Figure 4.

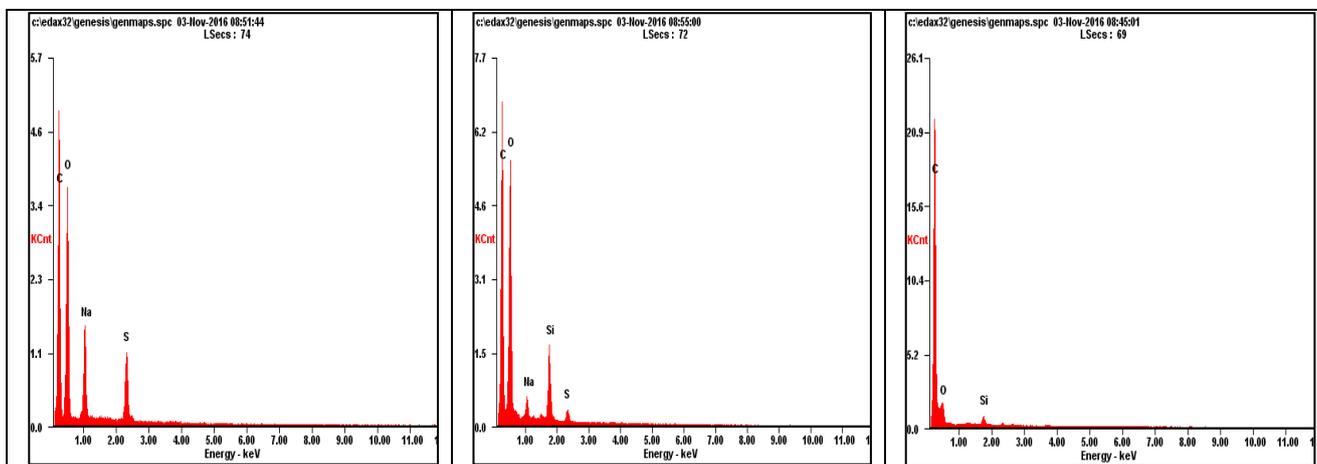


A) binder material – lignosulfonate

A) granules from RH and LS before carbonization

B) granules after activation

Figure 3 - Electronic micrographs



| Element | Wt% | At% | Element | Wt% | At% | Element | Wt% | At% |
|---------------|------------|-------|---------------|------------|-------|---------------|------------|-------|
| <i>CK</i> | 55.19 | 63.57 | <i>CK</i> | 56.00 | 65.16 | <i>CK</i> | 86.96 | 90.23 |
| <i>OK</i> | 38.28 | 33.10 | <i>OK</i> | 33.35 | 29.14 | <i>OK</i> | 11.87 | 9.25 |
| <i>NaK</i> | 1.47 | 0.89 | <i>NaK</i> | 6.13 | 3.73 | <i>SiK</i> | 1.17 | 0.52 |
| <i>SiK</i> | 4.20 | 2.07 | <i>SK</i> | 4.53 | 1.97 | <i>Matrix</i> | Correction | ZAF |
| <i>SK</i> | 0.87 | 0.37 | <i>Matrix</i> | Correction | ZAF | | | |
| <i>Matrix</i> | Correction | ZAF | | | | | | |
| A | | | B | | | C | | |

A) binder material - lignosulfonate; B) granules from RH and LS before carbonization; C) granules after activation

Figure 4 - Elemental composition

As can be seen from figure 4 (A, B, C), as a result of activation, there is a significant decrease in the amount of oxygen. At the same time, there is a simultaneous decrease in the content of sodium and sulfur to zero, which volatilize during the carbonization process, which has a beneficial effect on the quality of the carbonized material. The analysis made it possible to show that an increase in the carbon content of the activated samples occurs as compared to the initial samples of granular sorbents.

Conclusion

- As a result of the research, the technology for obtaining granular sorbents was developed. It was found that the ratio of RH to binder 3: 1 is optimal, the carbonation temperature is 800 °C.

- Investigation of the microstructure of the obtained samples showed that the binder material has a dense surface and has only a small number of pores of round shape, mainly of large size, and the starting material (PI) is firmly fixed in the matrix of the binder, lignosulfonate. And the further activation of these pellets from rice husk and lignosulfonate contributed to the formation of more small pores and the development of the spongy structure of the sorbents.

References

1. Faisal I. Khan., Alope Kr. Ghoshal. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. -2000. - Vol. 13. - P. 527–545.
2. Gang Wang, Baojuan Dou, Zhongshen Zhang, Junhui Wang, Haier Liu, Zhengping Hao. Adsorption of benzene, cyclohexane and hexane on ordered mesoporous carbon // Journal of Environmental Sciences. - 2015. - Vol. 30 - P. 65–73.
3. Mambetova M.Zh., Kerimkulova A.R., Mansurov Z.A., Berezovskaya I.S. Ochistka i sorbsiya toksichnyh gasov// Himichesky zhurnal Kazahstana – 3(55)2016 – P.162-172.
4. Gang Wang, Baojuan Dou, Zhongshen Zhang, Junhui Wang, Haier Liu, Zhengping Hao. Adsorption of benzene, cyclohexane and hexane on ordered mesoporous carbon // Journal of Environmental Sciences. - 2015. - Vol. 30 - P. 65–73.
5. Azat S., Rosa Busquets, Pavlenko V.V., Kerimkulova A.R., Raymond L.D., Whitby, Mansurov Z.A. Applications of activated carbon sorbents based on greek walnut. Applied Mechanics and Materials vol.467(2014) pp.49-51.

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF INFLUENCE OF WATER MIST ON BLAST OVERPRESSURE IN SHOCK TUBE

E. Mataradze, N. Chikhradze, I. Akhvlediani, N. Bochorishvili, Z. Malvenisvili

G. Tsulukidze Mining Institute, 7, E. Mindeli Str., Tbilisi 0186, Georgia

Abstract

Explosion protection technologies are based on the formation of a shock wave mitigation barrier between the protection site and the explosion site. Contemporary protective systems use water mist as an extinguishing barrier. To achieve high effectiveness of the protective system, proper selection of water mist characteristics is important. The main factors defining shock wave attenuation in water mist include droplet size distribution, water concentration in the mist, droplet velocity and geometric properties of mist. This paper examines the process of attenuation of shock waves in mist with droplets ranging from 25 to 360 microns under different conditions of water mist location: Blast Chamber-Water Mist-Air and Blast Chamber-Air-Water Mist-Air. Experiments were conducted at the Mining Institute with the use of a shock tube to study the processes of explosion suppression by a water mist barrier.

Keywords: Blast overpressures; Water mist, Shock tube; Blast energy attenuation.

1. Introduction

Blast suppression mechanisms using water mist have been addressed by G. Thomas, Van Winderden, K. Kailasanath, and R. Ananth et al [1,2,3,4]. It has been noted that water mist with fine sprays is efficient for the mitigation of explosions. Research has shown that shock energy extraction by water mist takes place during the process of aerodynamic droplet break-up and vaporization of child droplets. The main purpose of the existing studies is to determine the effect of droplet size distribution and concentration of water on blast overpressure attenuation in water mist. Significant knowledge has been accumulated in this area, however there still are some gaps that need to be addressed in order to improve the design of protective devices. More specifically, the effect of the water barrier location on the suppression impact remains understudied.

2. Experimental setup

A shock tube was designed to study the effects of water concentration, water drop diameter, location and length of the water mist on blast attenuation. It enables to study the effects of solid explosive, fuel-air and gas explosions. The shock tube consists of a blast chamber, a tube, a system for the dosed supply of fuel and water, sensors, data recording equipment, and a process control module. The shock tube is located in a tunnel (fig. 1), while the data recording equipment and the control module are located in the monitoring room placed at a 6m distance from the tunnel entry. The following are the basic characteristics of the blast chamber and separate tubes: Diameter of the blast chamber and tubes – 50 cm; Blast chamber length – 50 cm; Wall thickness – 8 mm, Number of separate tubes – 10; Total length of the shock tube – 10.5 m.

The shock tube has a system for the dosed supply of water, which is composed of pumps, pipelines, electric valves and nozzles, and other hydraulic elements needed for water mist creation. Twelve nozzles model BETE P120 are fixed in each of the first and second tube segments (i.e. twenty-four in total) after the blast chamber.

3. Results of the experiments

The objective of the study was to investigate shock wave attenuation in water mist in the following conditions:

- Explosive charge location - blast chamber of the shock tube;
- Type of explosive and mass of charge: hexogen, 5 gram
- Droplet size distribution in mist: 25-360 μm ;
- Flow rate: 0.9 L/s;
- Length of mist in the shock tube section: 1m
- Concentration of water in mist: $4.5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$

In different cycles of experiments water mist was generated in section #1 (Fig. 1-a, Blast Chamber-Water Mist-Air) and section #2 (Fig.1-b, Blast Chamber-Air-Water Mist-Air).

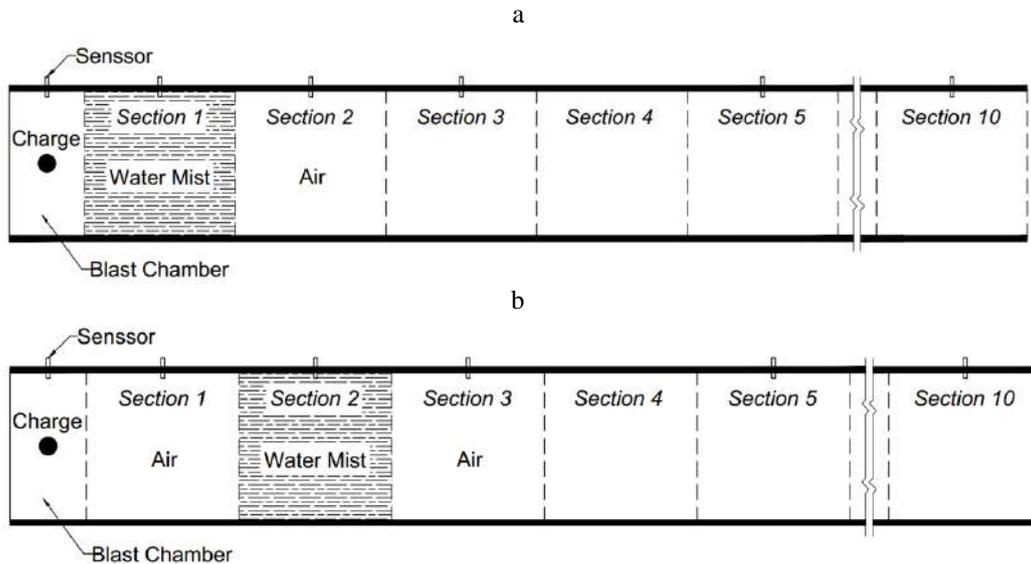


Fig. 1. Scheme of the experiments. a) Blast Chamber-Water Mist in section #1-Air, b) Blast Chamber-Water Mist in section #2 -Air

Attenuation of shock waves in mist was estimated using overpressure reduction coefficient: $K = (\Delta P_a - \Delta P_m) / \Delta P_a$. Where ΔP_a and ΔP_m is overpressure without mist and with mist at the same distance from the charge. The values of overpressures measured during the experiments without mist and with mist are given in Fig. 2.

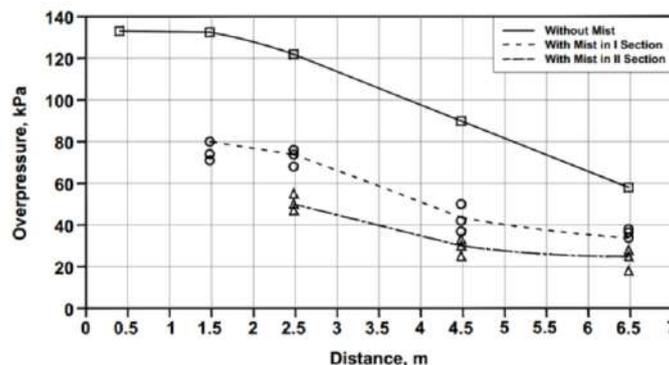


Fig. 2. Dependence of maximum overpressures on the water mist location

5. Conclusions

Shock wave overpressure reduction coefficient K was studied in the shock tube under two different locations of water mist: a) when water mist is created in direct contact with blast chamber and b) the blast chamber and the mist are separated by air space. It is established that in conditions

when the air space distance between the blast chamber and the mist is 1 meter, overpressure reduction coefficient is 1,5-1,6 times higher than in conditions when water mist is created in direct contact with blast chamber. This can be explained by different mechanisms of energy suppression near the charge zone where overpressures develop under the effect of gaseous products of explosion and in the zone where shock waves are generated.

Acknowledgements

These tasks were performed with the financial support of the NATO SPS Programme and ISTC.

References

- [1] Thomas G.O. On the Conditions Required for Explosion Mitigation by Water Sprays. Trans I Chem E: Part B - Process Safety and Environmental Protection Vol. 78 pp. 339-354
- [2] Van Wingerden, K., Mitigation of Gas Explosions Using Water Deluge, Process Safety Progress, v. 19, pp. 173-178, 2000.
- [3] Kailasanath K. and Schwer D. Shock Attenuation Using Water Mists. Naval Research Laboratory, Code 6410. Washington, DC 20375 (2007)
- [4] Ananth R., Ladouceur H., Willauer H., Farley J. and Williams F. Effect of Water Mist on a Confined Blast (2009). www.nfpa.org/assets/files/PDF/Foundation%20proceedings/Ananth.pdf

GROWTH OF PZT THIN FILMS ON NI AND SI SUBSTRATE BY PLD

Mereke A., Umirzakov A., Beisenov R., Rakhmetov B., Muratov D.

LLP «Institute of Physics and Technology», 11 Ibrahimov str., FEZ PIT "Alatau", Almaty, Kazakhstan

Abstract

This paper presents a technique for obtaining a target of lead zirconate titanate (PZT) at a hot pressing plant and its subsequent deposition in a pulsed laser deposition apparatus (PLD) in an O₂ atmosphere at temperatures from 500°C to 750°C, 370 mJ UV laser energy in 60 minutes to obtain thin PZT films on Si100 and Ni substrate. The crystal structure of PZT films studied by XRD. Surface morphology grown films studied by AFM and SEM microscopy.

Introduction

Lead zirconate titanate compounds (PZT) are one of the most commonly used ferroelectric materials for research and industrial applications. Piezoelectric properties of PZT also make this material a potential candidate for a variety of MEMS applications. High residual polarization and dielectric constant, in addition to electro-optical and pyroelectric effects, allow using a variety of applications for materials based on PZT. PZT films also recently attracted a lot of attention in applications of devices when integrating with semiconductors. These applications require the deposition of high-quality PZT films on available semiconductor substrates. The various methods used to precipitate PZT include Sol-gel, Ink Jet Printing, Sputtering, Chemical Vapor Deposition (CVD), and Pulsed Laser Deposition (PLD). PLD is a universal deposition method that allows economical deposition of high-quality thin films from a variety of complex multicomponent oxide compounds that include PZT. PLD is based on the assumption of the evaporation of the target material in the plasma plume and its stoichiometric transfer to the substrate.

Experimental

The PZT target made by mixing grinding in a ball mill «SPEX8000» and further pressing in a hot-pressing plant at a temperature of 1500⁰C for 4 hours powders PbO₂ and ZrO₂ TiO₂ with a purity of 99.99% in the ratio.

The obtained PZT ceramic target used to deposit PZT films on Si100 and Ni substrates in a pulsed laser deposition (PLD) setup. As a source of laser radiation applied excimer laser Lambda Physik KrF with $\lambda = 248$ nm and pulse frequency about 5-7 Hz. The main variable parameter during deposition was the heating temperature of the substrate. During deposition O₂ gas into the chamber 150 cm³/min flow. The pressure in a chamber with oxygen of 10⁻⁴ mTorr, an energy density of 370 mJ, and a deposition time of 60 minutes were constant. The target holder is rotatable by an electric drive for uniform deposition.

The crystal structure of synthesized PZT films was investigated by using X-ray diffractometer (XRD Dron-6). The surface morphology of the films were examined by atomic force microscopy AFM company «Solver M» and a scanning electron microscope «JEOL» company.

Results and discussions

Figure 1 shows an XRD film deposited on a nickel substrate using PLD technology. The structure of the PZT films at different deposition temperatures has the same polycrystalline structure with a peak value of 31.3 corresponding to the (110) plane and one more peak at 44.4, which corresponds to the (200) planes for all films. It was found that the interplanar distance corresponding to the highest peak is 2.8904 Å. Lattice constant of PZT films was calculated as 4.0876 Å, which is close to the corresponding bulk value (4.054 Å), indicating the presence of a minimum interfacial tension in the deposited film.

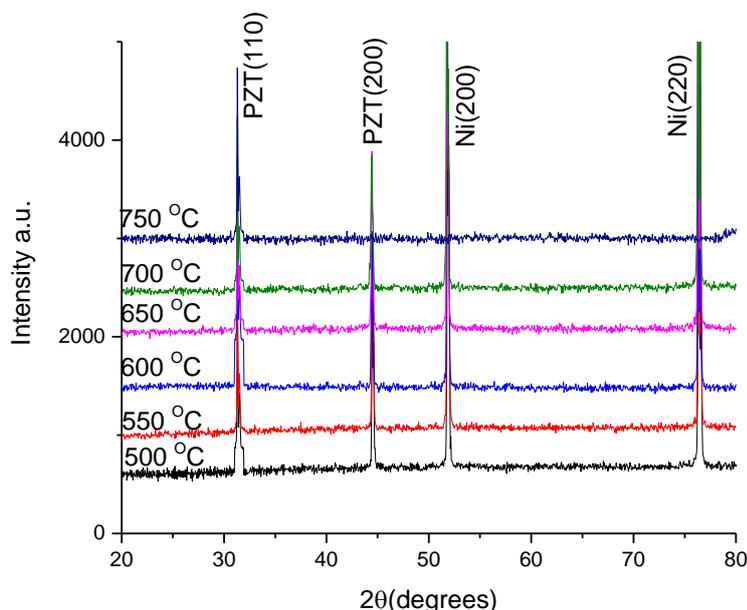


Figure 1 XRD pattern of the PZT thin film coated on and Ni substrate

Figure 2 shows the XRD of a PZT film deposited on a silicon substrate. From the figure it can also be concluded that the sample is a polycrystalline structure also with a peak value of 34.95, which corresponds to the plane (110), and another peak at 49.65 that corresponds to the plane (200).

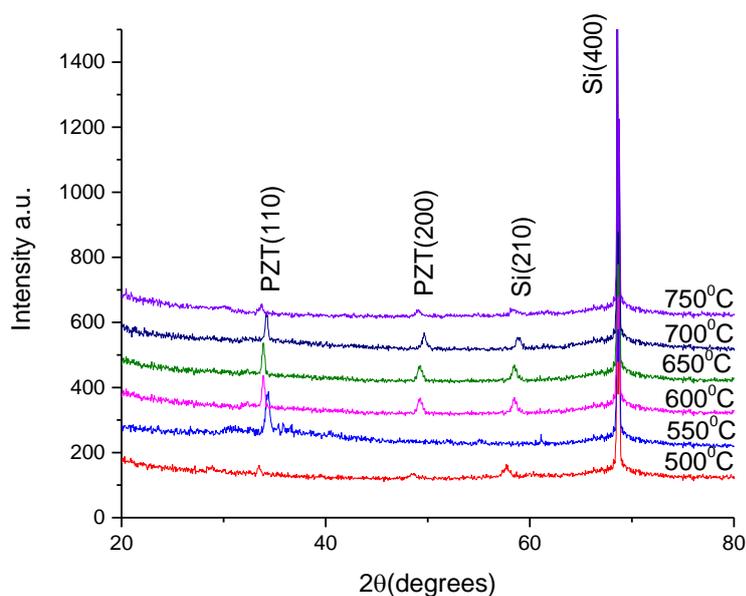


Figure 2 XRD pattern of the PZT thin film coated on and Si substrate

Figure 3 shows the morphology of the PZT surface deposited on a Si (100) substrate at temperatures of 500°C (a) and 750°C (b), 370 mJ laser energy, 7Hz frequency and 60min deposition time. Scanning was carried out in the region 1x1 μm. The surface relief shows the formation of semicircular spherical crystallites with an average diameter of 100 to 200nm. The maximum height of crystallites does not exceed 6 nm. In general, the surface is rather monotonous with sufficiently oriented formations. When the temperature is raised to 750°C, at the same time and energy parameters of the laser, smaller crystallite formations with a diameter of 20 to 80nm are observed. However, the structure of the formations has a more oriented structure with sharp peaks. The height of the crystallites is 30nm.

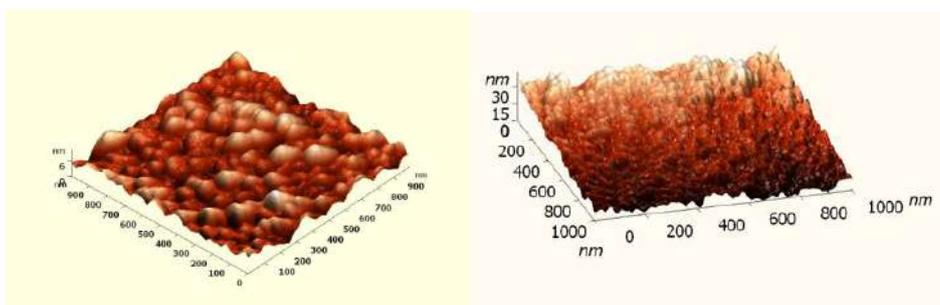


Figure 3 - Atomic force microscopy of the surface of a PZT film deposited on a Si (100) substrate at temperatures of 500 ° C (a) and 750 ° C (b), a laser energy of 370 mJ and a frequency of 7 Hz

Figure 4 shows the morphology of the PZT surface deposited on Ni substrate at temperatures of 500°C (a) and 750°C (b), laser energy 370 mJ, frequency 7 Hz and deposition time 60 min. The morphology of the PZT films deposited on the Ni substrate showed the formation of cone-like crystals with a rather monotonous and sufficiently oriented structure. The maximum crystal height at 500°C does not exceed 30 nm, with an average diameter of up to 200 nm. With an increase in the deposition temperature to 750°C, peaks of up to 10 nm and a diameter of up to 80 nm are observed to decrease. However, the structure of the formations has a more oriented structure.

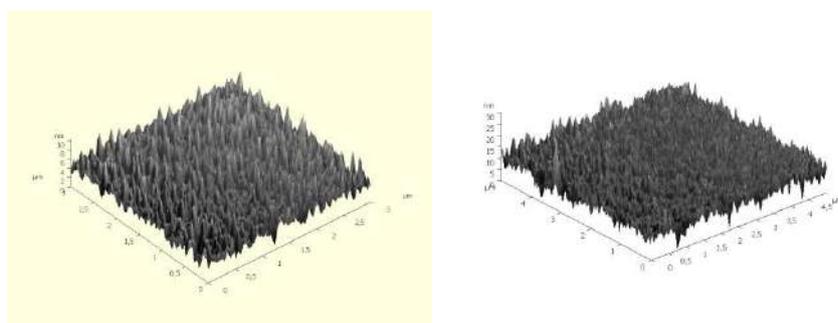


Figure 4 - Atomic force microscopy of the surface of a PZT film deposited on a Ni substrate at temperatures of 500 ° C (a) and 750 ° C (b), laser energy 370 mJ and a frequency of 7 Hz

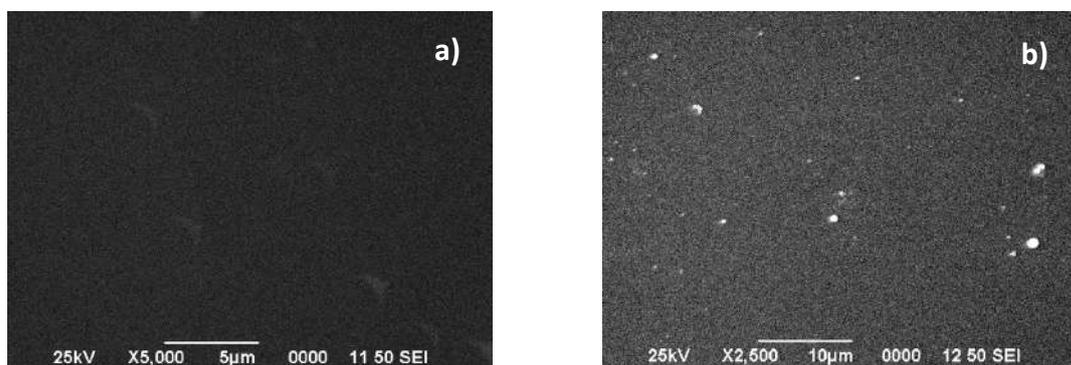


Figure 4-SEM image of the surface of PZT films deposited at 600 ° C and energies (a) 370 mJ and (b) 600 mJ

From the SEM analysis of Figure 4, scanning the surface of deposited films, it was established that deposition with a lower energy of the laser forms a more uniform surface without contamination.

Conclusion

In the course of the work, thin PZT films were obtained on Ni and Si (100) substrates at different deposition temperatures. Precipitation was carried out by feeding O₂ gas into a chamber of 150 cm³ / min. The pressure in a chamber with oxygen of 10⁻⁴ mTorr, an energy density of 370 mJ, and a deposition time of 60 minutes were constants. Studies of the crystal structure of the films and their morphology have been carried out, it has been found that the structure of the films is polycrystalline with a peak value of 31.3 corresponding to the (110) plane and another peak at 44.4, which corresponds to the (200) planes for all Si films and a peak value of 34.95 which corresponds to the (110) plane and another peak at 49.65 which corresponds to the (200) Ni plane. That is close to the corresponding volumetric value indicating a minimal interfacial tension in the deposited film.

The morphology of the films showed that the films have a structure with sufficiently monotonous and oriented formations with increasing temperature, a decrease in the dimensions of the peaks and diameters indicating a more oriented structure is observed.

The results obtained will subsequently be used to develop thin-film photocatalysts for the decomposition of water.

References

1. Javad R. Gatabia, Shafiqur Rahmana, Ana Amarob, Taylor Nashb, Juan Rojas-Ramirez, R.K. Pandeyb, Ravi Droopadb, "Tuning electrical properties of PZT film deposited by Pulsed Laser Deposition" // *Ceramics International* 43 (2017) 6008–6012

2. Congbing Tana, Jinbin Wanga, Xiangli Zhonga, Jie Jianga, Xiong Zhanga, Yanhuai Dingd, Switchable photoelectrochemical response controlled by ferroelectric polarization in (101)-oriented $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin film//, *Materials & Design* 129 (2017) 186–191
3. T. Patel, H. Khassaf, S. Vijayan, N. Bassiri-Gharb, M. Aindow, S.P. Alpay, R.J. Hebert, Metalorganic solution deposition of lead zirconate titanate films onto an additively manufactured Ni-based superalloy//, *Acta Materialia* 122 (2017) 352-358
4. Hwang D.W., Kim H.G., Kim J., Cha K.Y., Kim Y.G., Lee J.S. Photocatalytic Water Splitting over Highly Donor-Doped (110) Layered Perovskites // *J. Catal.* -2000. -Vol. P. 193.
5. Javad Gatabi, Kevin Lyon, Shafiqur Rahman, Manuel Caro, Juan Rojas-Ramirez, Joelson Cott-Garcia, Ravi Droopad, Byounghak Lee, “Functional materials integrated on III–V semiconductors”, *Microelectronics. Eng.* 147 (2015) 117–121.
6. R. Wang, H. Kokawa, R. Maeda, “Epitaxial PZT Films Deposited by Pulsed Laser Deposition for MEMS Application”, *DTIP 2006*, Stresa, Lago Maggiore, Italy, 2006.
7. I. Pintilie, L. Trinca, L. Trupina, I. Pasuk, L. Pintilie, Relation between domain structure and pyroelectric response in as-grown epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films on substrates with different resistivity, *Materials Research Bulletin*, Volume 93, September 2017, Pages 201-207
8. S.A. Kukushkin, I.Yu, Tentilova, I.P. Pronin, “Mechanism of phase transformation of the pyrochlore phase into the perovskite phase in zirconate-lead titanate films on silicon substrates” // *Solid-state physics*, 2012, vol. 54, № 3.

SILUMIN MODIFIER EFFECT IN THE AL-B-O SYSTEM

V. Nekrasov¹, G. Ksandopulo¹, A. Baideldinova¹, L. Mukhina¹, Y. Ryabikin², Z. Azizov¹

¹Institute of Combustion Problems, Kazakhstan, Almaty

²Institutur of Nuclear physics Almaty, Kazakhstan
milabrega@yandex.ru

The goal of this study is testing of a ceramic material synthesized in the Al-B-O system in the course of the SHS-process as a powder modifier for silumin casting.

Introduction

Most of the up-to-date equipment currently used to manufacture parts of the internal combustion engines (ICE) is based on wide application of silumins. Their key advantages are small density, high foundry properties, cheap cost, as well as practically unlimited resource supply.

The silumin thermomechanical properties highly depend on a cast alloy structure, primarily on the size and morphology of its structural components.

The process of changing alloy’s morphology and crushing of its structural components both at the macro- and microlevel is called modification.

Nowadays there exist numerous different ways of such modification [1]. The basic technique used now is impurity modification (by introduction of micro-additives).

The impurity modification theory is so far insufficiently developed as many of its arguments are contentious and practical application is ambiguous. As for its action mechanism the impurity modification is referred to two types:

1. Surfactants causing decrease in the growth rate of any crystal bodies emerging in cooled melts;

2. Small-size particles that are nucleating crystallization centers. Such particles are either pre-synthesized and then added to the melt (ex situ), or are synthesized in the melt using added components (in situ).

However, the impurity modification techniques have essential weak points manifested to certain extent, namely:

- Limited action duration;
- Re-modification;
- Hydrogenation; and
- Mutual incompatibility.

The key disadvantage is that currently applied technology does not allow for production of articles with a set of properties that can satisfy present requirements for them [2].

In this connection search for new approaches to silumin modification seems to be of high interest. One of such approaches proposes to apply materials produced during the SHS-processes under the centrifugally-accelerated metal clusters effect as modifiers. Such materials have a highly non-equilibrium structure sometimes associated with free valency (unpaired electrons). These high activity materials can render obvious positive effect on the course of the crystallization process and, consequently, modify the cast structure.

To produce a powder modifier there has been taken a sample consisting, according to the x-ray phase analysis (DRON 3.0; $\text{CuK}\alpha$), of aluminum borate, namely $\text{Al}_{20}\text{B}_4\text{O}_{36}$ (31.2 % mass) and corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), and $\text{B}(\text{OH})_3$ being taken in trace quantities. According to the EPR data (Figure 1), this material contained unpaired electron in its structure (free valency) as an initial material.

The modifier powder of the particles sized about 5 μm has been produced by material crushing and its subsequent pulverizing in the alundum tube filled with spirit. Such way of crushing allows for production of a powder that is not subject to any considerable impact on its surface structure.

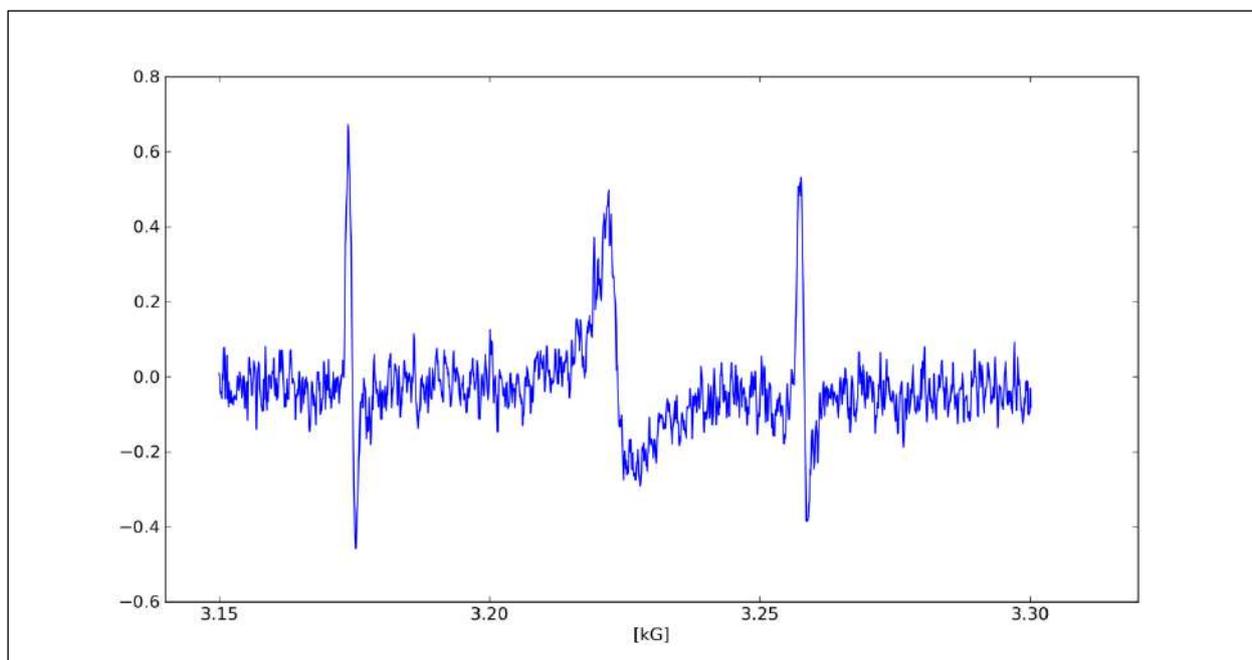


Figure 1 - EPR-spectrum of the modifier powder

Silumin with the silicon content 10.5 % (mass) has been subject to modification. Other impurity kinds have been found to correspond to AK12 alloy (i.e. were not worse).

A 150 g silumin test charge has been melted in the alundum crucible inside the muffle furnace. The 0.52 g modifier sample wrapped in aluminum foil has been embedded in the melt at 820 °C. Ten (10) seconds later the melt was subject to mixing within 20 sec by means of a specially designed mixing device. After mixing the melt has been left in the furnace for 5 minutes at 820°C, and then poured out into a steel casting form heated up to 100°C. Just for comparison: silumin has been cast in the same conditions but without a modifier.

Figure 2 illustrates two pictures of cast modified and non-modified silumin structures. Their comparison shows that addition of the modifier in the amount of 0.33 % (mass) results in radical change of the ingot structure.

Noteworthy that this modifier effect is not caused by any of the approved mechanisms. First of all, syngony and parameters of the crystal lattice of the corundum modifier components (trigonal; $a = 0.476$ nm, $c = 1.292$ nm) and aluminum borate (orthorombic; $a = 0.769$ nm, $b = 1.401$ nm, $c = 0.567$ nm) do not correspond to those of the α - aluminum phase (cubic; $a = 404$ nm) and the silicon β -phase (cubic; $a = 0.543$ nm). Hence there is not realized the Dankov principle (i.e. the principle of structural conformity between primordial crystallization centers and a crystallizing phase). Available references contain similar examples. Thus, [3] describes modifying properties of aluminum nitride though its crystal structure (hexagonal; $a = 0.31$ nm, $c = 0.50$ nm) does not correspond to the aluminum and silicon crystal lattices. On the other hand, the modifying effect cannot be caused just by boron that could get into the melt as a result of reaction (1)



since boron is not an independent modifier in the Al-Si binary system.

It is important that the highest possible boron content in the melt caused by the modifier addition does not exceed 0.012 % (mass). At such content boron is found in a solid solution in the course of the crystallization process.

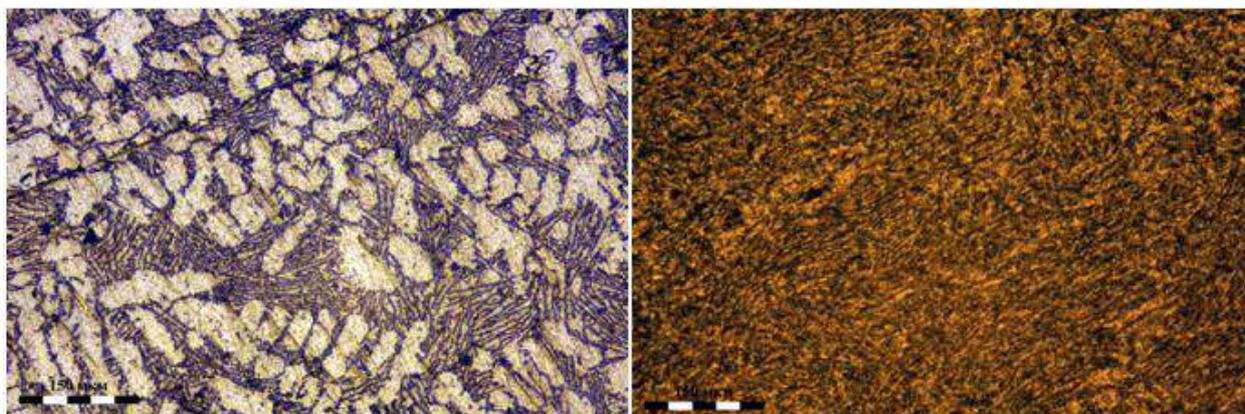


Figure 2 - Microscopic metallography of the modified and non-modified silumin ingots

Conclusion

During the SHS-process within the Al-B-O system there has been synthesized ceramic material with obvious modifying effect on eutectic silumin that cannot be explained just by the existing model representations (i.e. applied mechanisms).

Modifying effect of the material is presumably caused by its strong non-equilibrium associated with free valency (unpaired electrons).

References

[1] V.Y. Stetsenko, E. I. Marukovich Activation of processes of modifying of metals and alloys // Foundary № 11. – 2006 – Pages: 2-6.

[2] Y.P. Skorobogatko Modifying hypereutectic aluminum alloys with use of active additives (review) // Metal and casting of Ukraine № 9. – 2009 – Pages: 1-10.

[3] V. Manolov, A. Cherepanov, R. Lazareva, S. Konstntiniva Influence of nanopowder inokulum on structure and property of alloy // Foundary № 4. – 2011- Pages: 17-20.

THE INFLUENCE OF FILM STRUCTURE ON AL/PDTE MULTILAYER FOIL LASER IGNITION

SUN Xiujuan, FU Qiubo

Institute of Chemical Materials, sunxj@caep.cn,
No.64 Mianshan Road, Mianyang City, Sichuan Province, PRC.

Abstract

Experiments were carried out to study response behaviors of Al/PDTE multilayer foils under single pulsed laser loading, results showed that finer structured foils went under more fierce reaction than coarser ones, and that pulsed width have a dominate influence on the effects.

Key words: Al/PDTE multilayer films, single pulsed laser, ignition

Introduction

Reactive energetic materials are typically mixed nano-partials or multilayer foils consist of two materials that react exothermically. If sufficient heat is generated via local stimulation, surrounding materials can be heated and caused to mix, generating a runaway reaction that can propagate throughout the entire foil. Examples of exothermic material system that exhibit self-propagating high temperature synthesis reactions include Al/Ni, Al/CuO, Al/PDTE. Al/PDTE multilayer films have higher energy densities than conventional organic explosives and other MIC composed of different fuels and oxidizers.

Laser ignition provides a unique opportunity to characterize ignition processes with a precise and reproducible energy source. There are researches about the laser induced reaction of several different combination of MIC, including Co/Al, Ni/Ti, Al/Pt, trying to reveal the influence of materials on the effect of laser ignition, and another paper reported experiments of nanosecond and femtosecond pulsed laser ignition of reactive Al/Pt^[2] multilayer foils. This paper included our experiment on another kind of reactive multilayer foils, Al/PDTE, with pulsed laser, with the purpose of discovering how the multilayer structure influence the reaction.

Experiments

All multilayer films are grown on Si(100) substrates with thickness of 675um, the Al layers were deposited via direct current magnetron sputtering while the PDTE layers via RF magnetron sputtering. The base pressure of the grown chamber is 3×10⁻⁴Pa, and sputtering were performed with a process gas of Ar at 0.65a. Three general characteristics define the physical features of a film: the total thickness of the film, the bilayer thickness of the constituent layer, and the proportion between the constituent layers within one bilayer. We prepared three kinds of films with varied characteristics. The status of as-deposited film specimens are listed in table 1.

Table 1 Status of as deposited film specimens

| | Bilayer numbers | Total thickness/um | Bilayer thickness/nm | Modulation ratio (from EDX results of section) |
|---|-----------------|--------------------|----------------------|---|
| A | 20 | 6.6 | 330(90+240) | 1:2.1 |
| B | 30 | 5.1 | 170(50+120) | 1:2.4 |
| C | 50 | 5.3 | 106(50+60) | 1:1.1 |

The specimen were all capped with PTFE layer to prevent the Al layer from being oxidized, and such that the laser pulse encountered the same material since the as deposited PTFE layers are transparent and Al layers have much larger reflection coefficient.

The laser used for ignition experiments is a Nd:YAG laser with wavelength centered at 1064nm. The laser is operated in a single shot mode, at each test, the ignition determined for a particular foil by an audible “pop” or visible flash indicates that ignition has occurred. All pulsed laser loading were done in air at ambient conditions.

Discussion

Our experiments showed that pulsed laser loading can induce the Al/PTFE to start a reaction, with a bright spark and an audible “pop” sound, and release heat. The reaction that laser triggered did not spread continuously though, only contained in a small area forming a burn mark of various size instead. Photomicrograph and SEM photos of the specimens’ surface and cross section before and after laser loading experiments are shown in figure 3. laser pulses with duration of 0.3ms heated a depth of approximately 2um within the spot size, only several layers at the top were set on reaction, leaving a burning mark of metallic luster. 0.5ms width pulses reached a depth of 6um, what left around the burning mark after the foils’ combustion expanded and coiled outward forming a crown-like ring of different height and width. The ring is actually made up with many wavy thin layers of reaction products as you can tell from the SEM pictures. EDX test shows the reaction products in this area is pure carbon, which is the result of carbonization cause by elevated temperature. There followed a ring of metallic luster the same as ones loaded with 0.3ms pulses. Lamination also occurred from top layer to the bottom indicating that reactant in this area were more or less consumed in reaction.

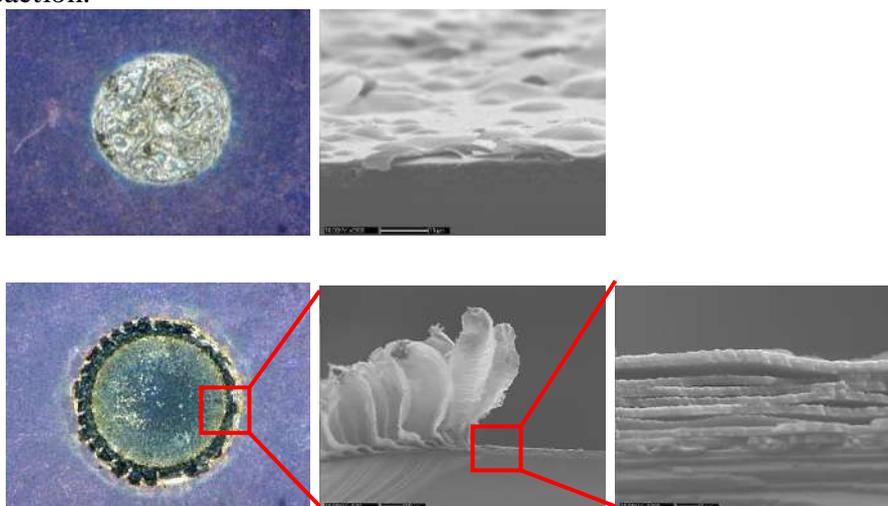


Figure 1 burning mark and their section SEM images after experiment

Burning mark diameter (the diameter of metallic lustering ring) was used to compare represent the extension of reaction, since specimens with different structures got burning marks of different size. The measurement results were organized and presented in figure 4. The chart shows clearly that the reacted zone expands with the width of laser pulsed increases. In the meanwhile, very short pulses, even with high power(0.1ms,5kW), had not been able to set the specimens into reaction. These two experiment results showed that the duration of laser pulse had a obvious lager influence on the ignition of Al/PTFE, compared to the power, indicating that heating effect is the one dominated the laser ignition of Al/PTFE multilayer foils, at lease in these experiments included here.

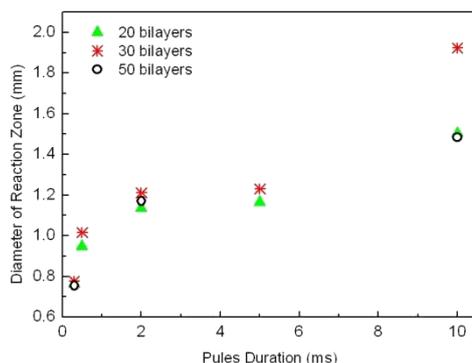


Figure 2 Diameter of reaction zone VS pulse duration from specimens with different structure

The chart can further tell that specimen B (bilayer thickness of 170nm and ratio of 1/2) has the largest reaction zone than the other two. This is because finer structured foil is more easily set on reaction due to shorter mass transfer distance related with larger specific surface area. Meanwhile specimen C(bilayer thickness of 106nm and ratio of 1/1) got smaller reaction zone compared to specimen B despite its finest structure, because the reaction was limited by the fuel rich component. The conclusions is supported by specimen A, which is the coarsest of all but has the same modulation ratio with specimen B, having the similar size of reaction zone with specimen C.

Conclusions

Experiments were carried out to study the response behaviors of Al/PTFE multilayer foils under single pulsed laser loading. Test results showed that the foil can be set onto reaction by laser pulse, and the heating effect contributes more in ignition, and the spread of reaction will benefit from finer structure of the foil.

Since the refine the structure will contribute to a easier ignition, and a 3D structure of similar scale will provide larger specific surface area, research should be taken in construction and experiments on 3D structured energetic foils. On the other hand, experiments in this paper showed that fuel-rich reaction cannot sustain, but experiments balanced and oxidizer-rich combinations need to be done.

References

[1] Jun Wang, Zhiqiang Qiao, Yuntao Yang, Jinpeng Shen, Zhang Long, Zhaoqian Li, Xudong Cui, and Guangcheng Yang. Core–Shell Al–Polytetrafluoroethylene (PTFE) Configurations to Enhance Reaction Kinetics and Energy Performance for Nanoenergetic Materials. *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 279 – 284

[2] Joel P. McDonald, Yoosuf N Picard, Steven M. Yalisove, David P. Adams. Nanosecond and femtosecond pulsed laser ignition of reactive multilayer foils. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1146-NN05-04

[3] Jeffery B. DeLisio, Xiuli Hu, Tao Wu, Garth C. Egan, Gregory Young, and Michael R. Zachariah J. Probing the Reaction Mechanism of Aluminum/Poly(vinylidene fluoride) Composites. Phys. Chem. B 2016, 120, 5534–5542

[4] Eric S. Collins , Brandon R. Skelton , Michelle L. Pantoya a, Fahmida Irin b, Micah J. Green ,

Michael A. Daniels. Ignition sensitivity and electrical conductivity of an aluminum fluoropolymer reactive material with carbon nanofillers. Combustion and Flame 162 (2015) 1417–1421

SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROPERTIES OF WS₂ SINGLE CRYSTALS GROWN ON A QUARTZ SUBSTRATE BY THE CVD METHOD

A.A. Shaikenova, R.E. Beisenov, D.A. Muratov, B.A. Rakymetov

LLP «Institute of Physics and Technology»

11 Ibragimov St., Almaty, Kazakhstan, e-mail: info@sci.kz

Abstract

WS₂ single crystal growth of on quartz substrate by CVD method is introduced. Optical microscope shows formation of triangular shape WS₂ domains with single-phase crystal structure at growth temperature 900 °C. Raman spectroscopy analysis determined that the thickness of WS₂ is equal to 6 layers. PL spectroscopy of synthesized WS₂ crystal shows semiconductor properties with 1.96 eV band gap.

Introduction

Due to their unique electronic and optical properties, transition metal dichalcogenides (TMDs) are fundamentally and technologically interesting materials [1]. TMDs have isolating, semiconductor, metallic, and even superconducting properties, which depends on atomic layer thickness. New properties could be observed by reducing of TMDs atomic layers which induced by quantum limitation [2]. Multilayered two-dimensional (2D) TMDs nanostructures can be obtained similar as graphene. There are two methods: top-down means mechanical exfoliation and bottom-up by chemical vapor deposition (CVD) method [3]. A purpose of CVD synthesis is obtaining one or few atomic layers of single crystal structured TMDs. Attempts to control the properties of atomic layers and to obtain a single-crystal structure will improve performance in comparison with their polycrystalline structure, thereby improving their application in many devices.

2H-WS₂ synthetic crystal have been grown by chemical vapour transport (CVT) method, and then mechanically exfoliated and deposited on quartz SiO₂/Si substrates [4]. The evolution of electronic structure of thin WS₂ sheet is studied. New heterostructures based on it may have unique optoelectronic, electro catalytic and photo catalytic functionalities [4-6]. However, obtained films were not atomic thickness, so several CVD methods have been developed.

Monocrystalline TMD layers or dimension is still relatively small compared with the single-crystal graphene layers. So, CVD deposition of single crystal TMDs further investigation is required. Nevertheless, some progress have been achieved in the CVD deposition of larger sizes monocrystalline 2D TMD in recent years. The main solution is reducing nucleation density to

produce large domains/grains, also controllable growth process to obtain individual domains which has less shape or without interaction at boundaries.

Main part

The synthesis of individual WS₂ crystals carried out by sulfurization of tungsten oxide thin layer on quartz substrate. Thin tungsten oxide (WO₃) layers were synthesized on a quartz substrate (SiO₂), where metallic tungsten with 10 nm thickness oxidized in tubular reactor at 500⁰C temperature in oxygen atmosphere. Structural analysis of WO₃ films shows the formation of polycrystalline structure with 5-7 nm grain sizes which determined by the Scherer equation.

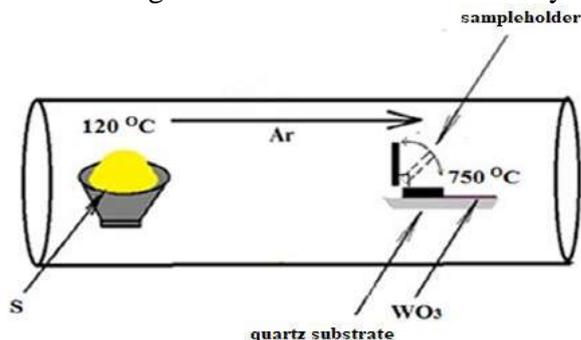


Figure 1- Schematic presentation of CVD system

CVD synthesis of WS₂ single crystals on a quartz substrate carried out in a vacuum quartz reactor located in three zone tubular furnace. A corundum boat with sulphur powder placed in the first heating zone. Sample of WO₃ / SiO₂ placed in the second zone. Synthesis of WS₂ was carried out at temperatures of SiO₂ substrate 800-1000 ° C, carrier gas flow (argon) 500 sccm. During the synthesis, the sulphur heating zone (S) was held at 120 °C to produce vapours. Buffer gas argon provided transportation of sulphur vapour by a flow path into the reaction zone.

Monocrystalline WS₂ grains larger than 20 μm were grown during the sulfurization process of the oxide layer at 900 °C temperature (Fig. 2). It is determined that the growth of the individual grains WS₂ by CVD occurs on substrate edge and which is away from maximum temperature area. Granular formed and partly destroyed the substrate.

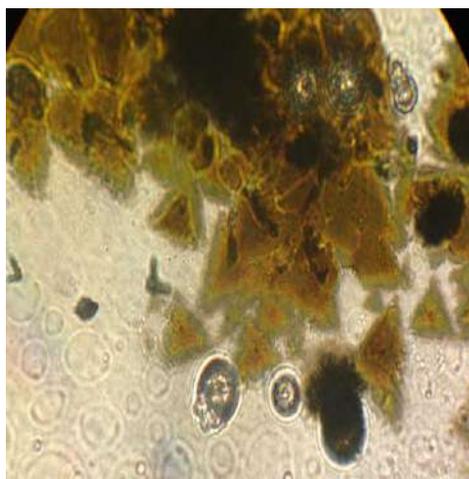


Figure 2- Optical microscope image of obtained WS₂ grains

Atomic force microscopy analysis of synthesized WS₂ layer showed relatively smooth surface with 3 nm roughness (Fig. 3). In 2D picture of AFM, orientated carbon structure is observed.

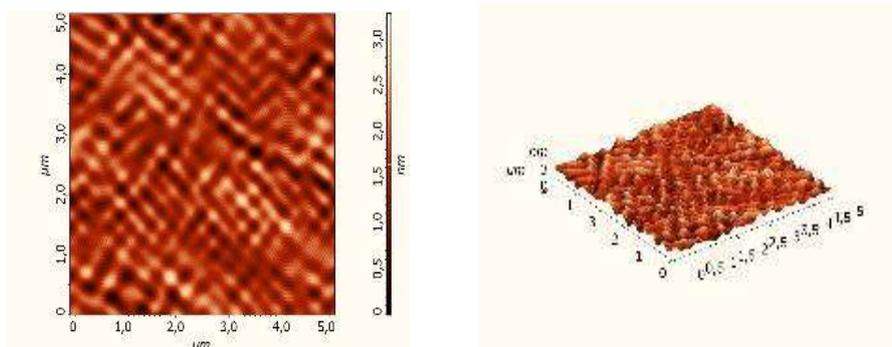


Figure 3– (AFM) The surface of WS₂ grown layer at 900 °C

Photoluminescence spectroscopy is shown on Figure 4, which revealed a strong peak between 600-660 nm, typically for a monolayer WS₂ crystal, where the band gap is equal to 1.96 eV.

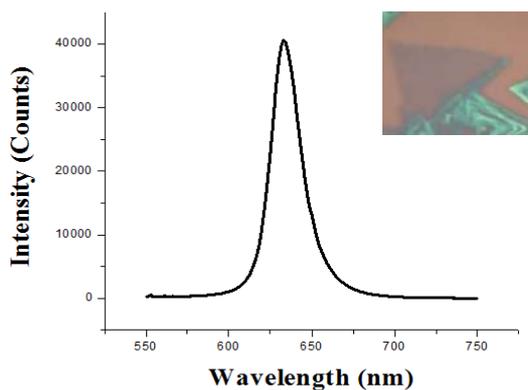


Figure 4 – Photoluminescence spectrum for produced WS₂ single crystals

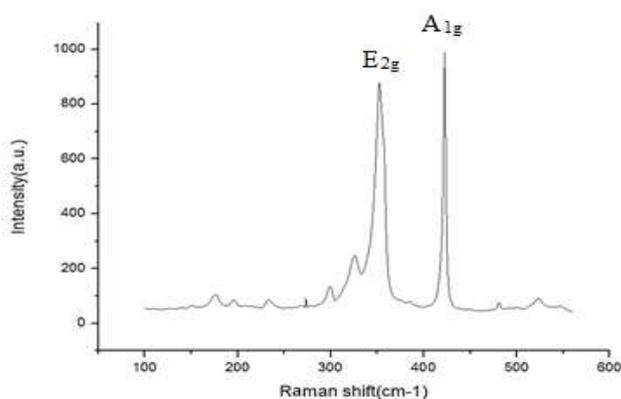


Figure 5 - Raman spectra of obtained WS₂ crystals

Obtained WS₂ triangle shape single crystals confirmed by Raman spectroscopy. He:Ne laser with a wavelength of 632.8 nm was used as a radiation source. Figure 5 demonstrates the

characteristics in-plane E_{2g} mode and the out-of-plane A_{1g} mode respectively at ~ 350 and ~ 420 cm^{-1} for WS_2 crystalline structure. The intensity of the peaks is almost the same. According to the position of the mode peaks, it is assumed that the thickness of the grown WS_2 is 6 layers.

Conclusion

WS_2 single crystals were obtained by CVD method thru sulfurization of tungsten oxide thin layer on quartz substrate. Synthesis of WS_2 was carried out at 800-1000 ° C in CVD system. The sulphur vapour is transported by argon gas (500 sccm). Optical microscope analysis demonstrated that triangular WS_2 domains with single phase crystal structure are formed. The thickness of WS_2 is 6 layers, which determined by Raman spectroscopy. PL spectroscopy shows that the band gap is equal to 1.96 eV for WS_2 crystals.

References

1. S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J. A. Gupta, H. R. Gutierrez, T. F. Heinz, S. S. Hong, J. Huang, A. F. Ismach, E. Johnston-Halperin, M. Kuno, V. V. Plashnitsa, R. D. Robinson, R. S. Ruoff, S. Salahuddin, J. Shan, L. Shi, M. G. Spencer, M. Terrones, W. Windl and J. E. Goldberger, Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene, *ACS Nano*, 2013, 7, 2898–2926.
2. M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L. Li, K. P. Loh and H. Zhang, The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets, *Nat. Chem.*, 2013, 5, 263–275.
3. J.N.Coleman, M.Loty, A.O'Neill, S.D.Bergin, P.J.King, U.Khan, K.Young, A.Gaucher, S.De, R.J.Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland,
4. W. Zhao, Z. Ghorannevis, L. Chu, M. Toh, C. Kloc, P. Tan and G. Eda, Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS_2 and WSe_2 , *ACS Nano*, 2013, 7, 791–797.
5. Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman and M. S. Strano, Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides, *Nat. Nanotechnol.*, 2012, 7, 699–712.
6. M. Bernardi, M. Palumbo and J. C. Grossman, Extraordinary Sunlight Absorption and One Nanometer Thick Photovoltaics Using Two-Dimensional Monolayer Materials, *Nano Lett.*, 2013, 13, 3664–3670.

Uncertainty Quantification in Chemical Modeling

N.A. Slavinskaya, JM. Abbasi, H. Starcke, A. Mirzayeva,
German Aerospace Center (DLR), Institute of Combustion Technology, 70569, Stuttgart, Germany

W. Li, M. Frenklach,
Mechanical Engineering, University of California at Berkeley, Berkeley, CA 94563, USA

The Bound-to-Bound Data Collaboration (B2B-DC) module of the automated data-centric infrastructure of PrIME was used for the systematic uncertainty and data consistency analyses of the H₂/CO reaction model (73/17). For this purpose, a dataset was constructed that included a total of 167 experimental targets (ignition delay time and laminar flame speed) and 55 active model parameters (pre-exponent factors in the Arrhenius form of the reaction rate coefficients). Consistency analysis of the composed dataset revealed disagreement between models and data. Two consistency measures were applied to identify the quality of experimental targets (Quantities of Interest, QoI): a newly-developed method of computing the vector consistency measure (VCM), which determines the minimal bound changes, each bound by its own extent; and scalar consistency measure, which quantifies how much the constraints can be tightened while still ensuring the existence of a set of the model parameter values whose associated model predictions match (within the bounds) the experimental QoI. The analysis suggested that removing 45 experimental targets, 8 of which were self-inconsistent, would lead to a consistent dataset. After that the feasible parameter set was constructed through decrease uncertainty parameters for several reaction rate coefficients. This dataset was subjected for the B2B-DC framework model optimization and analysis on. Forth methods of parameter optimization were applied, some of them unique to the B2BDC framework. The optimized models demonstrated improved agreement with experiments, as compared to the initially-assembled model, and their predictions for experiments not included in the initial dataset were investigated. The results demonstrate benefits of applying the B2BDC methodology for developing predictive kinetic models

I. Introduction

To reliably develop predictive reaction models for complex chemical systems requires integration of large amounts of theoretical, computational, and experimental data collected by numerous researchers. The integration entails assessment of the consistency of the data, validation of models, and quantification of uncertainties for model predictions. This approach to the development of mechanistic reaction models consists of conjecturing the reaction mechanism and comparing the predictions of the constructed model to available experimental observations. Typically, such comparisons result in mixed outcomes: some show a reasonably close agreement and some do not. In the latter case, the apparent inconsistency obtained between the model and the experiment is argued to imply either that the model is inadequate or that the experiment (or, rather, its interpretation) is incorrect.

Bound-to-Bound Data Collaboration, abbreviated hereafter as B2B-DC, is an optimization-based framework for combining models and experimental data from multiple sources to explore their collective information content. The methodology tests consistency among data and models, explores sources of inconsistency, discriminates among differing models, makes model interval predictions, and analyzes sensitivity of uncertainty propagation.¹⁻⁸

The general setting is as follows. We consider a physical process that can be represented by a numerical model, $M(x)$, with parametric dependence on unknown/uncertain physical parameters, x . There is prior knowledge/assumptions on the domain of parameters, thus constraining each x to an interval $[x_{\min}, x_{\max}]$ and all together to a hypercube $x \in H$. We also have a collection of experimental observations, referred hereafter as Quantities of Interest (QoI), with respective uncertainties, assessed as lower and upper bounds on the observed QoI values, i.e., L_e and U_e for each e -th QoI. The computational models must produce outputs that are consistent with the experimentally observed bounds in the experimental reports. Hence additional constraints that the true parameters must satisfy are

$$L_e \leq M(x) \leq U_e \quad \text{for all } e. \quad (1)$$

The subset of \mathbf{H} satisfying (1) is called the *feasible set*, Φ , of parameters. Φ is simply all parameter values that jointly satisfy all of the prior information and are consistent with all experiment prediction models and actual observed outcomes. A parameter value that is not in Φ is at odds with at least one of these constraints. The mathematical methodology B2B-DC is invoke constrained optimization over the feasible set Φ ,

$$\left[\min_{x \in \mathbf{F}} f(x) \quad \max_{x \in \mathbf{F}} f(x) \right]$$

where f is a function of interest, and the computed *min* and *max* constitute the “to-bound” aspect of the nomenclature. In short, the bounds that describe the prior information and the bounds on experimental observations are mapped into bounds on prediction. Two common instances are described next.

Dataset consistency. The feasible set is a representation of the complete collaborative information contained in a dataset, and questions in the B2B-DC framework are posed as optimization problems over the feasible set. This naturally raises the question of dataset consistency. To assess it numerically, a consistency measure was introduced⁸ that answers the question “What is the largest percentage of uncertainty reduction such that there exists a feasible parameter vector?” Associated with a given dataset \mathbf{D} , it is notated C_D and posed as an optimization problem,

$$C_D = \max_{\gamma, x \in \mathbf{F}} \gamma, \quad \text{subject to (for all } e): \quad (2)$$

$$(1-\gamma) \frac{L_e - U_e}{2} \leq M_e(x) - \frac{U_e + L_e}{2}$$

$$M_e(x) - \frac{U_e + L_e}{2} \leq (1-\gamma) \frac{U_e - L_e}{2}.$$

In this definition, the original constraints $L_e \leq M_e(x) \leq U_e$ are augmented with a scalar γ , where positive values of γ imply tightening of the constraint, and negative values imply loosening. The consistency measure quantifies how much the constraints can be tightened while still ensuring the existence of a set of parameter values whose associated model predictions match (within the bounds) the experimental QoI. The dataset is consistent if the consistency measure is nonnegative, and is inconsistent otherwise.

To continue with the analysis, we employed a newly-developed method of computing the vector consistency measure (VCM), similar to eq 2, but with original constraints augmented with individual relaxations γ_e for each bound¹⁰. The VCM method determines the minimal bound changes, each bound by its own extent, that result in dataset consistency.

Model prediction. Consider a physical configuration (set of conditions) not exercised experimentally but with a property P predicted by model M_P . A natural and perhaps the ultimate question of scientific inquiry is “what is the range of values this model exhibits over the domain of feasible parameter values?” In other words, what is the prediction interval for property P that is consistent with all of the model/observation pairs in the dataset? We refer to this as model prediction.

The B2B-DC computation expresses this question into two optimization problems for the lower and upper interval endpoints, L_P and U_P ,

$$L_P := \min_{x \in \mathbf{F}} M_P(x)$$

$$U_P := \max_{x \in \mathbf{F}} M_P(x) \quad (3)$$

The length $U_P - L_P$ quantifies the amount of uncertainty in M_P 's value conditioned on the fact that the true parameter vector is contained in the feasible set Φ .

The results of the proposed analysis suggest a sequential procedure with step-by-step identification of outliers and inspection of the causes. The analysis identifies a specific direction to follow for improving dataset consistency and provides an estimate of the extent of possible improvement. Altogether, this numerical approach offers a tool for assessing experimental observations and model building and improvement.

In the present paper Data Collaboration module of PrIme¹ was applied to the H₂/CO sub-system of the kinetic model⁹ to

- 1) test the numerical algorithms, modules and user interface of the PrIme;
- 2) investigate an algorithm of the consistent dataset construction;
- 3) test the different chemical kinetic model optimization strategies.

II. PrIme DataSet

A. Reaction Model

The H₂/CO sub-model (6 elements, 17 species, 73 reactions) of C₁-C₂ reaction mechanism⁹ with improvements performed on the data followed from the studies¹¹⁻²¹ was used to perform systematic uncertainty and consistency analyses with the Data Collaboration module of PrIme to obtain the feasible set sampling for the base H₂/CO chemistry of DLR reaction data base. The reaction rate coefficients in the examined sub-model were reviewed with further attention to the pressure depending and multichannel reactions.

The uncertainty factors for rate coefficients were assumed equal to the proposed ones in the sources or evaluated from statistical treatment of the different data:

$$f_u(T) = \frac{k_{upper}(T)}{k_0(T)}$$
$$f_l(T) = \frac{k_0(T)}{k_{low}(T)},$$
(4)

where k_0 is the nominal rate coefficient, k_{low} and k_{upper} are lower and upper bounds.

The active parameters were identified via sensitivity analysis accomplished with uncertainties, represented by the lower and upper bounds. They were assumed equal to those proposed in literature sources or evaluated from a statistical treatment of the literature data.

B. Ignition-delay-time QoI

Quantification of uncertainties in the shock tube is ultimately needed prior to undertaking any tuning of the kinetic parameters to match ignition targets. If some active phenomena in the shock tube experiments cannot be described by assuming homogeneous conditions (constant V, U system) behind the reflected shock, they are classified as “non-idealities” in the shock tube experiments.²²⁻³¹ Both, facility-dependent effects and energy-release phenomena can increase the non-idealities and influence the instrument readings, thus adding to the uncertainty of experimental data. For the syngas mixtures, the two regimes of ignition should be recognized: weak ignition - the non-uniform and distributed ignition and strong ignition- initiated by auto ignition at the end wall of the shock-tube and propagating through the mixture.²⁷

Although, the non-idealities present in shock tubes have been well-discussed,²²⁻³¹ the quantitative evaluation of their effects on the reported ignition delay data is a very crucial problem. To evaluate the uncertainty bounds of the measured observations included in the dataset, the empirical algorithm is proposed. For that, the most strong non-ideality phenomena²²⁻³¹ were determined across the investigations and the facility-related and fuel-related factors, which affect these phenomena, have been identified.

It was found that experimental data obtained by using large diameter shock tubes (~ 10cm), dilute fuel/oxidizer mixtures in monoatomic gases, and short test times (less than about 500 μs) have the lowest uncertainty level. A correspondence with the diameter of the shock-tube and weak ignition is found: the larger diameter leading to an ignition delay close to that of a homogeneous reactor.

It was assumed, that in the best case (strong ignition, diluted mixture, $t_{meas} = 50ms - 500ms$, shock tube diameter > 10 cm, length of driven-section > 8m) the uncertainty can be assumed ~15%. Deviations from these conditions are evaluated by adding a 5% uncertainty for each criterion not satisfied to the ideal case. For measured ignition delay time longer as 1000 μs 5% uncertainty is added per every 1000 μs. Radical impurities were evaluated as extra 5% uncertainty to the ideal case.

We selected 122 ignition delay targets with obtained uncertainty evaluation from the shock tube experiments³²⁻³⁹ for the dataset.

C. Laminar-flame-velocity QoI

Syngas flame velocities at 0.1-0.5 MPa have been investigated by using almost all known techniques.⁴⁰⁻⁴¹ The flame velocity data at high pressures are relatively sparse. Experimentalists consider the current uncertainties of laminar flame speed measurements to be in a range of about 5–10%, but also indicating its increase with pressure (>0.5 MPa) and fuel-air ratio ($\phi > 2$).⁴⁰⁻⁴¹

Uncertainty bounds of experimental data were evaluated from studies⁴⁰⁻⁴¹ and analysis of the current syngas atmospheric laminar flame speed data distribution, which can be found in⁴¹. From the data analysis following from³⁷⁻⁴⁴, the uncertainty of available data can be assumed to be 10% for $\phi < 2$, 15% for $2 < \phi < 3$, and 20% for $\phi > 3$. The uncertainties for experimental data measured at higher pressure have been evaluated by adding 5%.

The 45 laminar flame speed data included in the dataset are taken from studies^{19, 36, 40, 42-50}. They are selected to cover as optimal as possible the full range of operating conditions available in the literature.

A preferred key (or PrIMe ID) was prescribed to each structural element in the reaction model and each experimental target. In this way, each structural element has a “pointer” to the referenced information and/or file. All the experimental and model data were documented in the PrIMe Data Warehouse.¹ Selected for analysis experimental QoI are described in the dataAttribute files of the PrIMe data collection.¹ These QoI together with the corresponding model $M_c(x)$ and the experimental and parameter bounds form a dataset. The complete model and experimental data are available in the PrIMe Data Warehouse.¹

III. General Results

The ignition delay times and laminar flame speeds were modeled with numerical tools of PrIMe,¹ numerical packages CHEMKIN II⁵¹ and Chemical Workbench.⁵² The ignition delay time was computationally defined by the peak in the OH or OH* concentration, temperature, or pressure. It is pointed in the attribute files of PrIMe Warehouse. The thermal diffusion model was applied for calculation of one-dimensional freely propagating laminar premixed flame using CHEMKIN II with over 1000 grid points for each condition.

A. Dataset Consistency (Data Quality)

We began the analysis by employing eq 2 with the initial dataset, which included all 167 QoI (122 ignition delays

Table 1. The 8 Self-inconsistent QoI

| p_5 (atm) | ϕ | target PrIMe ID | estimated uncertainty (%) | ref | |
|-------------|--------|-----------------|---------------------------|-----|----|
| 1263 | 1.1 | 0.5 | a00000309 | 30 | 32 |
| 1695 | 1.6 | 0.5 | a00000352 | 30 | 36 |
| 2004 | 1.6 | 0.5 | a00000355 | 25 | 36 |
| 1975 | 1.6 | 0.5 | a00000358 | 25 | 36 |
| 1436 | 1.6 | 0.5 | a00000359 | 25 | 36 |
| 1027 | 1.6 | 0.5 | a00000360 | 35 | 36 |
| 1883 | 1.6 | 0.5 | a00000503 | 30 | 38 |
| 1008 | 1.6 | 0.5 | a00000504 | 50 | 38 |

and 45 laminar-flame speeds) and 55 active parameters. The results indicated a massive inconsistency. Eight QoI, those listed in Table 1, were found to be self-inconsistent. These were the ignition delay times that were not able to be reproduced within their respective uncertainty bounds by the model employing rate coefficients within their respective uncertainty bounds, H. These eight self-inconsistent QoI were removed from the initially-constructed dataset. The latter, however, still remained an inconsistent dataset.

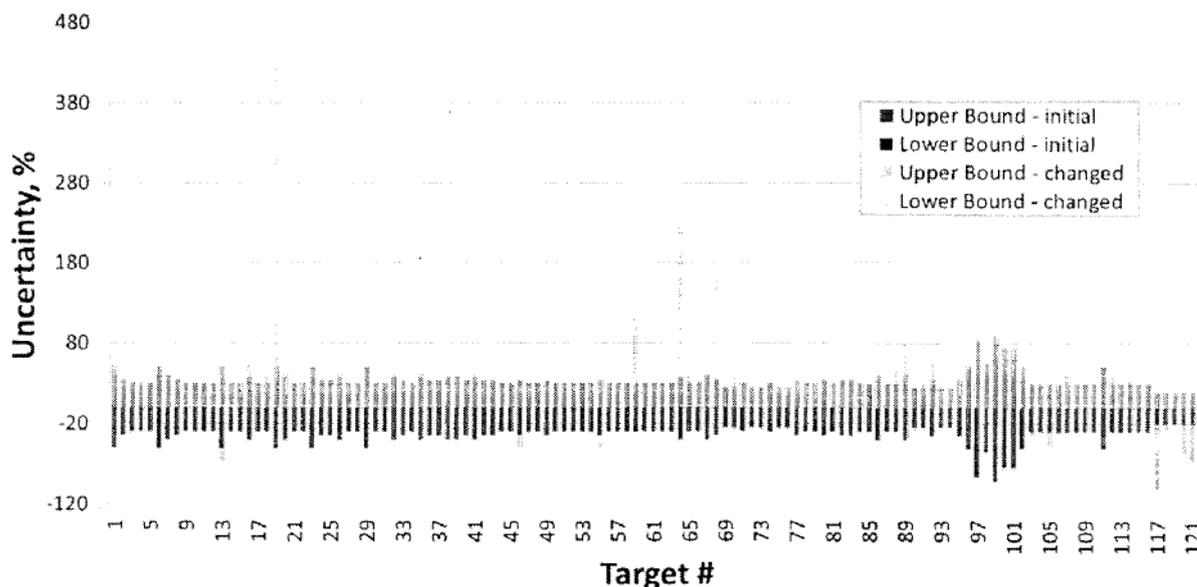


Figure 1. Bound Changes of the Ignition QoI Suggested by VCM, DLR-SynG 1 dataset.

To continue with the analysis, we employed a newly-developed method of computing the *vector consistency measure* (VCM), similar to eq 2, but with original constraints augmented with *individual relaxations* γ_c for each

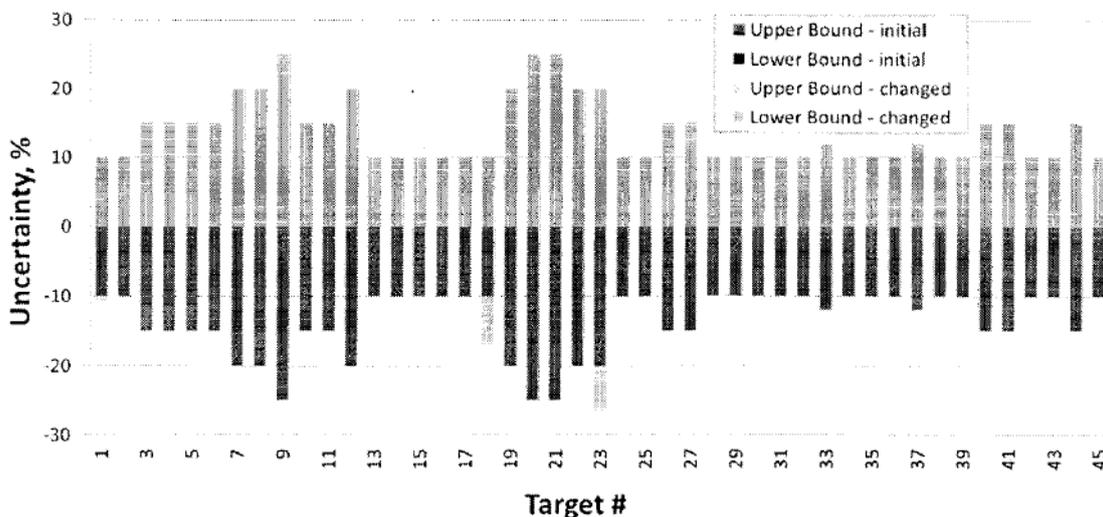


Figure 2. Bound Changes of the Laminar-flame-speed QoI Suggested by VCM, DLR-SynG 1 dataset.

bound.¹⁰ The VCM method determines the minimal bound changes, each bound by its own extent, that result in dataset consistency. Its application identified such a dataset-consistency point by changing 30 ignition delay times and 7 laminar flame speeds, shown in Figures 1 and 2, respectively. We emphasize that the VCM-identified feasible

parameter set is a *single point* in H . As this point possesses some optimal attributes, we compare the model predictions obtained with this set of parameters, *DLR-SynG 1 dataset*, to the optimization results.

To proceed with further features of the B2BDC framework, we created a new dataset by removing the 37 QoI identified by VCM, thus forming the *DLR-SynG 2 dataset* contacting 122 QoI. This latter dataset is consistent, meaning that all its 122 QoI are consistent with each other and with the 55 active parameters.

B. Feasible set construction

While H designates prior information, feasible set Φ summarizes *posterior* information: all parameter value combinations that satisfy their own bounds and also the QoI bounds. The size and shape of Φ compared to those of H represent information gained as a result of the B2B-DC analysis.

Projection of Φ on each of the x 's yields the posterior range of the parameter uncertainty.³ Those that changed are reported in Figure 3. For the rest of the parameters, the posterior ranges were the same as the prior ones, indicating that the experimental data included in the present analysis did not aid in narrowing down the uncertainty ranges of these parameters individually. However, such an outcome does not necessarily imply no information gain for a given parameter: while the extreme parameter values (bounds) may not change, the feasible set may, and usually does, eliminates some combinations of these parameters with others, which is addressed next.

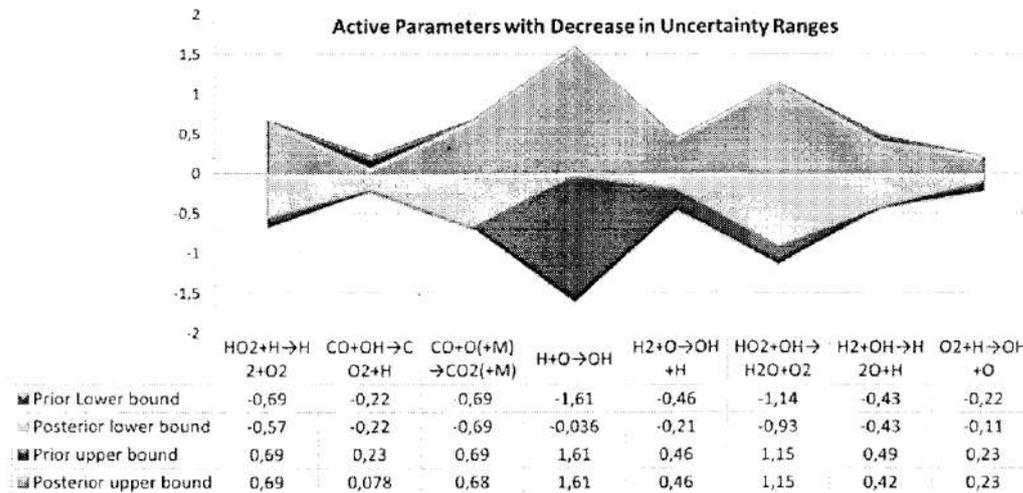


Figure 3. Active Parameters with Decrease in Uncertainty Ranges at feasible set construction.

IV. Parameter optimization

While the primary focus of the B2B-DC framework is on prediction over the feasible set, it also supports parameter optimization.⁵³ Four sets of optimized model parameters were investigated and inter-compared in the present study. The first approach is LS-H, a (weighted) least-squared fit constraining parameter values to their initially assessed uncertainty ranges, H . This is now a common approach.^{6, 8, 53} B2B-DC supports two more refined methods of optimization,⁵³ LS-F and 1N-F, where the objective is minimized with x 's being constrained to the feasible set Φ . The three problems are easily expressed as mathematical optimizations. The LS methods minimize the familiar sum of weighted least-squared deviations between the surrogate model prediction and the reported measured value, y_e . The difference lies in where the search takes place: LS-H considers all of H while LS-F restricts the search to F ,

$$\text{LS-H: } \min_{x \in H} \sum_e w_e [M_e(x) - y_e]^2$$

$$\text{LS-F: } \min_{x \in F} \sum_e w_e [M_e(x) - y_e]^2$$

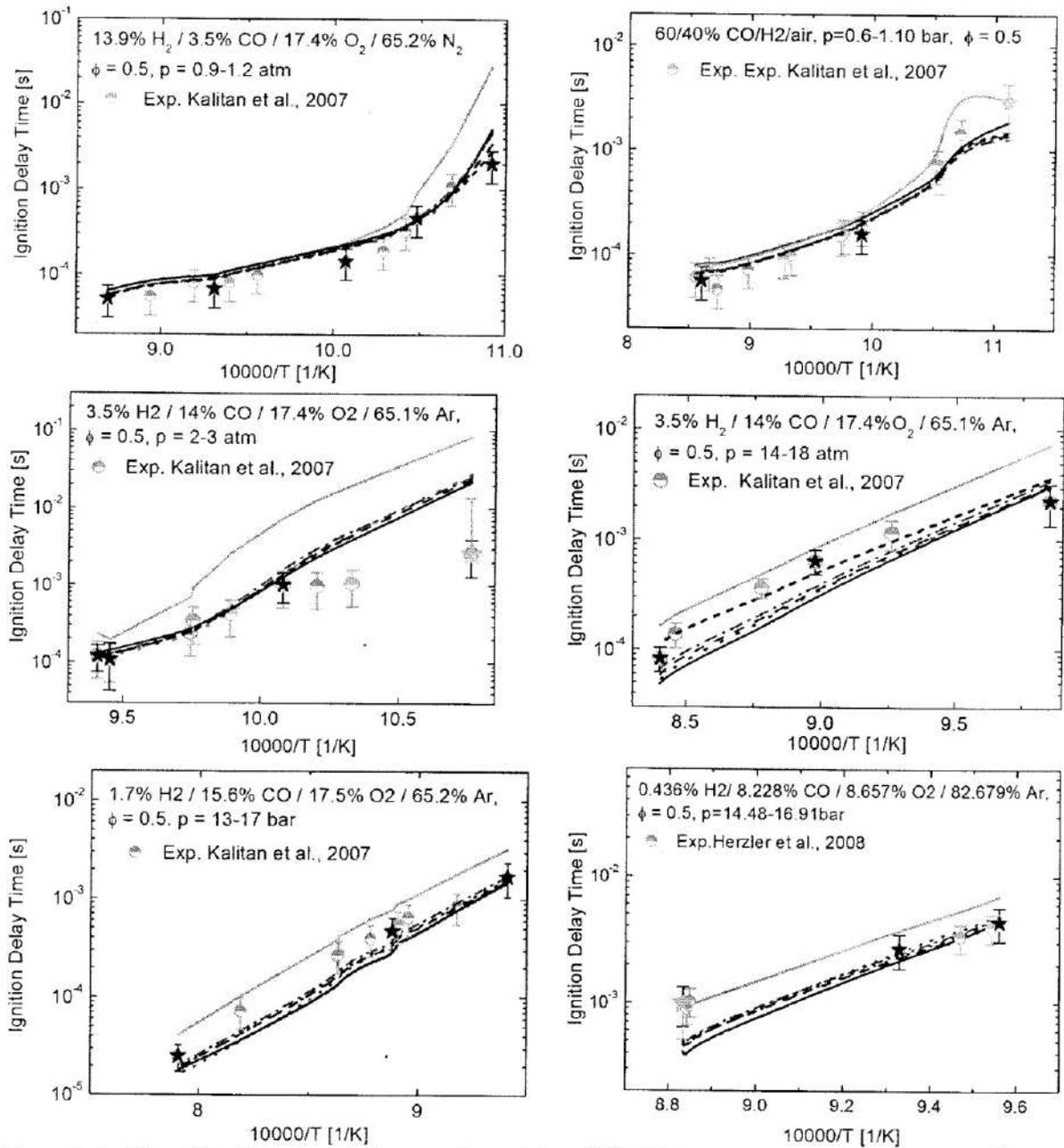


Figure 4. Ignition delay times: symbols, experimental data;^{32,35} initial model, black line; Varga et al.⁵⁴ model, gray line; LS-H, red dotted line; VCM, red dash-dotted line; LS-F, blue dashed line; 1N-F, blue short-dash line. Black stars are targets of DLR-SynG 2 dataset; green stars are targets deleted from DLR-SynG 1 dataset.

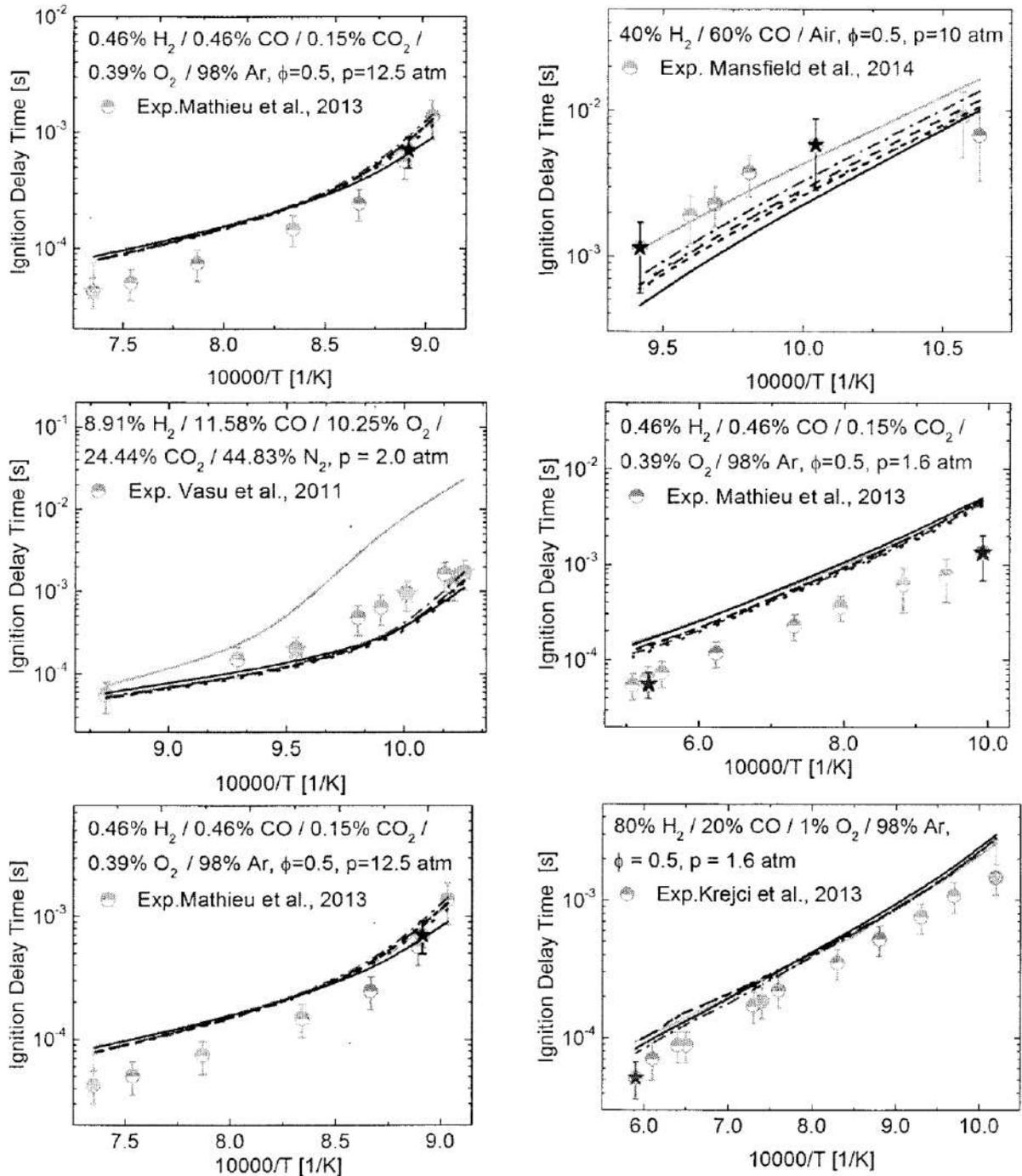


Figure 5. Ignition delay times: symbols, experimental data;³⁶⁻³⁹ initial model, black line; Varga et al.⁵⁴ model, gray line; LS-H, red dotted line; VCM, red dash-dotted line; LS-F, blue dashed line; IN-F, blue short-dash line. Black stars are targets of DLR-SynG 2 dataset; red stars are self-inconsistent targets; green stars are targets deleted from DLR-SynG 1 dataset.

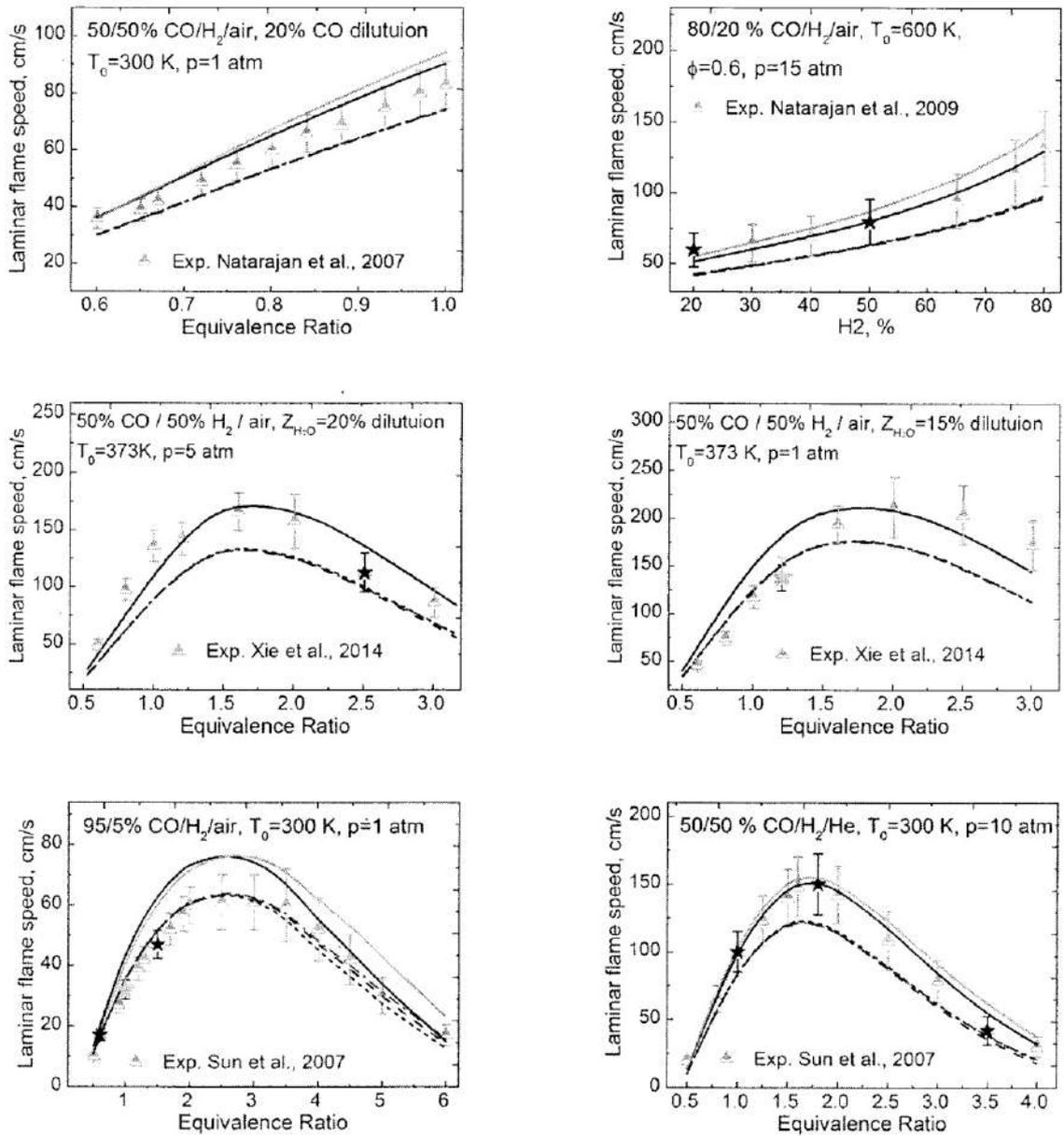


Figure 6. Laminar flame speeds: symbols, experimental data;^{19,42,44,47} initial model, black line; Varga et al.⁵⁴ model, gray line; LS-H, red dotted line; VCM, red dash-dotted line; LS-F, blue dash line; IN-F, blue short dash line.

By contrast, the IN-F problem treats the nominal parameter vector, the starting set of parameter values ($x_0 = 0$), as “preferred”. As we have shown in previous sections, this parameter set lies outside the feasible region Φ . The goal of the IN-F method is to find with least number of changes to x_0 a parameter vector that is feasible. Mathematically, the one-norm is a well-known approximation to enforce such sparsity, i.e.,

$$\text{IN-F: } \min_{x \in \Phi} \|x - x_0\|_1$$

The LS-F and IN-F optimizations were performed with the final dataset, as the two methods are designed to work with an existing feasible set. Inspection of the results highlights several features. All optimization methods

result in parameter sets that produce a better agreement with experiment than the original set, composed of literature recommendations. The LS-H optimization, constrained only to the prior uncertainty ranges of parameters, results in the lowest average deviation, as expected, but at the expense of violating uncertainty bounds of 13 experimental QoI.

The average deviation produced by LS-F is larger but not significantly than that of LS-H. The 1N-F method gives a larger average deviation, yet it changes the least number of variables. The LS-F and 1N-F optimization methods, with additional constraints to the QoI uncertainties, do not violate any of the QoI bounds by design unlike to the LS-H. That demonstrates the main difference between two approaches: LS-H optimization can be identified rather as a fitting.

Some of the individual comparisons are shown in Figures 4-6, with the inclusion of the most recent literature model.⁵⁴ Experimental targets of the DLR-SynG dataset in these figures are designated by a star, the 8 self-inconsistent QoI (excluded from the dataset, Table 3) are colored red and those excluded with VCM (Figures 1 and 2) are colored green.

The visual observation is that all the optimized models seem to perform with about the same overall quality: some models do better for one set of conditions, while other are closer to other experimental data. The shock-tube ignition delay times show a larger variation between different models. The problem here could lie with the incomplete instrumental model used in the simulation of ignition phenomena, as it does not capture the “non-idealities” of shock-tube experiments with sufficient detail, or the development of a mild-ignition regime, which is not entirely driven by chemistry. These factors are especially under suspicion in the inconsistent ignition-delay targets. Generally, the laminar flame speeds are predicted better by all models, with all simulations falling within the uncertainties bounds of experimental observations, reflecting perhaps the higher experimental accuracy of the measurements.

Figures 4-6 demonstrate the benefits of optimization methods LS-F and 1N-F and generally of the B2B-DC methodology in comparison to the “conventional” optimization, LS-H, or performed in study⁵⁴.

V. Conclusions

An optimization-based framework B2B-DC of an automated data-centric infrastructure, Process Informatics Model (PrIME) was applied to the syngas reaction mechanism analysis. For this purpose, a dataset was constructed based on pertinent experimental observations, chemical-kinetics model, and the associated uncertainties. The experimental Quantities of Interest (QoI) were selected through evaluation of ignition delay time and laminar flame speed uncertainties. The composed dataset was subjected to consistency analysis. One outcome of the analysis was identification of a set of experimental QoI that were most difficult or impossible to match with the model; they were removed from the dataset for future investigation. The final consistent dataset with 122 experimental QoI and 55 active variables was used for model optimization on the feasible parameter set. The optimized syngas models produced with B2B-DC framework demonstrated an improved agreement with the dataset QoI. The results of the present study, however, demonstrate that the LS-H optimization may miss some critical information of the model-data system. Only parameter optimization performed on the feasible set produces a reaction model which describes the experimental measurements not included in the analysis as well as experimental targets from used dataset. The obtained optimized parameter values indicated parameter inadequacy, and the correlation analysis highlighted the direction of possible parameter modifications and model improvement.

Acknowledgments

The work at UC Berkeley was supported by the U.S. Department of Energy, National Nuclear Security Administration, under Award Number DE-NA0002375.

References

- ¹Frenklach, M., “PrIME,” URL: <http://primekinetics.org>.
- ²Feeley, R., Seiler, P., Packard, A., and Frenklach, M., “Consistency of a Reaction Dataset,” *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 108, No. 44, 2004, pp. 9573–9583.

- ³Frenklach, M., Packard, A., Seiler, P., and Feeley, R., "Collaborative Data Processing in Developing Predictive Models of Complex Reaction Systems," *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 36, No. 1, 2004, pp. 57–66.
- ⁴Russi, T., Packard, A., Feeley, R., and Frenklach, M., "Sensitivity Analysis of Uncertainty in Model Prediction," *The journal of physical chemistry. A*, Vol. 112, No. 12, 2008, pp. 2579–2588.
- ⁵Russi, T., Packard, A., and Frenklach, M., "Uncertainty Quantification: Making Predictions of Complex Reaction Systems Reliable," *Chemical Physics Letters*, Vol. 499, 1-3, 2010, pp. 1–8.
- ⁶Frenklach, M., Packard, A., and Feeley, R., "Optimization of Reaction Models with Solution Mapping," *Modeling of Chemical Reactions*, edited by R. W. Carr, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 2007, pp. 243-293.
- ⁷Seiler, P., Frenklach, M., Packard, A., and Feeley, R., "Numerical Approaches for Collaborative Data Processing," *Optimization and Engineering*, Vol. 7, No. 4, 2006, pp. 459–478.
- ⁸Frenklach, M., "Transforming Data into Knowledge—Process Informatics for Combustion Chemistry," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 31, No. 1, 2007, pp. 125–140.
- ⁹Slavinskaya, N. A., Riedel, U., Dworkin, S. B., and Thomson, M. J., "Detailed Numerical Modeling of PAH Formation and Growth in Non-premixed Ethylene and Ethane Flames," *Combustion and Flame*, Vol. 159, No. 3, 2012, pp. 979–995.
- ¹⁰Hedge, A.; Li, W.; Oreluk, J.; Packard, A.; Frenklach, M., Consistency analysis for massively inconsistent datasets in Bound-to-Bound Data Collaboration. In preparation.
- ¹¹Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., and Troe, J., "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x, and SO_x species," *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 4, 2004, pp. 1461–1738.
- ¹²Wang, H., You, X., Joshi, A. V., Davis, S. G., Laskin, A., Egolfopoulos, F., and Law, C. K., "USC Mech Version II. High-Temperature Combustion Reaction Model of H₂/CO/C1-C4 Compounds," URL: http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm.
- ¹³Miller, J. A., and Melius, C. F., "Kinetic and Thermodynamic Issues in the Formation of Aromatic Compounds in Flames of Aliphatic Fuels," *Combustion and Flame*, Vol. 91, No. 1, 1992, pp. 21–39.
- ¹⁴Kathrotia, T., Fikri, M., Bozkurt, M., Hartmann, M., Riedel, U., and Schulz, C., "Study of the H+O+M Reaction Forming OH*: Kinetics of OH* Chemiluminescence in Hydrogen Combustion Systems," *Combustion and Flame*, Vol. 157, No. 7, 2010, pp. 1261–1273.
- ¹⁵Baulch, D. L., "Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 34, No. 3, 2005, p. 757.
- ¹⁶Troe, J. Proc. Combust. Inst., 2000, 28, 1463–1469.
- ¹⁷Cohen, N.; Westberg, K. R. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1983, 12, 531.
- ¹⁸Zsély, I. G.; Zádor, J.; Turányi, T. Proc. Combust. Inst., 2005, 30, 1273–1281.
- ¹⁹Sun, H., Yang, S. I., Jomaas, G., and Law, C. K., "High-pressure Laminar Flame Speeds and Kinetic Modeling of Carbon Monoxide/Hydrogen Combustion," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 31, No. 1, 2007, pp. 439–446
- ²⁰Troe, J. J. Phys. Chem. 1975, 83, 114.
- ²¹Li, J., Zhao, Z., Kazakov, A., Chaos, M., Dryer, F. L., and Scire, J. J., "A Comprehensive Kinetic Mechanism for CO, CH₂O, and CH₃OH Combustion," *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 39, No. 3, 2007, pp. 109–136.
- ²²Davidson, D. F., and Hanson, R. K., "Interpreting Shock Tube Ignition Data," *WSSCI Fall 2003 Meeting*, University of California at Los Angeles, 2003.
- ²³Petersen, E. L., and Hanson, R. K., "Nonideal Effects Behind Reflected Shock Waves in a High-pressure Shock Tube," *Shock Waves*, Vol. 10, No. 6, 2001, pp. 405–420.
- ²⁴Petersen, E. L., Rickard, M. J. A., Crofton, M. W., Abbey, E. D., Traum, M. J., and Kalitan, D. M., "A Facility for Gas- and Condensed-phase Measurements Behind Shock Waves," *Measurement Science and Technology*, Vol. 16, No. 9, 2005, pp. 1716–1729.
- ²⁵Petersen, E. L., and Hanson, R. K., "Measurement of Reflected-shock Bifurcation Over a Wide Range of Gas Composition and Pressure," *Shock Waves*, Vol. 15, No. 5, 2006, pp. 333–340.
- ²⁶Dryer, F. L., and Chaos, M., "Ignition of Syngas/Air and Hydrogen/Air Mixtures at Low Temperatures and High Pressures: Experimental Data Interpretation and Kinetic Modeling Implications," *Combustion and Flame*, Vol. 152, 1-2, 2008, pp. 293–299.
- ²⁷Davidson, D. F., and Hanson, R. K., "Recent Advances in Shock Tube/Laser Diagnostic Methods for Improved Chemical Kinetics Measurements," *Shock Waves*, Vol. 19, No. 4, 2009, pp. 271–283.
- ²⁸Ihme, M., "On the Role of Turbulence and Compositional Fluctuations in Rapid Compression Machines: Autoignition of Syngas Mixtures," *Combustion and Flame*, Vol. 159, No. 4, 2012, pp. 1592–1604.

- ²⁹ Urzay, J., Kseib, N., Davidson, D. F., Iaccarino, G., and Hanson, R. K., "Uncertainty-quantification Analysis of the Effects of Residual Impurities on Hydrogen-oxygen Ignition in Shock Tubes." *Combustion and Flame*, Vol. 161, No. 1, 2014, pp. 1–15.
- ³⁰ Mansfield, A. B., and Wooldridge, M. S., "High-pressure Low-temperature Ignition Behavior of Syngas Mixtures," *Combustion and Flame*, Vol. 161, No. 9, 2014, pp. 2242–2251.
- ³¹ Grogan, K. P., and Ihme, M., "Weak and Strong Ignition of Hydrogen/Oxygen Mixtures in Shock-tube Systems," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 35, No. 2, 2015, pp. 2181–2189.
- ³² Kalitan, D. M., Mertens, J. D., Crofton, M. W., and Petersen, E. L., "Ignition and Oxidation of Lean CO/H₂ Fuel Blends in Air," *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 23, No. 6, 2007, pp. 1291–1301.
- ³³ Petersen, E. L., Kalitan, D. M., Barrett, A. B., Rechal, S. C., Mertens, J. D., Beerer, D. J., Hack, R. L., and McDonell, V. G., "New Syngas/Air Ignition Data at Lower Temperature and Elevated Pressure and Comparison to Current Kinetics Models," *Combustion and Flame*, Vol. 149, 1-2, 2007, pp. 244–247.
- ³⁴ Mertens, J. D., Kalitan, D. M., Barrett, A. B., and Petersen, E. L., "Determination of the Rate of H+O₂+M→HO₂+M (M=N₂, Ar, H₂O) from Ignition of Syngas at Practical Conditions," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 32, No. 1, 2009, pp. 295–303.
- ³⁵ Herzler, J., and Naumann, C., "Shock Tube Study of the Ignition of Lean CO/H₂ Fuel Blends at Intermediate Temperatures and High Pressure," *Combustion Science and Technology*, Vol. 180, 10-11, 2008, pp. 2015–2028.
- ³⁶ Krejci, M. C.; Mathieu, O.; Vissotski, A. J.; Ravi, S.; Sikes, T. G.; Petersen, E. L.; Kérmonès, A.; Metcalfe, W.; Curran, H. J., Laminar flame speed and ignition delay time data for the kinetic modeling of hydrogen and syngas fuel blends. *J. Eng. Gas Turbines Power* 2013, 135, (2), 021503. 10.1115/1.4007737.
- ³⁷ Mansfield, A. B.; Wooldridge, M. S., High-pressure low-temperature ignition behavior of syngas mixtures. *Combust. Flame* 2014, 161, (9), 2242-2251. 10.1016/j.combustflame.2014.03.001.
- ³⁸ Mathieu, O.; Kopp, M. M.; Petersen, E. L., Shock-tube study of the ignition of multi-component syngas mixtures with and without ammonia impurities. *Proc. Combust. Inst.* 2013, 34, (2), 3211-3218. 10.1016/j.proci.2012.05.008.
- ³⁹ Vasu, S. S.; Davidson, D. F.; Hanson, R. K., Shock tube study of syngas ignition in rich CO₂ mixtures and determination of the rate of H + O₂ + CO₂ → HO₂ + CO₂. *Energy Fuels* 2011, 25, (3), 990-997. 10.1021/ef1015928.
- ⁴⁰ Goswami, M., Derks, S. C., Coumans, K., Slikker, W. J., Andrade Oliveira, M. H. de, Bastiaans, R. J., Luijten, C. C., Goey, L. P. H. de, and Konnov, A. A., "The Effect of Elevated Pressures on the Laminar Burning Velocity of Methane+Air Mixtures," *Combustion and Flame*, Vol. 160, No. 9, 2013, pp. 1627–1635.
- ⁴¹ Egolfopoulos, F. N., Hansen, N., Ju, Y., Kohse-Höinghaus, K., Law, C. K., and Qi, F., "Advances and Challenges in Laminar Flame Experiments and Implications for Combustion Chemistry," *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 43, 2014, pp. 36–67.
- ⁴² Natarajan, J., Lieuwen, T., and Seitzman, J., "Laminar Flame Speeds of H₂/CO Mixtures: Effect of CO₂ Dilution, Preheat Temperature, and Pressure," *Combustion and Flame*, Vol. 151, 1-2, 2007, pp. 104–119.
- ⁴³ Hassan, M. I., Aung, K. T., and Faeth, G. M., "Properties of Laminar Premixed CO/H₂/Air Flames at Various Pressures," *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 13, No. 2, 1997, pp. 239–245.
- ⁴⁴ Natarajan, J., Kochar, Y., Lieuwen, T., and Seitzman, J., "Pressure and Preheat Dependence of Laminar Flame Speeds of H₂/CO/CO₂/O₂/He Mixtures," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 32, No. 1, 2009, pp. 1261–1268.
- ⁴⁵ Sun, S.; Meng, S.; Zhao, Y.; Xu, H.; Guo, Y.; Qin, Y., Experimental and theoretical studies of laminar flame speed of CO/H₂ in O₂/H₂O atmosphere. *Int. J. Hydrogen Energy* 2016, 41, (4), 3272-3283. 10.1016/j.ijhydene.2015.11.120.
- ⁴⁶ Lapalme, D.; Seers, P., Influence of CO₂, CH₄, and initial temperature on H₂/CO laminar flame speed. *Int. J. Hydrogen Energy* 2014, 39, (7), 3477-3486. 10.1016/j.ijhydene.2013.12.109.
- ⁴⁷ Xie, Y.; Wang, J.; Xu, N.; Yu, S.; Huang, Z., Comparative study on the effect of CO₂ and H₂O dilution on laminar burning characteristics of CO/H₂/air mixtures. *Int. J. Hydrogen Energy* 2014, 39, (7), 3450-3458. 10.1016/j.ijhydene.2013.12.037.
- ⁴⁸ Weng, W. B.; Wang, Z. H.; He, Y.; Whiddon, R.; Zhou, Y. J.; Li, Z. S.; Cen, K. F., Effect of N₂/CO₂ dilution on laminar burning velocity of H₂-CO-O₂ oxy-fuel premixed flame. *Int. J. Hydrogen Energy* 2015, 40, (2), 1203-1211. 10.1016/j.ijhydene.2014.11.056.
- ⁴⁹ Zhang, Y.; Shen, W.; Fan, M.; Zhang, H.; Li, S., Laminar flame speed studies of lean premixed H₂/CO/air flames. *Combust. Flame* 2014, 161, (10), 2492-2495. 10.1016/j.combustflame.2014.03.016.
- ⁵⁰ Xie, Y.; Wang, J.; Xu, N.; Yu, S.; Zhang, M.; Huang, Z., Thermal and chemical effects of water addition on laminar burning velocity of syngas. *Energy Fuels* 2014, 28, (5), 3391-3398. 10.1021/ef4020586.
- ⁵¹ Kee, R. J., Rupley, F. M., and Miller, J. A., "CHEMKIN-II: A FORTRAN chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics," SAND89-8009B, UC-706; Sandia National Laboratories: Albuquerque, NM, 1993.

⁵²Kintech Lab Ltd., "Chemical Workbench®." Software Package, URL: <http://www.kintechlab.com/>.

⁵³You, X., Russi, T., Packard, A., and Frenklach, M., "Optimization of Combustion Kinetic Models on a Feasible Set," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 33, No. 1, 2011, pp. 509–516.

⁵⁴Varga, T.; Olm, C.; Nagy, T.; Zsély, I. G.; Valkó, É.; Pálvölgyi, R.; Curran, H. J.; Turányi, T., Development of a joint hydrogen and syngas combustion mechanism based on an optimization approach. *Int. J. Chem. Kinet.* 2016, 48, (8), 407–422. 10.1002/kin.21006.

FLASH PYROLYSIS OF SHUBARKOL COAL IN A CFB REACTOR FOR SEMI-COKE PRODUCTION

Diyar Tokmurzin, Kalkaman Suleymenov, Berik Aiymbetov, Yerbol Sarbassov,
Myung Won Seo, Desmond Adair

Abstract

Fast pyrolysis characteristics of Shubarkol coal for semi-coke production are investigated using laboratory scale wire mesh reactor (WMR) and circulating fluidized bed reactor (CFB) experiments. Evolved gas from the WMR experiments at 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C was analyzed using gas chromatography. Gases evolved at 1000°C has composition consisting of 53.0% CO, 17.4% CH₄, 4.35% C₂H₄ and 1.74% C₂H₆. For CFB experiments, a 6 meters high laboratory scale atmospheric CFB reactor was constructed. CFB experiments were conducted at the range between 750 and 1000°C. Semi-coke samples have volatiles content below V^{ar}=5%.

Introduction

Kazakhstan has the 8th largest coal reserves in the world, but coal export is limited due to the coals high ash content and unavailability of sea routes. The coal industry however fully satisfies the local coke demand in metallurgy. Almost all coal is mined in open pit coal mines, except coking coals from Karagandy, and Shubarkol coal is mined from open pit mines located in Central Kazakhstan. Shubarkol coal is used as a fuel for household heating, in industrial processes, in metallurgy, and is also exported. Currently most of the coke for metallurgy throughout the world is produced using coke oven batteries and semi-coke production for ferroalloy plants in Kazakhstan is also produced this way. Despite low ash and moisture, Shubarkol coal doesn't have caking properties like Karagandy coal. Caking and sintering of coal can cause defluidization in fluidized bed boilers, and therefore Karagandy coal, unlike Shubarkol coal, can't be processed to semi-coke in CFB reactors. Semi-coke for Aksu and Aktobe Ferroalloy plants can theoretically be produced alternatively, using CFB flash pyrolysis. This study examines the possibility of producing semi-coke in CFB installations, including a series of experiments to determine the release of volatile gases using wire mesh reactor experiments and CFB reactor experiments.

Experiment

Before the WMR and CFB reactor experiments, Shubarkol coal samples were ground using a mill (RM 200 series, Retsch, Germany) and then sieved through a 200 micrometer sieve using an automatic sieve (AS200, Retsch, Germany). Then the coal samples were analyzed using an proximate analyzer (5E-MAC IV, CKIC, China), elemental CHNSO analyzer (5E-CHN2200, CKIC, China), automatic calorimeter (5E-CS500, CKIC, China) and ash fusion determinator (5E-AF400, CKIC, China).

The wire mesh reactor used in this research previously has been used by H.W.Ra *et al.* [1]. Figure 1 illustrates the WMR involved in the flash pyrolysis experiments with Shubarkol coal. The

WMR uses electric current to heat the sample to a necessary temperature, and the apparatus consists of four main blocks: power supply, mass flow controller, wire mesh reactor, and a system for collection of gas and tar samples. The Shubarkol coal sample was first ground and then sieved through 200-micrometre sieve.

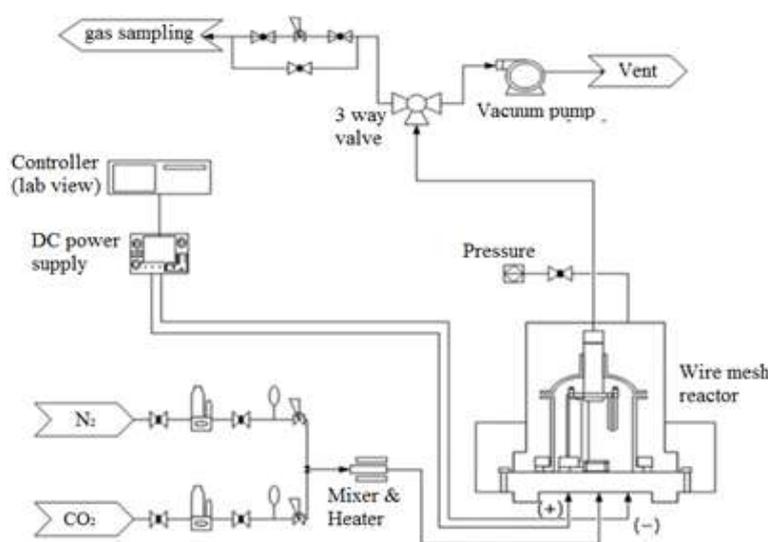


Figure 3. Wire mesh reactor [6].

The steel wire mesh, glass wool tar trap, and sample itself were weighed as well as ~20 mg of a coal sample which was located between two layers of wire mesh wrap. Wire mesh has a square shape with size 76 mm to 20 mm and mesh open size 75 micron, mesh is made of SS 316L steel which is most widely used in such experiments [2][3][4][5]. The wire mesh with the coal sample was put on a copper sample holder which also serves as electric clamp. After the experimental apparatus assembled, nitrogen was purged inside in order to displace air from the chamber and nitrogen is filled into the cooling jacket.

Once the air was removed, a constant flow of nitrogen necessary for the experiment was purged inside (3 Lmin^{-1} or 0.08 m/s). During repeated experiments the wire mesh was heated to 400 °C, 600 °C, 800 °C, and 1000 °C. Nitrogen sweep gas cooled the sample and transported the evolved gases to the gas outlet where it passed through the tar trap glass wool and went into the gas sampling bag.

Collected gas samples were analyzed using a gas chromatograph, Agilent GC7890, that has flame ionization detector (FID) and thermal conductivity detector (TCD). Glass wool was weighed before and after the experiment to determine the amount of tar captured. The wire mesh and coal weighed separately before the experiment and wire mesh with ash-char particles weighed after the experiment. For accurate measurements high precision scales with 0.01 mg resolution, model XP205 Mettler Toledo, was used.

The CFB reactor involved in the research is depicted on the figure 2. The CFB unit has a 6 m high riser section with 160 mm inner diameter. Fast fluidized bed occurs in the riser section. Riser section is then continued with a cyclone for particle-gas separation, cyclone down-comer takes the circulating material particles down to the loop seal. The loop seal consists of two chambers with a bubbling fluidized bed.

Coal and inert materials are supplied to the riser using two screw feeders, and preheated air, steam, and oxygen are supplied to the riser bottom. The main fluidizing gas, air, comes from the bubble caps located in the bottom of the riser. Secondary air for the bubbling fluidized bed in the loop seal is also injected through bubble caps located at the bottom.

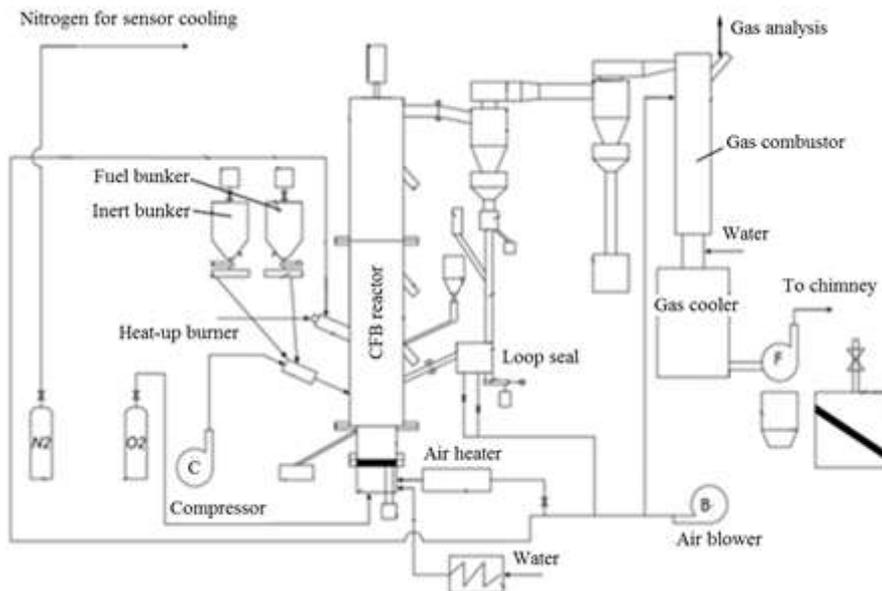


Figure 4 Circulating fluidized bed reactor located at Nazarbayev University

Results and discussion

Figure 3 presents results of gas chromatography analysis of evolved gases from the WMR reactor experiments at 400, 600, 800, 1000°C. Gas chromatography analysis demonstrates that pyrolysis of Shubarkol coal at lower temperatures (400°C, 600°C) produce nearly CO₂ only, whilst at higher temperatures (800°C, 1000°C) CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ gases were detected in considerable concentrations. With an increase of temperature, products such as gas, volatiles and tar has a tendency to rise. Counter to this the amount of char decrease.

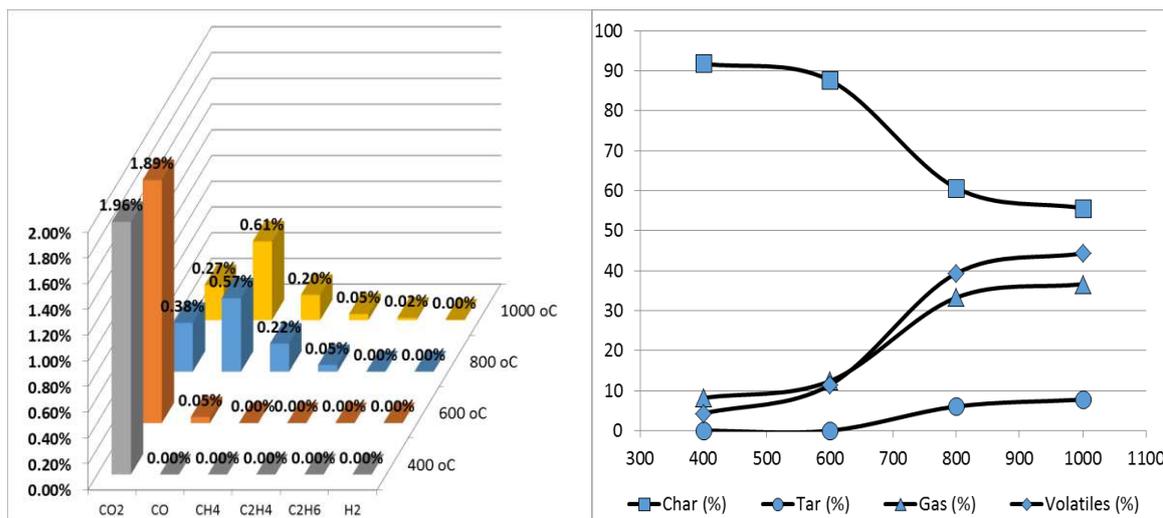


Figure 5. WMR evolved gases concentrations (left), mass balance of WMR products (right)

Figure 4 demonstrates volatiles concentrations of char samples extracted from the riser and from the loop seal by manually opening a ball valve and using a screw feeder. In general, with an increase of the bed temperature, volatiles concentration falls to acceptable levels above 900°C.

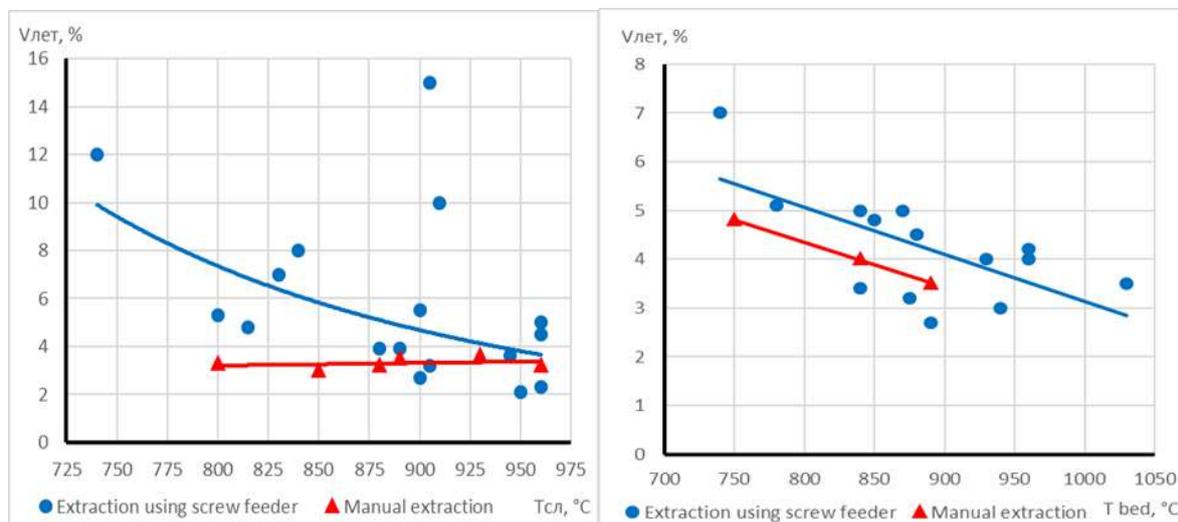


Figure 6. CFB experiments results. Dependence of volatiles concentrations to temperature in char extracted from the riser (left) and from the loop seal (right)

Conclusion

The WMR reactor experiment char yield demonstrates that flash pyrolysis of Shubarkol coal can produce semi-coke for metallurgical applications. The WMR experiments also indicate that keeping temperatures above 800°C is beneficial due to higher yield of combustible gases and volatiles. CFB experiments demonstrate that this technology is feasible for production of semi-coke with volatiles mass concentrations below 4% at temperatures above 900 °C. However, additional experiments involving gas analysis are required to estimate opportunities to integrate downstream processes for energy production

References

1. Ho Won Ra, Myung Won Seo, Sang Jun Yoon, Sung Min Yoon, Jae Kwon Kim, Jae Goo Lee, Seung Bin Park. Korean Journal of Chemical Engineering. September 2014, Volume 31, Issue 9, pp 1570–1576
2. D.B. Anthony, J.B. Howard, H.C. Hottel, and H.P.Meissner. Fuel, 55, 121 (1976)
3. S.Niksa, W.B.Russell, and D.A.Saville, Fuel, 61, 1207 (1982)
4. C.Sathe, J.I. Hayashi and C.Z.Li, Fuel, 81, 1171 (2002),
5. J.R.Gibbins, R.A.V.King, R.J.Woods, and R.Kandiyoti. Review of scientific instruments, 60, 1129 (1989)
6. Ra, H.W., Seo, M.W., Yoon, S.J. et al. Korean J. Chem. Eng. (2014) 31: 1570. doi:10.1007/s11814-014-0061-z

NANOPOROUS NI ANODE AND YSZ ELECTROLYTE FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS

A.G. Umirzakov, A.L. Mereke, R.E. Beisenov, D.A. Muratov, B.A. Rakymetov
Laboratory of EPR Spectroscopy, LLP 'Institute of Physics and Technology', 11 Ibragimova st., Almaty,
Kazakhstan, info@sci.kz

Abstract

The process of obtaining a porous nickel anode by pressing nickel and aluminum powders is shown. Further sintering of the samples and etching of aluminum from the obtained anode structure. The electrolyte is sputtered by pulsed laser deposition. SEM and EDS analysis were obtained.

Introduction

Solid oxide fuel cells (SOFCs) have the potential to be one of the cleanest and most efficient energy technologies for direct conversion of chemical fuels to electricity. Economically competitive SOFC systems appear poised for commercialization, but widespread market penetration will require continuous innovation of materials and fabrication processes to enhance system lifetime and reduce cost [1]. As the operating temperature decreases, the phase-to-phase polarization between the electrolyte and the electrodes increases dramatically [2]. Thus, the development of new electrode materials with unique porous structure close to the nanometer level is one of the most important issues in the development of a new generation SOFC's. The method of selective etching of additional material in a nickel anode is simple and effective

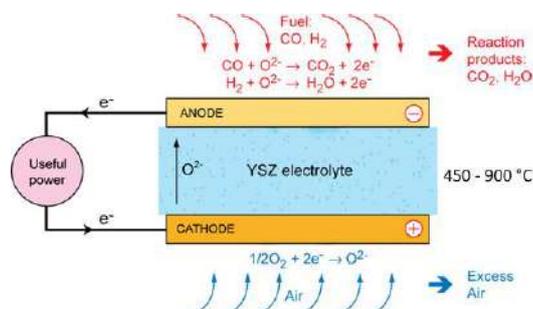


Figure 1. Scheme of an SOFC illustrating also the working principle

Solid oxide fuel cells (SOFCs) convert chemical energy with high efficiency directly into electricity and heat. It can operate on a variety of fuels such as natural gas or hydrogen [2, 4]. As shown in fig. 1, the fuel supplying H_2 is fed into the anode compartment where it is oxidized, and the electrons released as a result are conducted to an external circuit [3, 7]. The reaction products on the anode side of an SOFC are mainly water and CO_2 . Air enters on the cathode side and oxygen is reduced here to O_2^- by reaction with electrons from the external circuit. The O_2^- ions can travel through the ion-conducting and gas-tight electrolyte, which separates the anode compartment from the cathode compartment [5, 6].

Main part

The porous nickel anode is fabricated using a Ni and Al powders mixing method followed by pressing and heat treatment. Very pure Ni and Al powders of 99.99% purity were used in the work. The ratio Ni and Al components was 60: 40%. The anode basis possesses a high porosity which is required for efficient delivery of fuel to the cell. Hot pressing method was used for obtaining tablet from nickel and aluminum powders. Next two steps was sintering of the sample and etching out aluminum from the anode structure. The mixing and grinding of the smallest powder with uniform dispersion is achieved by means of a grinding process in a SPEX SamplePre 8000M ball mill.

Full experimental process of fabrication a porous nickel anode with a flat nanoporous surface shown in fig. 2a, by thoroughly mixing commercial nickel powder (particle size between 0,5-1 μm) with an aluminum (particle size of from 100 to 300 nm) proppant. The mixing of the two components must be thorough; therefore, it is typically performed by mechanical mixing and ball milling procedures. The resulting mixture (nickel powder and proppant) is then pressed into a parallel faced ≈ 1 mm thick square tablet at 5000 psi (see figure 2b). The tablets pressed into round shape form as shown in insert of figure 2b. The tablet of pressed nickel powder/proppant is then loaded into a high temperature tubular furnace and sintered at 800 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h in an ambient hydrogen atmosphere.

Next step of research was electrochemical dealloying of aluminum from the alloy of Ni-Al powders, as the potential increased, the amount of etched Al also increased. Passivation of nickel occurs with an increase in time, which contributes to the formation of NiO. The etching was carried out in a 30% KOH solution at room temperature. The process was carried out in two electrode cells, and under the action of ultrasound. A sample of Ni-Al alloy is used as a working electrode.



Figure 2. a) Schematic diagram for the porous nickel anode fabrication process,
b) The fabricated porous nickel anode 10x10 mm.

Surface SEM images were carried out for the fabricated porous nickel anode after sintering (figure 3a,b). These images show clearly the surface and bulk porous structure of the nickel anode, with pore sizes of 100 nm – 1 μm . This large pore size allows the fuel to readily reach the anode/electrolyte interface.

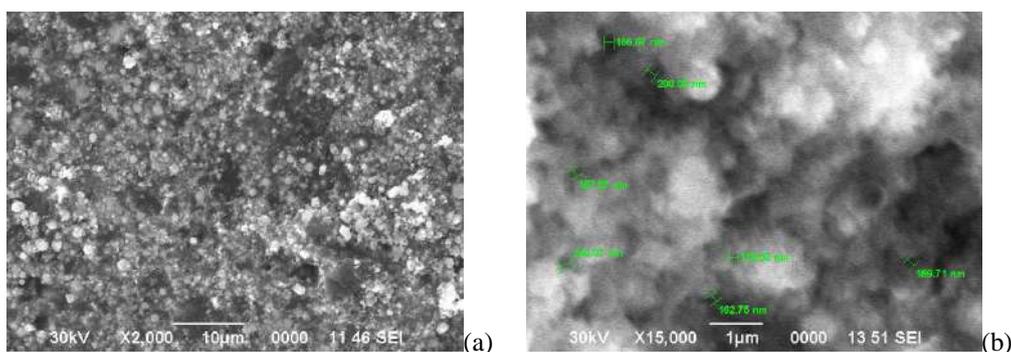


Figure 3. SEM images of the fabricated porous nickel anode.
a) Anode surface directly after sintering at 800 °C for 2 h.;
b) Anode surface after electrochemical etching;

The nickel surface treatments were applied to produce not only a flat surface, but also a surface with small pores (size < 500 nm) (see figure 4a,b) such that a continuous thin film electrolyte could be deposited and exhibit both gas and electrical hermeticity. The now smooth surface of the fabricated nickel anode will permit the deposition of a 3 μm thick smooth, continuous electrolyte yttria-stabilized zirconia (YSZ) film, which is not only an electrolyte layer, but one that effectively blocks hydrogen from reaching the SOFC cathode.

A 248 nm KrF Excimer laser at 7 Hz and 380 mJ was used to deposit the electrolyte layer on the porous nickel anode surface [2]. In this work, a dense YSZ electrolyte layer (about 1-2 μm thick) deposited at 150 mTorr and 650 °C in an atmosphere of 96% argon, 4% hydrogen to avoid nickel oxidation.

Surface and cross-sectional SEM images were carried out for the fabricated porous nickel anode after pulsed laser deposition (figure 4a,b). As we can see from images the deposition of a thin (0.5–3 μm), smooth, and pore free electrolyte will not allow the diffusion of both fuel and air.

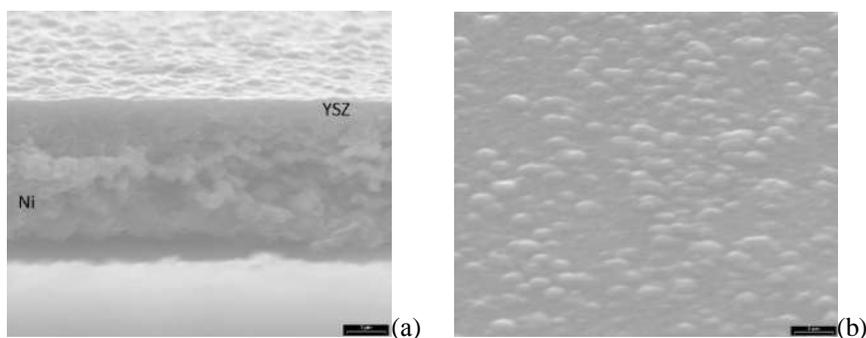


Figure 4. SEM cross-section images of the fabricated porous nickel anode with electrolyte layer,
a) Anode cross-section after electrolyte deposition b) Electrolyte surface after deposition.

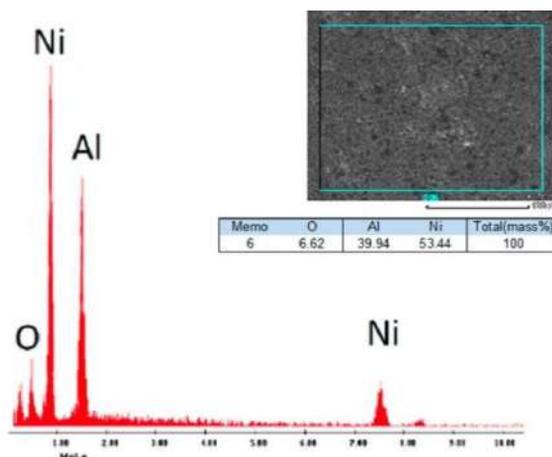


Figure 5. EDS analysis of anode after sintering

Conclusion

The porous nickel anode obtained by process of pressing nickel and aluminum powders, sintering and etching of aluminum from the obtained anode structure. The pore size between 100 – 500 nm, which allows for the H₂ to passage thru the anode to YSZ electrolyte layer. The thin YSZ electrolyte layer is sputtered by pulsed laser deposition. SEM and EDS analysis were obtained.

Analysis shows the deposition of a thin (0.5–3 μm), smooth, and pore free electrolyte which will not allow the diffusion of both fuel and air. EDS analysis shows the correct ratio of the material after annealing in the furnace at 800°C, the presence of oxygen due to the interactions after discharge from the furnace.

References

1. S.C. Singhal, K. Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, Elsevier Advanced Technology, Oxford, UK, 2003.;
2. R. Ebrahim,* M. Yeleuov, A. Ignatiev, 3D Porous Nickel Anode for Low Temperature Thin Solid Oxide Fuel Cell Applications // Advanced Materials Technologies, 2017;
3. Fergus B., Jeffrey W. Oxide anode materials for solid oxide fuel cells // Solid State Ionics, 2006. – Vol. 177(17-18). – P.1529-1541.;
4. Agarwal M., Kumar V., Malladi S., Balasubramaniam R. and Balani K. Effect of current density on the pulsed co-electrodeposition of nanocrystalline nickel-copper alloys // JOM, 2010.–Vol. 62. – No. 6. – P. 88-92.;
5. Lipilin AS, Neuimin AD, Palguez SF Investigation of hydrogen electrodes made by hot pressing in circuits with oxide solid electrolyte // IB "PPTEEE and TE". - 1975. - Issue. 2 (64). - P. 69-81.;
6. Korovin N.V. Fuel cells and electrochemical power plants. // М.: publishing house MPEI, 2005. 280 p.;
7. Lynd L.R., Cushman J.H., Nichols R.J., Wyman C.E. Fuel ethanol from cellulosic biomass // Science, 1991. – Vol. 25. –P. 1318–1323.

FABRICATION OF YSZ TARGETS BY HOT PRESSING METHOD FOR PULSED LASER DEPOSIT INSTALLATION

A.G. Umirzakov¹, A.L. Mereke¹, R.E. Beisenov¹, R. Ibrahim², D.A. Muratov¹, B.A. Rakymetov¹

¹Laboratory of EPR Spectroscopy, LLP ‘Institute of Physics and Technology’, 11 Ibragimova st., Almaty, Kazakhstan, info@sci.kz;

²Center for Advanced Materials University of Houston, Houston, Texas 77204, rebrahim@Central.uh.edu

Abstract

The article describes a technique of the hot pressing yttrium stabilized zirconium target for use in a pulsed laser deposition of the electrolyte layer for solid oxide fuel cells. It is shown analytical studies and the results of the research (SEM, AFM, EDX).

1. Introduction

Our choice of epitaxial thin-film formation of YSZ electrolyte film is due to the fact that traditional powder technologies (pressing with subsequent high-temperature sintering) make it possible to form layers with a thickness of 10 μm and above therefore it can't be used in developments in minimizing the thickness of functional FC layers [1, 3]. The pulsed laser deposition (PLD) is one of the most acceptable methods for depositing thin films because of process stability, the possibility of independent control of the main parameters of the depositing process,

and as a result, it possible to obtain homogeneous layer with required structural and operational characteristics, larger area [2]. An important role in the formation of the electrolytic layer during deposition process depends from fulfillment of all conditions in process of production of the target with all the technological cycles and the necessary parameters [4].

Treatment of ceramic materials by hot pressing is increasingly rises in laboratories and production, the reason that equipment and accessories become more affordable and cheaper [5]. In addition, the method of hot pressing has become widespread due to the development of nanotechnology and nanoindustry. Simultaneous influence of pressure and temperature on nanopowders allows for obtaining samples with a high density which close to maximum [6].

2. Main part

Hot pressing technology includes the following stages: 1 - Grinding; 2- Calcination; 3 - Sintering.

We've took Y_2O_3 and ZrO_2 powders with high purity (99.99%) from Aldrich Chemistry. For 1 tablet of the target it took 30 grams of ZrO_2 and Y_2O_3 (92:8%). For preparation of a fine-grained and uniform powder it was conducted grinding processes. Grinding was performed before and after each of calcination, three times for each of the samples. The grinding process was carried out on a spherical planetary mill SPEX SamplePre 8000M to obtain a small size powder.

Calcination

The process of calcination of the material below its melting point is performed to achieve specific reactions, such as changes in physical and chemical characteristics. Each sample passes calcination three times for 17-20 hours, at a temperature of 1100 °C in an oxygen atmosphere.

Sintering

Hot pressing is simultaneous application of the high temperature and compressive stress on material for combining fine-grained powders into partially or completely sintered structures [4]. The pressure increases the driving force of compaction, reducing the processing temperature which required for the sintering process. In addition, the hot pressing process results on overall grain sizes, for more precise control, of the microstructure and the flexibility of the functionality ceramic layer.

The ground mixture of Y_2O_3 and ZrO_2 powders placed in a mold, then into a hot pressing chamber, where the chamber is evacuated till a vacuum of 10^{-6} Torr. Heating was carried out in 3 stages:

- 1 – Heating up to 1200 °C with heating rate 25 degrees per minute (only 40 minutes);
- 2 - Holding the temperature 1200 °C (within 60 minutes);
- 3 - Cooling 5 °C per second (to room temperature).

After calcination and grinding (three times), the process of hot pressing was carried out. This is the process of compressing the powder into a special form, followed by heating up to 1200-1400°C. The product is a solid oxide target (Figure 1). Yttria stabilized zirconia (YSZ) was sintered under a pressure of 2 tons, at a temperature of 1200 °C, sintering time was 60 minutes.

In addition of good ionic conductivity, the YSZ target should have a high micro hardness, resistance to corrosion, low thermal conductivity, and chemical stability at high temperatures [5].

Figure 2a shows the surface of the YSZ layer deposited via the pressed YSZ target on the Si (100) substrate at 35 Hz and 600 °C. The high frequency of the laser pulses leads to the formation of a surface with inhomogeneous particle sizes on the surface.



Figure 1 - Solid oxide target for pulsed laser deposition

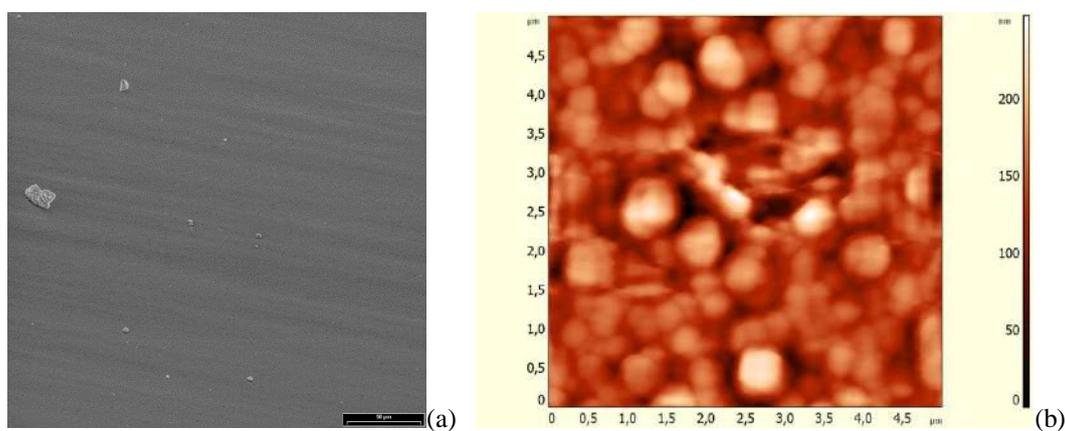


Figure 2 - a) SEM image of the YSZ layer deposited by the PLD, b) The AFM image of the YSZ layer

The surface and dimensions of the crystallites on deposited YSZ layer was analyzed with the Solver PRO M atomic force microscope (NT MDT) (Figure 2b). Due to the high roughness, the specimen was analyzed by the contact method. Scanning surface 5x5 μm has shown the formation of quasispherical particles of large diameter.

The EDX analysis (Figure 3) shows the correct ratio of components, which was originally set for the target. The content of 8% yttria in comparison with other components in the YSZ layer shows the possibilities of varying the properties of the electrolyte by changing the concentration of the main components.

3. Conclusion

The YSZ target was obtained by hot pressing at 1200 °C and a pressure of 2 tons. Powders of Y_2O_3 and ZrO_2 with a ratio of 8:92% were milled on a ball mill. The layers of thin-film electrolyte YSZ were deposited on silicon substrates at a temperature of 500-700 °C, with a laser frequency of 35 Hz, and energy of 270-560 mJ. Morphology of the electrolytic layer was investigated by SEM and AFM. It shows formation of a rough surface with a large number of submicron particles, the formation of which is explained by the high frequency of the pulses of laser radiation. Elemental analysis of the deposited YSZ electrolyte layer revealed 8% of yttrium content in the structure, and zirconium is half the expected value, it can be explained by insufficiency of the energy for achieving the zirconium particles on the sample surface.

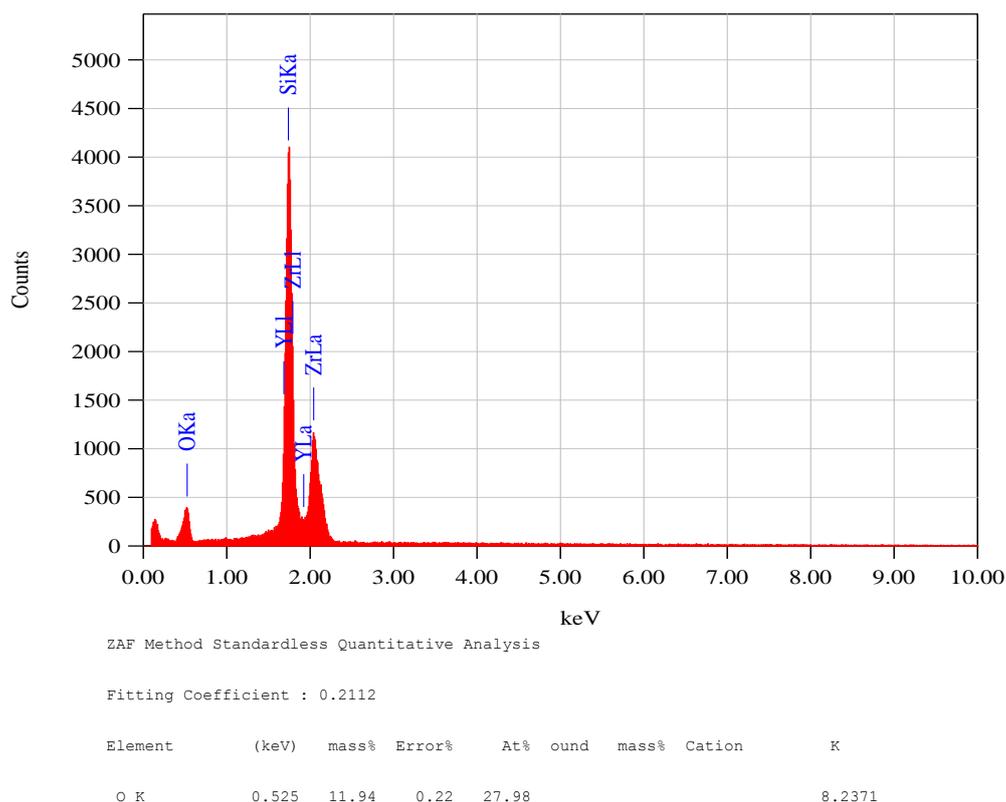


Figure 3 - EDX analysis of the YSZ layer deposited by the PLD

References

- 1 Lynd LR, Cushman JH, Nichols RJ, Wyman CE: Fuel ethanol from cellulosic biomass // Science - 1991, 25:1318–1323.
- 2 Wang MQ, Huang HS: A full fuel-cycle analysis of energy and emissions impacts of transportation fuels produced from natural gas. 1999.
- 3 Kordesch KV, Simader GR: Environmental impact of fuel cell technology. Chem Rev 1995, 95(1):191–207.
- 4 (Eon Woo Park, Hwan Moon, Moon-soo Park, Sang Hoon Hyun Fabrication and characterization of Cu–Ni–YSZ SOFC anodes for direct use of methane via Cu-electroplating, International journal of hydrogen energy 34 (2009) 5537–5545).
- 5 R. Ebrahim,* M. Yeleuov, A. Ignatiev, 3D Porous Nickel Anode for Low Temperature Thin Solid Oxide Fuel Cell Applications // Advanced Materials Technologies, 2017;
- 6 Lipilin AS, Neuimin AD, Palguyev SF Investigation of hydrogen electrodes made by hot pressing in circuits with oxide solid electrolyte // Issue. 2 (64). - P. 69-81.;

2-D NUMERICAL INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF FLYER THICKNESS ON FLYER VELOCITY DRIVEN BY ELECTRIC EXPLOSION

Wanjun Wang, Mingshui Zhu, Junjun Lv, Qiubo Fu, Yao Wang.

Institute of chemical materials, Chinese Academy of Engineering Physics. wangwanjun@caep.cn. No. 64. Mianshan Rd, Mianyang City, Sichuan Province, China

Abstract

By dividing the electrical explosion process into two stages, a 2-D simulation model is established to study the influence of the flyer thickness on the flyer velocity, and the mechanism is analyzed tentatively.

1. Introduction

High speed flyer driven by electric explosion has been used widely in the field of detonator and high pressure loading device. Under the condition that the structure parameters and materials are unchanged, the acceleration curve of the flyer mainly depends on the specific internal energy of the explosive product. For different circuit, the change law of the specific internal energy of explosive products is significantly different, inevitably leading to a completely different acceleration curve of the flyer. At an earlier time, the Gurney energy is introduced to calculate the acceleration curve of the flyer[1], in this model, all the energy is given to the explosive product instantaneously as initial condition, which leading to an acceleration curve significantly steeper than the experimental results. Schmit made an important modification to this model, and a more accurate result is obtained by introducing a modified, time-dependent energy deposition term[2], a disadvantage of the modified model is that this model is 1-D and the assumptions used in the model were not validated.

A "two-stage" flyer driven model is proposed, the influence of the flyer thickness on flyer velocity were studied using AUTODYN code, which can provide reference and guidance for the design of exploding foil initiation device.

2. Physical model

The physical model is shown in figure 1.

This model believe that although the internal energy begins to increase simultaneously at the moment the circuit is closed, but the internal energy deposited at the initial stage($t < t_c$) can only be used for raising the temperature of the exploding foil, melting, raising the temperature of the melted exploding foil, while the volume of exploding foil remains constant until the specific internal energy per unit volume is accumulated to a critical level E_0 at $t = t_c$. The energy E_0 is released instantaneously at t_c and the flyer is violently pushed by shock wave and exploding product.

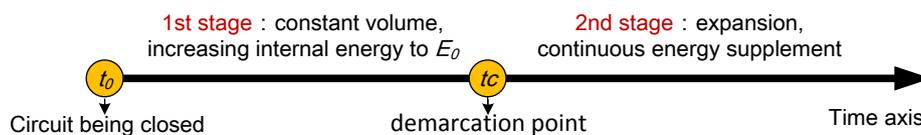


Fig.1 Schematic diagram of physical model

When $t > t_c$, additional energy is continuously deposited into the explosive product (expressed as $Q(t)$), helping resist the pressure attenuation and driving the flyer accelerate continually, and the velocity curve is relatively gentle. Therefore, an inflection point can be found in the velocity curve of the flyer driven by electric explosion.

The energy release at t_c is described by the CJ detonation model, The product is described by JWL equation of state, as shown in Equation 1.

$$P = A \left(1 - \frac{\omega}{R_1 V} \right) e^{-R_1 V} + B \left(1 - \frac{\omega}{R_2 V} \right) e^{-R_2 V} + \frac{\omega E}{V} \quad (1)$$

3. Numerical model

In this paper, the numerical simulation is carried out using AUTODYN, a 2-D axisymmetric model is established. The numerical model consists of backplane, exploding foil, flyer and barrel, as shown in figure 2. The material of the backplane is ceramic and has a thickness of 1 mm; the material of the explosive foil is copper and has a thickness of 5 μm , the exploding foil is a circle with a diameter of 0.46mm; the material of the barrel is titanium alloy with a diameter of 0.6 mm; the material of flyer is polycarb and the thickness is set to be 20 μm , 30 μm and 40 μm respectively.

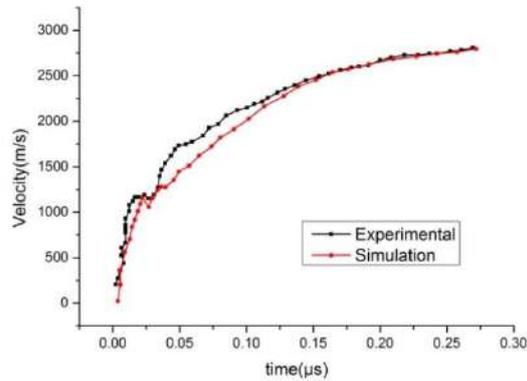
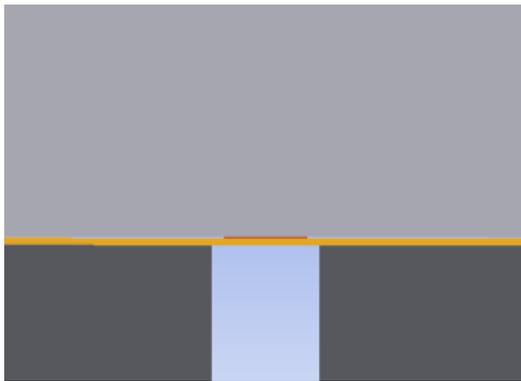


Fig.2 Simulation Model Fig.3 Calculated and experimental velocity of the flyer

The JWL equation of state is adopted for the exploding foil, and the parameters of the EOS are shown in table 1.

Table 1 Parameters of JWL EOS for exploding foil

| $\rho_0(\text{g/cm}^3)$ | A(MBar) | B(MBar) | R1 | R2 | ω | $E_0(\text{MBar})$ | $P_j(\text{MBar})$ | D(m/s) |
|-------------------------|---------|---------|-----|-----|----------|--------------------|--------------------|--------|
| 8.9 | 5.2423 | 0.17678 | 6.2 | 1.5 | 0.67 | 0.13 | 0.2431 | 2991 |

For the additional energy $Q(t)$ after t_c , "constant power" model is used as shown in formula(3), The parameters of this model are shown in Table 2

$$\frac{dQ(t)}{d(t)} = C_0(3)$$

Table 2 parameters of the model for additional energy

| Q(J/Kg) | Begin time(μ s) | End time(μ s) |
|---------|----------------------|--------------------|
| 1.85E7 | t_c | 0.4 |

The comparison between the calculated and experimental velocity[3] of the flyer with the thickness of 30 μ m is shown in figure 3. As can be seen from the figure, the calculated results are in agreement with the experimental results before 0.03 μ s, but during 0.03 μ s~0.15 μ s, the error between numerical and experimental results is much more obvious. This is because the acceleration of the flyer after the velocity jump is mainly determined by the additional energy $Q(t)$. In a real electrical explosion, $dQ(t)/dt$ shows a trend of decreasing rapidly with time, so the acceleration also decreases with time correspondingly, while the "constant power" adopted in numerical simulation will certainly leads to an acceleration which is almost constant. In summary, the main reason for this error is that the additional energy $Q(t)$ added to the explosion product in numerical simulation is different from that in a real situation, and a modified $Q(t)$ can significantly improve the accuracy of the numerical result.

Flyer velocity with different thickness is shown in figure 16, the flyer velocity is 3195m/s, 2740m/s, 2599m/s at 0.25 μ s respectively, and the kinetic energy ratio is 1 : 1.10 : 1.32, that is, the kinetic energy increases with the increase of flyer thickness.

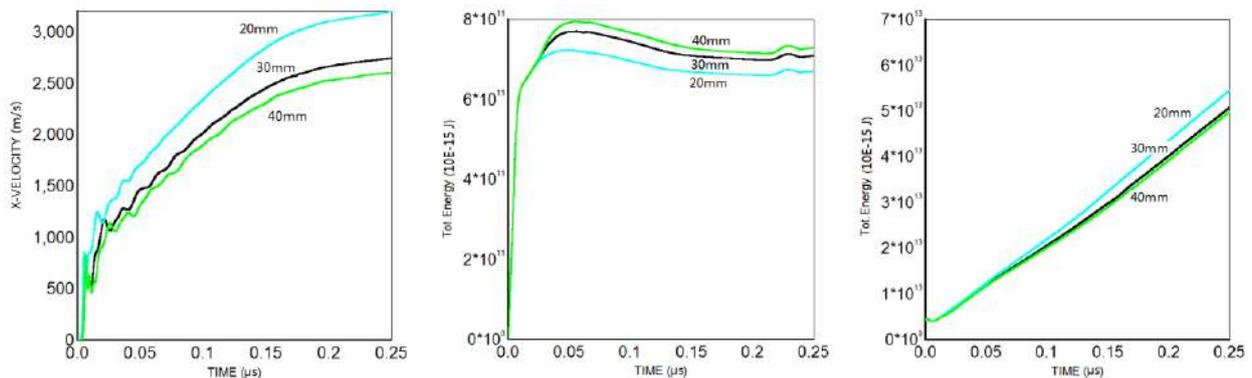


Fig.4 Flyer velocity Fig.5 Total energy of the backplane Fig. 6 Total energy of exploding foil

It can be seen from Fig. 5 and Fig. 6 that the total energy of the backplane increases with the increase of flyer thickness, while the total energy of the explosive foil decreases. This is due to the fact that more energy is needed for explosive product to push the flyer travelling for specific distance when the flyer is thicker, resulting in a smaller total energy of the explosive foil and a larger total energy of the backplane, which is very similar to the influence of the density of the flyer. Although the energy efficiency increases with the increase of flyer thickness, the increase amplitude decreases gradually. In the design of slapper detonator, make sure that the flyer thickness selected can achieve a balance between the transmitted wave pressure and the pulse width.

4. Conclusion

A 2-D simulation model is established to study the influence of flyer thickness on the flyer velocity. The conclusions are as follows:

- 1) This model can be used for numerical simulation of flyer driven by electric explosion, the calculated flyer velocity are consistent with the experiment results;
- 2) Increasing flyer thickness can help improve energy efficiency.

5. Reference

- [1] Tucker T J, Stanton P L. 1975. Electrical gurney energy: new conception in modeling of energy transfer from electrically exploded conductors. SAND-75-0244 [R]. Albuquerque: Sandia National Lab.
- [2] Schmidt S C, Seitz W L, Wackerle J. 1977. An empirical model to compute the velocity histories of flyers driven by electrically exploding foils, LA-6809 [R]. Los Alamos: Los Alamos Scientific Lab.
- [3] Li Tao, Weng Jidong, Wang Zhiping, Zhang Jun. 2012. Velocity measurement of small flyers driven by electric explosion[C]. The 4th academic conference on explosion mechanics experiment technology.

NANOSCALE SnO₂ WITH WELL-DEFINED FACETS IMPROVING COMBUSTION PERFORMANCE OF ENERGETIC MATERIALS

Wen-gang Qu, Feng-qi Zhao, Hong-xu Gao

National Key Lab of Science and Technology on Combustion and Explosion, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, East Zhangba Road 168, Xi'an 71065, Shaanxi Province, China
Email: cihswd@126.com

Abstract: Catalytic activity of SnO₂ nanocrystals with different percentages of the exposed [221] facets for the thermal decomposition of RDX was investigated. An enhancement in the catalytic activity was observed for the SnO₂ nanocrystals with a higher percentage of the exposed [221] facets.

Introduction

Energetic materials (EMs) contain and release a large amount of stored energy due to their chemical composition and molecular structure, as a result, are widely used in propellants, explosives, and pyrotechnics¹⁻³. One of the most important impacts on the combustion process of EMs is the thermal decomposition process. Accordingly, a variety of catalysts have been studied for enhancing the thermal decomposition efficiency of the energetic materials⁴⁻⁷. For the traditional EMs, such as RDX, HMX and ammonium perchlorate (AP) et al., the primary exothermic process is the oxidation reaction in the gas phase, meaning that the gas-sensing semiconductor catalysts based on the oxidation–reduction reaction occurring on the semiconductor surface might exhibit excellent catalytic performance.

As the best known gas-sensing material, tin dioxide (SnO₂), has been widely used in photocatalytic, photovoltaic devices, gas sensing, and so on⁸⁻¹². However, few works focus on the catalytic activity of SnO₂ for the thermal decomposition of EMs. In addition, according to the viewpoint of chemical activity, metal oxide nanocrystals with particular exposed crystal planes, such as high-index facets, may have good catalytic properties, due to the high densities of atom steps, ledges, kinks, and dangling bonds of high-index facets which exhibiting much higher chemical activity¹³⁻¹⁶. Recently, SnO₂ nanoparticles with exposed high-index facets have been prepared, and the correlation between exposed facets and photocatalytic/gas sensing properties has also been investigated¹⁷. Therefore, a good understanding of the correlation between the exposed facets of SnO₂ and catalytic activity for RDX decomposition is essential to further enhance the catalytic performance.

In current work, we investigated the thermal decomposition process of RDX with different SnO₂ and propose a catalytic mechanism by studying the decomposition of RDX, in the presence of

SnO₂ additives. Further, we explored the application of nanostructured SnO₂ with well-defined facets in solid rocket propellant.

Result and discussion

Three kinds of SnO₂ nanostructures with different exposed facets have been synthesized using HCl as the face-controlling agent. SEM images of the as-prepared samples are shown in Figure 1 (a-c). It can be seen that the addition of HCl is crucial for the morphology of SnO₂. Figure 1a shows the SnO₂ nanoparticles synthesized without adding HCl, exhibiting no regular morphology. When the volume ratio of HCl/solution is 1:15, the formed SnO₂ particles evolve into tetragonal nanorods with two pyramidal tips (Figure 1b). When the volume ratio of HCl/solution reaches to 1:10, the SnO₂ particles exhibit well-defined octahedral shape with with an edge-to-edge width of about 200 nm, and an apex-to-apex length around 300 nm (Figure 1c). Thus, the apex angle between two side surfaces can be calculated at 65.8°, which agree well with the model of octahedral SnO₂ enclosed by [221] facets projected along the [110] direction¹⁷⁻¹⁹. Figure 1d shows a typical powder X-ray diffraction (XRD) pattern of the as-prepared product, product can be indexed to the rutile phase of bulk SnO₂.

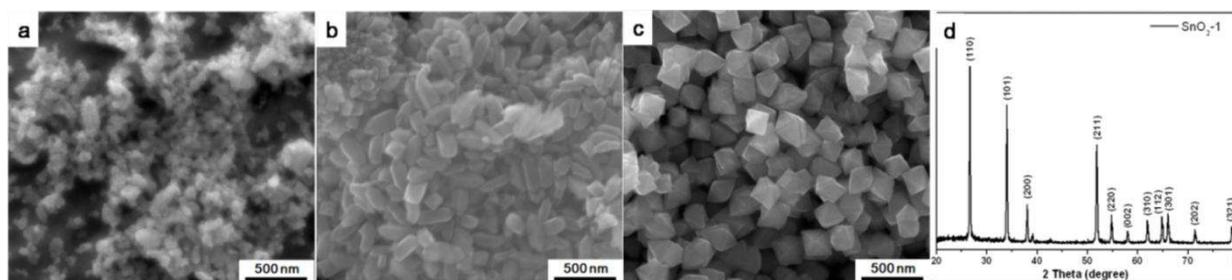


Figure 1 SEM images of the SnO₂ nanoparticles (a), nanorods (b), octahedral nanoparticles (c) and corresponding XRD patterns (d).

The effect of each SnO₂ additive on the thermal decomposition of RDX was studied by DSC analysis, carried out at 10 °C min⁻¹ in sample pans with lids under a flow of argon. Samples of pure RDX and RDX mixed with each additive on a 2:1 by mass basis were prepared by grinding the powders with a mortar and pestle until homogeneous. Representative DSC curves of both pure RDX and the mixture of RDX with different SnO₂ additives are shown in Figure 2.

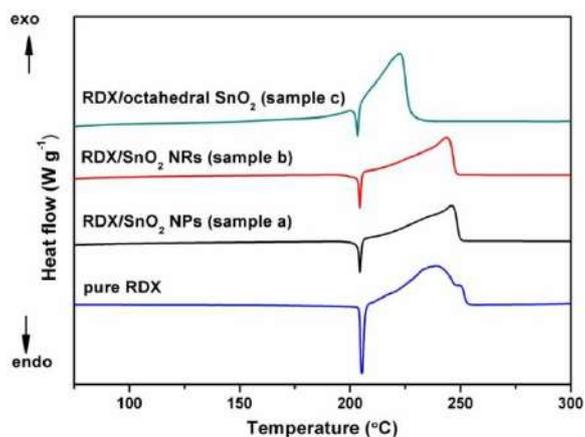


Figure 2 DSC curves for the decomposition of pure RDX and RDX with three kinds of SnO₂ additives.

All the four curves exhibit two thermal signals. The first endothermic peak at 204 °C is similar for each curve, which is due to the melting process of RDX²⁰. A significant difference

between the additives observed on the decomposition is the obvious reduction of the decomposition temperature. The pure RDX exhibits two decomposition peaks: the liquid phase decomposition peak and gaseous decomposition. In the presence of SnO₂ nanoparticles, the liquid phase decomposition peak decreased and the gaseous decomposition temperature is reduced by 5 °C, 7 °C, and 28 °C. These results suggest that the SnO₂ catalyst can greatly promote the thermal decomposition of RDX, and Sample c with a higher percentage of exposed [221] facets shows much better catalytic activity for thermal decomposition of RDX than Sample a and b.

Given the enhanced activity of SnO₂ toward RDX decomposition, one could expect that it would also enhance the burning properties of solid rocket propellant. Figure 4 shows the burning rate curves for propellants with each catalysts, as calculated from three propellant strands burned throughout the pressure range. The green line belongs to the control propellants contained no catalysts. All three catalysts increased the burning rates relative to the control sample, and the propellants containing octahedral SnO₂ exhibited a broad burning rate plateau zone: the pressure exponent was 0.19 from 2–22 MPa. The plateau effect is a desirable feature for high burning-rate propellants. Typical propellant formulations that achieve a high burning rate by increasing the value of the pressure exponent are unstable due to their oversensitivity to pressure variations, which can lead to catastrophic failure. The octahedral SnO₂ provides the propellant with a high burning rate and broad plateau effect. The plateau observed may indicate that the surface reaction is rate-limiting but not diffusion-limited at pressures from 2–22 MPa, which should originate from the high active [221] facets of octahedral SnO₂.

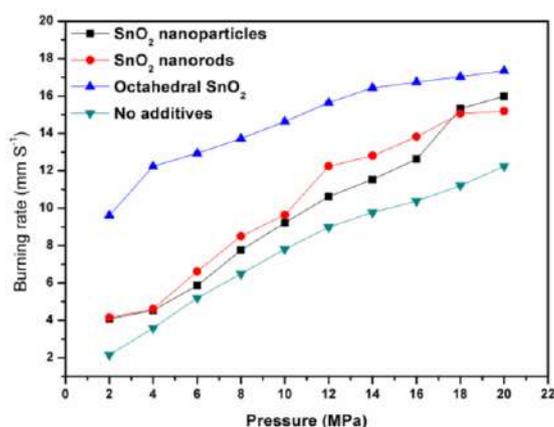


Figure 4. Curves of solid propellant burning rates vs pressure

Conclusion

In this study, SnO₂ nanocrystals with different percentages of the exposed [221] facets were applied in promoting the thermal decomposition of RDX. An enhancement in the catalytic activity for RDX decomposition was observed for SnO₂ nanocrystals with a higher percentage of the exposed [221] facets. Moreover, in the presence of octahedral SnO₂, the decomposition temperature of RDX was reduced by 28 °C. It is also confirmed by first-principles calculations that such highly exposed [221] facets can facilitate the formation of active oxygen which can lead to the oxidation reaction of RDX more completely in the catalytic decomposition process.

Our results emphasize that, through control over structure, the properties of SnO₂ can be made favorable for new and promising applications. Further work may lead to additives for safer and more efficient solid rocket propulsion or the ability to meet application-specific propellant requirements through the tailoring of additive structure on the nanoscale.

References

- [1] Yen, N. H.; Wang, L. Y. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2012**, *37*, 143.

- [2] Dreizin, E. L. *Prog. Energy Combust.* **2009**, 141, 35.
[3] Slocik, J. M.; Crouse, C. A.; Jonathan E.; et al., *Nano. Lett.* **2013**, 13, 2535.
[4] Xu, H.; Wang, X. B.; Zhang, L. Z. *Perchlorate. Powder Technol.* **2008**, 185, 176.
[5] Li, L. P.; Sun, X. F.; Qiu, X. Q.; Xu, J. X.; Li, G. S. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8839.
[6] Wang, Y. P.; Zhu, J. W.; Yang, X. J.; Lu, L. D.; Wang, X. *Thermochim. Acta* **2005**, 437, 106.
[7] Reid, D. L.; Russo, A. E.; Carro, R. V.; Stephens, M. A.; LePage, A. R.; Spalding, T. C.; Petersen, E. L.; Seal, S. *Nano Lett.* **2007**, 7, 2157.
[8] Manjula P.; Satyanarayana, L.; Swarnalatha, Y.; et al., *Sens. Actuators B* **2009**, 138, 28.
[9] Korotcenkov, G.; Cho, B. K.; Gulina, L.; Tolstoy, V. *Sens. Actuators B* **2009**, 138, 512.
[10] Kumar, V.; Sen, S.; Muthe, K. P.; et al., *Sens. Actuators B* **2009**, 138, 587.
[11] Chen, A. F.; Bai, S. L.; Shi, B. J.; et al., *Sens. Actuators B* **2008**, 135, 7.
[12] Chen, Y. J.; Zhu, C. L.; Wang, L. J.; et al., *Nanotechnology* **2009**, 20, 045502.
[13] Zhao, L.; Chen, X.; Wang, X.; et al., *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3317.
[14] Tian, N.; Zhou, Z. Y.; Sun, S. G.; et al., *Science* **2007**, 316, 732;
[15] Xie, X.W.; Li, Y.; Liu, Z. Q.; et al., *Nature* **2009**, 458, 746;
[16] Hu, L. H.; Peng, Q.; Y. D. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16136.
[17] Han, X. G.; Jin, M. S.; Xie, S. F.; et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9180.
[18] Ma, Y. Y.; Kuang, Q.; Jiang, Z. Y.; et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8901;
[19] Liao, H. G.; Jiang, Y. X.; Zhou, Z. Y. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9100.
[20] Long, G. T.; Vyazovkin, S.; Brems, B. A.; Wight, C. A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2570.
[21] Kohl, D. *Sens. Actuators* **1989**, 18, 71.
[22] Kinkawa, T.; Sakai, G.; Tamaki, J.; et al., *J. Mol. Catal. A* **2000**, 155, 193.

DIATOMITE: AN EMERGING BIOMATERIAL WITH HIERARCHICAL POROUS STRUCTURE IN NANOTECHNOLOGY AND ITS APPLICATION IN SYNTHESIS OF MULTIWALLED CARBON NANOTUBES BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD

^{1,2}Zhargasbaikyzy A., ²Zhaparova A., ¹Nurgain A., ^{1,2}Nazhipkyzy M.,
^{1,2}Mansurov Z.A.

1. Institute of Combustion Problems, 050012, Kazakhstan, Almaty, Str. Bogenbai Batyr, 172

2. Al - Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty, Ave. al - Farabi, 71

Abstract

In this current work, MWCNTs was synthesized on catalyst system that prepared from natural biomaterial generated from single cell algae, called diatomite with unique nanoscaled morphologies and patterns and by immobilization of Ni, Co particles on to diatomite substrate. A new approach for obtaining MWCNTs by using silica diatomite with natural pores structure has been developed and employed.

Introduction

Nature has developed the unique biomolecular mechanism and process of assembly of biocompatibility capable to generate a set of biomaterials with unprecedented complexity and a set of the functionality and properties surpassing artificial production technologies^{1,2}. This natural molecular process of self-assembly developed from millions of years of evolution is capable to create these unique biological structures with high precision and reproducibility in soft conditions

of the environment and lower consumption of energy. These biological materials attracted huge interests not only to a biomimetic of new nanostructural materials with difficult architecture and unique properties, but also as a source of the inexpensive natural materials ready to use with the minimum processing. The majority of live organisms, such as bacteria, seaweed, insects, plants, animals and people (bones), are capable to fabricate these types of inorganic structures or their organic composites into difficult architecture with ordered micro nanoscales features which it is impossible to reproduce by existing engineering or chemical synthetic processes^{2,3}. Among them the exoskeletons of amorphous silicon dioxide (frustule) of one-chained seaweed called diatomite are one of the most impressive examples of biologically received nanostructural materials⁴. Each of the estimated 100 000 types of diatom and it has the special three-dimensional cover from silicon dioxide called by a frustule with the characteristic form decorated with the unique drawing of nanodimensional signs, such as time, ridges, thorns⁵.

Recently the new term called by diatomite nanotechnology has been developed for the description of the new developing area for a research of these outstanding materials and their applications on various disciplines, including molecular biology, materials science, biotechnology, nanotechnology and photonics⁶.

A number of potential applications for diatomite (dioxide of silicon) including optics, photonics, a catalysis, biosensors, delivery of drugs, molecular division, filtration, adsorption, bioencapsulation and immunoisolation and matrix synthesis nanomaterials have been offered and investigated^{7,8}.

It should be noted that diatomic dioxide of silicon can be received by cultivation the diatoms of seaweed in significant amounts, but their huge quantities from inexpensive fossilized the diatoms of the seaweed called by the diatomaceous earth, the white mineral powder consisting from clean diatomic frustules are available in thousands of tons from the mining industry.

So, in this current work, diatomite was applied as catalyst carrier for the synthesis of MWCNTs, because of high surface area of pores that could retention capacity of the deposited catalyst. MWCNTs were synthesized on catalyst system that prepared from natural diatomite with unique nanoscaled morphologies and patterns by immobilization of Ni, Co particles on to diatomite substrate. A new method for obtaining MWCNTs by using silica diatomite with natural pores structure has been developed and employed.

Experimental part

Diatomite earth sample was obtained from Aktobinsk region in western Kazakhstan. The raw diatomite powdered to 35 micron and used directly without any further purification. In the next step, catalyst solution from $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salts with 0.5 M concentration were prepared and applied for further precipitation of Ni, Co particles on to diatomite substrate. After this step we fabricated support system with catalyst based on diatomaceous earth, which continuously applied to synthesis of multiwalled carbon nanotube via Chemical vapor deposition method.

While synthesis process, firstly argon gas supplied with $160\text{cm}^3/\text{min}$ yield at the $400\text{ }^\circ\text{C}$ temperature and second propane was supplied at $800\text{ }^\circ\text{C}$ with $55\text{ cm}^3/\text{min}$ inlet, after placing prepared catalyst system in boat.

Result and discussion

Raman spectroscopy is considered to be a very good method for CNTs presence; in addition it is used to characterize CNTs more precisely. The spectra of all the samples indicate the presence of carbon nanostructures of sp^2 hybridization with some degree of ordering.

The CNT samples obtained on a diatomite with a cobalt catalyst contain a certain fraction of the amorphous carbon phase, as indicated by the large width of the peaks, in comparison with the spectra of the remaining samples.

The position G of the peak in the range 1570-1580 cm^{-1} is characteristic for carbon nanostructures of the graphite group, and the shift to the low-frequency region is most characteristic of carbon nanotubes. The increase in the intensity of the 2D peak in the region 2710-2715 cm^{-1} indicates an increase in the orderliness of the structure of the material. While the peaks D at 1350-1360 cm^{-1} and G + D in the region of 2940 cm^{-1} arise as a result of the disorder of the structure.

The samples obtained on nickel practically do not contain an amorphous phase, which is expressed in the small width of the main Raman peaks. In addition, the ratio of the intensities of the peaks I (2D) / I (G) is much higher, compared with the spectra of the samples on cobalt, which indicates a fairly high degree of ordering of the sp^2 carbon structure under investigation. Analysis of the Raman spectra suggests that the samples obtained on the diatomite contain a greater number of multi-walled high-quality carbon nanotubes than in the shungite samples. This is confirmed by the lower intensity of the defective peaks D and D + G (Figure 1).

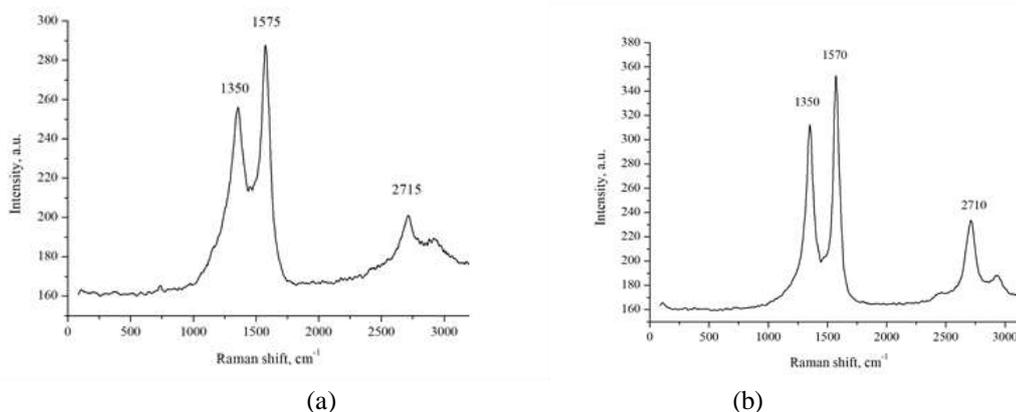


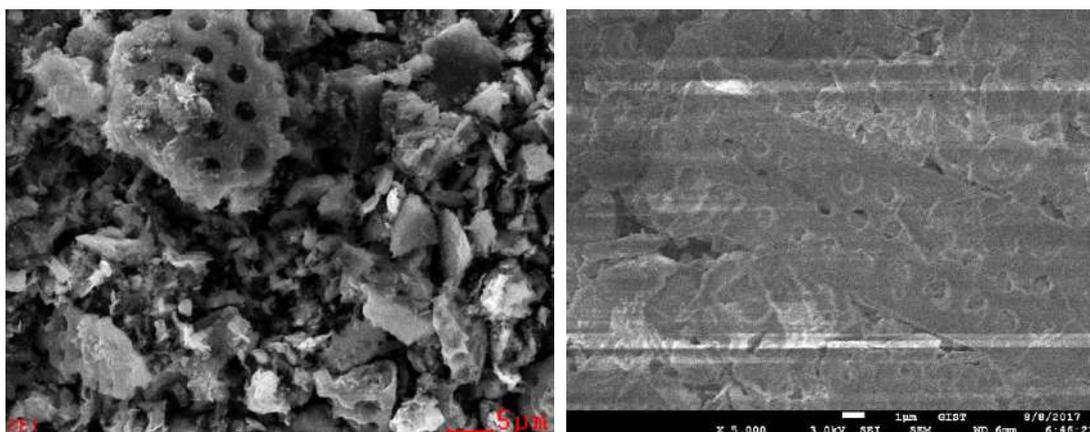
Figure 1. Raman spectrum of the CNTs prepared on diatomite by using Co based diatomite substrate (a) and Ni based diatomite substrate.

The resulting carbon nanotubes, before that pure natural diatom silica were examined using a scanning electron microscope, exactly Multifunction Scanning Electron Microscope Quanta 3D 200i. The SEM photographs with different magnification of remarkable pore morphologies and channels architectures of diatomite can be seen in Figure 2(a), (b). As you see, the diatomite earth has open pores in some structures, while some structures show us deep, several hierarchical pores. This variety of shapes and ordered porous structures demonstrate precision and uniqueness of natural design at the micro- and nano size, providing enormous opportunity to use this material for catalyst support function as it can be seen in figure 2 (c). Here, the growth of carbon nanotubes on diatom holes can be seen.

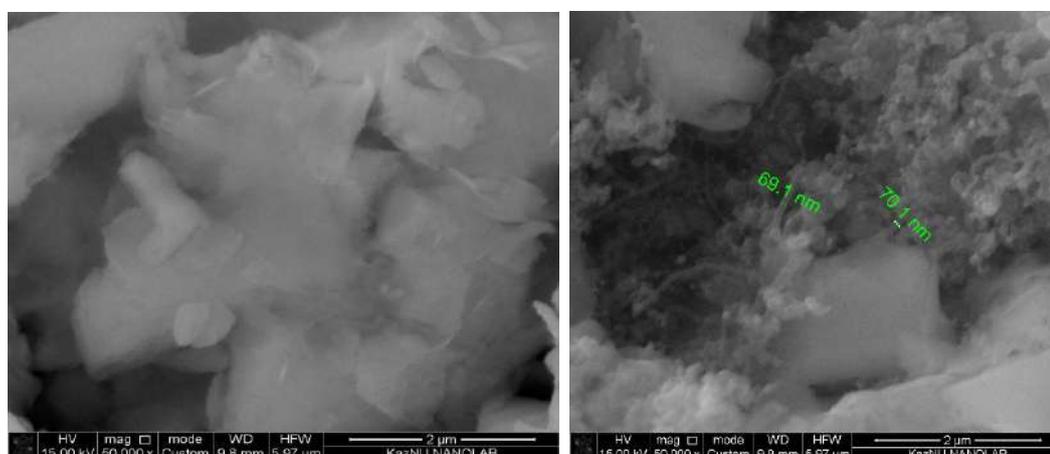
Conclusion

In this work, a novel approach was developed for one step synthesis CNTs on diatomite supported catalytic system by CVD method. The result of Raman spectroscopy revealed that the synthesized CNTs on both Co, Ni precipitated samples are multiwalled material, however the ratio of the intensities of the peaks I (2D) / I (G) is much higher, compared with the spectra of the samples on cobalt, which indicates a fairly high degree of ordering of the sp^2 carbon structure under investigation. Similarly, obtained CNTs on Ni catalyst system shows better result than Co catalyst supported system.

Nowadays, we are working on improving, furthermore enhancing the quality and amount of CNTs on diatomite support. As well as, we are planning to investigate magnetic properties of CNTs on diatomite and then use in heavy metal removing.



(a) (b)
a,b – SEM pictures of natural diatomite



(c) Ni based diatomite substrate with CNTs

Figure 2. SEM images of samples

References

1. M. W. Tibbitt, J. E. Dahlman and R. Langer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 704–717.
2. Y. Wang, A. Santos, A. Evdokiou and D. Losic, *J. Mater. Chem. B*, 2015, 3, 7153–7172.
3. S. Maher, T. Kumeria, Y. Wang, G. Kaur, D. Fathalla, G. Fetih, A. Santos, F. Habib, A. Evdokiou and D. Losic, *Adv. Healthcare Mater.*, 2016, 5, 2667–2678.
4. M. S. Aw, S. Simovic, J. Addai-Mensah and D. Losic, *Nanomedicine*, 2011, 6, 1159–1173.
5. S. Maher, M. Alsawat, T. Kumeria, D. Fathalla, G. Fetih, A. Santos, F. Habib and D. Losic, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25, 5107–5116.
6. D. G. Mann, *Phycologia*, 1999, 38, 437–495.
7. M. De Stefano and L. De Stefano, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2005, 5, 15–24.
8. D. Losic, J. G. Mitchell and N. H. Voelcker, *Adv. Mater.*, 2009, 21, 2947–2958.

ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Al-Cu, Ta-Cd, W-Cd С ЛЕГИРОВАНИЕМ Cr, Ti, Ag, Nb, Mo

И.К. Аблакатов, Ю.Ж.Тулешев, М.Б. Исмаилов

*АО «Национальный центр космических исследований и технологий»,
г. Алматы, ул. Шевченко 15, m.ismailov@spaceres.kz*

Были получены и исследованы свойства интерметаллидных покрытий систем Al-Cu, Al-Cu-Cr, Al-Cu-Ti, Al-Cu-Ag, Ta-Cd-Nb, Ta-Cd-Mo, W-Cd-Nb и W-Cd-Mo полученные путем одновременного магнетронного напыления с последующей термообработкой.

В космосе космический аппарат (КА) подвергается к множеству факторов, особенно не равномерно и периодически нагревается лучами Солнце. Для предотвращения перегрева КА на его поверхность наносят специальные терморегулирующие покрытия, которые обеспечивают необходимый температурный режим между КА и окружающим пространством [1-2]. В качестве терморегулирующего покрытия интерес вызывают интерметаллидные покрытия. Интерметаллиды – это устойчивое соединение двух или более металлов между собой и отличаются высокой твердостью, коррозионной стойкостью и электропроводностью [3]. Целью данной работы является синтез интерметаллидных покрытий, полученные путем одновременного напыления компонентов с легированием третьего элемента. Покрытия получали на магнетронной установке с дальнейшим отжигом для синтеза с аморфного состояния в интерметаллидное. Фазовый состав, микротвердость, коэффициенты поглощения и излучения, электропроводность и снимки поверхности покрытия определялись соответственно в следующих исследовательских оборудованьях: дифрактометр D8 ADVANCE, микротвердомер ПМТ-3, спектрофотометр UV-3600 (Shimadzu) в диапазоне длин волн 240-2400 нм и пирометр UT302B при длине волны 800-1400 нм, прибор DT830B, электронно-зондовый микроанализатор JSM-8230 (JEOL).

Получены покрытия системы алюминий-медь, легированные добавками титана, хрома и серебра, исследована их структура, проведены иницирующие отжиги для синтеза интерметаллидных фаз, исследована структура полученных фаз после отжига. Для получения прототипов «черного» покрытия получены покрытия системы тантал-кадмий и вольфрам-кадмий, исследована их структура, проведены отжиги для получения покрытий на основе пористых тантала и вольфрама, проведено исследование их структуры, получены покрытия систем тантал-кадмий и вольфрам-кадмий, легированных добавками ниобия и молибдена, получены пористые покрытия на их основе и проведены рентгеноструктурные исследования. Проведенные рентгенографические исследования полученных покрытий до и после отжига 400 °С позволили установить, что в исходном состоянии после напыления покрытия всех составов являются рентгеноаморфными, а после отжига 400 °С образуются интерметаллидные фазы CuAl и CuAl₂. Получены «черные» покрытия на базе пористых тантала и вольфрама путем создания интерметаллидного покрытия состава TaCd₃ и WCd₃ и последующего удаления кадмия в вакууме отжигом при температуре 800 °С.

Были измерена микротвердость покрытий системы Al-Cu (с добавлением Ti, Ag, Cr) до и после ТО на микротвердомере ПМТ-3 с использованием алмазной пирамидки. Все покрытия имеют толщину в пределах 2 мкм. Была использована нагрузка 3,5 г. Установлено, что у образцов системы Al-Cu с легированием третьего элемента микротвердость

возрастает после ТО. В случае покрытия Al-Cu без легирования микротвердость падает после ТО, а до отжига имеет величину 5135 Мпа, что превосходит твердость многих инструментальных сталей.

Проведены исследования спектрофотометрических характеристик «белых» покрытий на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu). Неотожженное аморфное покрытие в видимой части спектра имеет коэффициент отражения 41%. Коэффициент отражения «белых» покрытий приведены на рисунке 1.

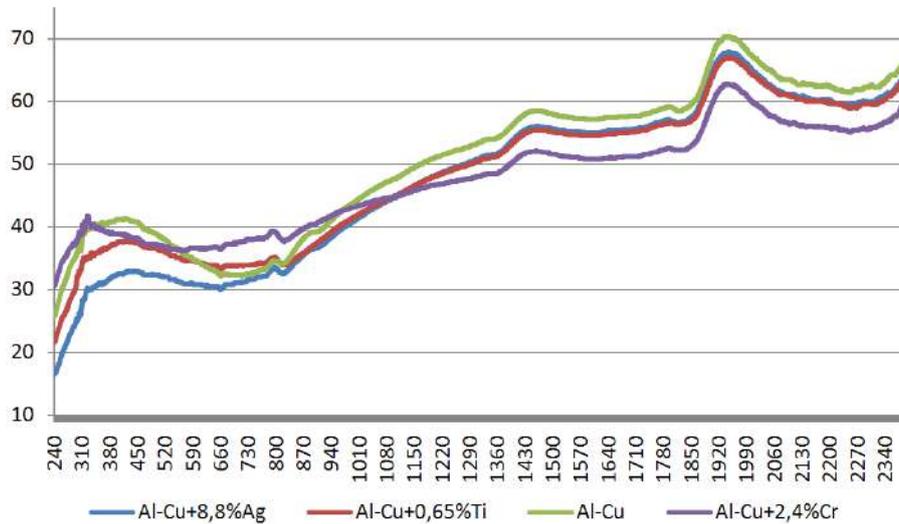


Рисунок 1. Коэффициент отражения «белых» покрытий

Покрытие со сформированной интерметаллидной фазой CuAl в видимой области спектра имеет коэффициент отражения 41%. Результаты измерения спектрофотометрических характеристик покрытия из интерметаллидной фазы CuAl, легированной добавками серебра, до и после формирующего интерметаллидную фазу отжига показывают, что покрытие в аморфном состоянии имеет в видимой части спектра более высокий коэффициент отражения, чем после отжига. Результаты измерения спектрофотометрических характеристик покрытия из интерметаллидной фазы CuAl, легированной добавками титана, до и после формирующего интерметаллидную фазу отжига позволяют сделать вывод, что в видимой части спектра аморфизованное интерметаллидное покрытие имеет более высокий коэффициент отражения, равный 40%. Результаты измерения спектрофотометрических характеристик покрытия из интерметаллидной фазы CuAl, легированной добавками хрома, до и после формирующего интерметаллидную фазу отжига дают следующее: из сопоставления кривых коэффициента отражения до и после отжига можно сделать вывод, что аморфизованное интерметаллидное покрытие из интерметаллидной фазы CuAl, легированной добавками хрома во всех интервалах спектра имеет такую же отражательную способность, как и окристаллизованное. Проведенные исследования «черных» покрытий на спектрофотометре UV-3600 показали, что коэффициент отражения этих покрытий изменяется от 5 до 8%. (минимально – у пористого тантала, легированного ниобием, максимально – у пористого вольфрама без легирующих добавок).

Электронно-микроскопические исследования полученных покрытий систем Ta-Cd и W-Cd, показали, что до отжига покрытия состоят из плотно прижатых друг к другу округлых кристаллитов разной высоты. Коэффициент отражения «черных» покрытий приведены на рисунке 2. После отжига кадмий выпаривается из покрытий и остаются пористые образования из тантала и вольфрама, легированные Nb и Mo. Результаты всех исследований приведены на таблице 1.

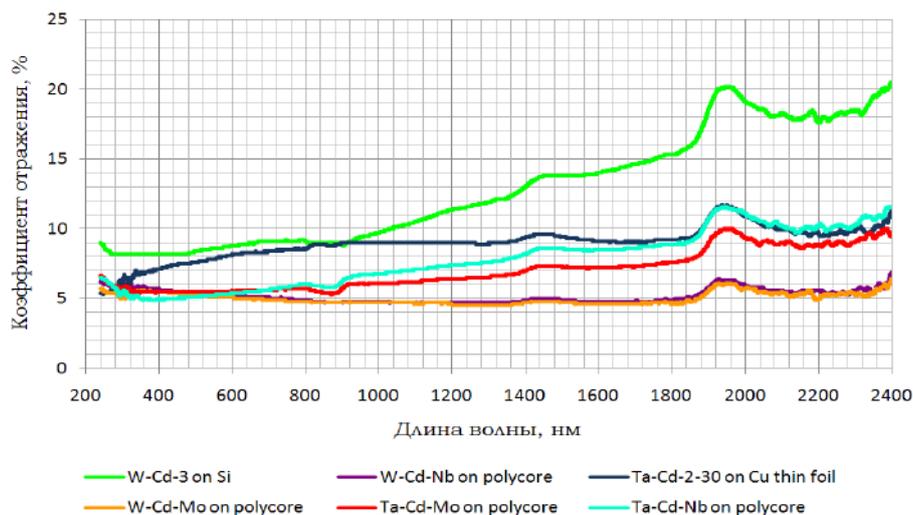


Рисунок 2. Коэффициент отражения «черных» покрытий

Таблица 1. Основные свойства полученных покрытий

| № | Система | Образованная фаза | | Микротвердость, МПа | | Коэф. поглощения (As) | | Коэф. излучения (ε) | | Пов.сопр., кОм/кв. | |
|---|----------|-------------------|-------------------------|---------------------|----------|-----------------------|----------|---------------------|----------|--------------------|-------------------|
| | | До ТО | После ТО | До ТО | После ТО | До ТО | После ТО | До ТО | После ТО | До ТО | После ТО |
| 1 | Al-Cu-Ti | Аморф | CuAl | 3529 | 4718 | 0,43 | 0,35 | 0,22 | 0,44 | 2,6 | $3,78 \cdot 10^2$ |
| 2 | Al-Cu-Ag | Аморф | CuAl, CuAl ₂ | 3107 | 3659 | 0,33 | 0,32 | 0,25 | 0,42 | 0,5 | $1,86 \cdot 10^2$ |
| 3 | Al-Cu-Cr | Аморф | CuAl | 4106 | 4240 | 0,39 | 0,37 | 0,22 | 0,39 | 1,1 | $5,02 \cdot 10^2$ |
| 4 | Al-Cu | Аморф | CuAl, CuAl ₂ | 5135 | 3919 | 0,36 | 0,29 | 0,20 | 0,38 | 4,8 | $0,72 \cdot 10^2$ |
| 5 | W-Cd+Nb | Аморф | W | - | - | - | 0,94 | 0,78 | 0,89 | - | $9,74 \cdot 10^4$ |
| 6 | W-Cd+Mo | Аморф | W | - | - | - | 0,94 | 0,78 | 0,87 | - | $4,17 \cdot 10^4$ |
| 7 | Ta-Cd+Nb | Аморф | Ta | - | - | - | 0,88 | 0,80 | 0,93 | - | $3,99 \cdot 10^2$ |
| 8 | Ta-Cd+Mo | Аморф | Ta | - | - | - | 0,90 | 0,81 | 0,92 | - | $0,12 \cdot 10^3$ |

Заключение

- Получены образцы «белых» интерметаллических покрытий на базе CuAl, легированные Ti, Cr, Ag. Показано, что легирование добавками ухудшает потребительские свойства ТРП.

- Получены образцы «черных» покрытий из пористых тантала и вольфрама, легированных ниобием и молибденом. Показано, что легирование третьим и четвертым компонентом понижает коэффициент отражения.

- Установлено, что полученные ТРП обладают хорошей проводимостью

Литература

1 Новиков Л.С. Модель Космоса. Т. 2: Воздействие космической среды на материалы на оборудования космических аппаратов. – М. : КДУ, 2007. – 1144 с.

2 Королев С.И.. Системы обеспечения теплового режима космических аппаратов // Учебное пособие, СПб, Балтийский гос.тех.университет «Военмех», 2006. - 100 с.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Е.А.Акказин, Е.К.Онгарбаев, Е.Тилеуберди, З.А.Мансуров

КазНУ им. аль-Фараби, Институт проблем горения, ErDOS.Ongarbaev@kaznu.kz

Изучен химизм процесса каталитического окисления Каражанбасской нефти, ее мазута и мазута Павлодарского нефтехимического завода.

The process of catalytic oxidation of fuel oil black oil refineries of the Republic of Kazakhstan was studied.

В настоящее время существуют различные методы повышения эффективности окисления, в частности, увеличение поверхности контакта фаз за счет совершенствования устройств подачи воздуха, использования диспергаторов воздушного потока. Оптимизация параметров технологического процесса и подбор оптимального состава сырья также оказывают положительное воздействие. Одним из путей совершенствования процесса получения битумов является применение катализаторов окисления и специально вводимых в систему окислителей.

По литературным и предыдущим экспериментальным данным самыми активными оказались и за рубежом в производство внедрены хлорид железа (III) и фосфорная кислота, которые были выбраны в качестве катализатора. Исследовалось влияние этих веществ на процесс окисления Каражанбасской нефти и мазутов НПЗ РК. При этом была сделана попытка оценить химизм каталитического окисления нефти и мазутов для получения битумов.

Суть процесса окисления заключается в увеличении содержания ароматических и кислородсодержащих соединений в битуме, функциональные группы которых вступают в связь с минеральными материалами в составе асфальтобетонных смесей. Для установления химических превращений в составе нефти и ее мазута во время их окисления проводился ИК-спектроскопический анализ Каражанбасской нефти, мазута Павлодарского нефтехимического завода и продуктов их окисления, результаты которого представлены в таблице 1. Наибольшие изменения интенсивностей полос поглощения наблюдаются в интервале $1500-1700\text{ см}^{-1}$, где поглощают ароматические и кислородсодержащие соединения. Поэтому, об изменениях, происходящих при окислении, судили по волновым числам: 720 см^{-1} - маятниковые колебания метиленовых групп $-\text{CH}_2$ в длинных цепях углеводородов; 1600 см^{-1} - валентные колебания ароматических $\text{C}=\text{C}$ -связей; 1720 см^{-1} - валентные колебания карбонильной группы. По отношениям $K_{\text{C}=\text{O}}=D_{1720}/D_{720}$ и $K_{\text{C}=\text{C}}=D_{1600}/D_{720}$ оценивали степень окисленности и ароматичности сырья и продуктов (здесь D - оптическая плотность при соответствующих волновых числах). Сравнивая значения приведенных оптических плотностей $K_{\text{C}=\text{C}}$ и $K_{\text{C}=\text{O}}$ для сырья и продуктов его окисления и отношений $K_{\text{N}}^{\text{C}=\text{C}}/K_{\text{сырье}}^{\text{C}=\text{C}}$ и $K_{\text{N}}^{\text{C}=\text{O}}/K_{\text{сырье}}^{\text{C}=\text{O}}$, которые показывают во сколько раз увеличивается содержание этих соединений в продуктах окисления по сравнению с исходным сырьем, можно сделать заключение о том, что при переходе от нефти к мазуту количество как ароматических, так и кислородсодержащих соединений изменяется незначительно, тогда как при переходе от

нефти к продуктам окисления степень ароматичности возрастает в 1,4, а степень окисленности - в 2,8 раза.

В таблице также приведены данные по ИК-спектроскопии продуктов окисления нефти и мазута без добавок и в присутствии добавок. Максимальное значение степеней ароматичности и окисленности или содержания ароматических и кислородсодержащих соединений наблюдается в случае с применением хлорида железа. Продукт окисления, полученный в присутствии ортофосфорной кислоты, содержит ароматических и кислородсодержащих соединений меньше, чем битум, полученный окислением без добавок. Это также объясняется образованием фосфорорганических соединений.

Также были сняты ПМР-спектры образцов нефти и продуктов ее окисления без добавки и с добавкой хлорида железа (III). В области 0-4 м.д. резонируют алифатические протоны $H_{ал}$, в области 6,0-9,0 м.д. резонируют протоны ароматических структур $H_{ар}$. Область алифатических протонов была поделена еще на три части: H_{α} (0,5-1,0 м.д.), H_{β} (1,0-2,0 м.д.) и H_{γ} (2,0-4,0). На спектрах ПМР наряду с сигналами от различных типов протонов фиксируется интегральная кривая, по которой можно определить содержание протонов в алифатических и ароматических структурах от общего содержания протонов в анализируемом образце. В таблице 2 приведено процентное содержание протонов по спектрам ПМР сырья и продуктов его окисления.

Таблица 1 - Приведенные оптические плотности и их отношения для нефти, мазута и продуктов их окисления

| Вещество | $K_{C=C}$ | $K_{C=O}$ | $K_{прод.}^{C=C}/K_{сырье}^{C=C}$ | $K_{прод.}^{C=O}/K_{сырье}^{C=O}$ |
|---|-----------|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Нефть | 0,8 | 0,25 | 1,0 | 1,0 |
| Продукт окисления нефти без добавок | 1,1 | 0,7 | 1,4 | 2,8 |
| Продукт окисления нефти с 1 % $FeCl_3$ | 1,6 | 0,9 | 2,0 | 3,6 |
| Продукт окисления нефти с H_3PO_4 | 1,3 | 0,4 | 1,6 | 1,6 |
| Мазут ПНХЗ | 0,9 | 0,3 | 1,1 | 1,2 |
| Продукт окисления мазута без добавок | 1,5 | 0,4 | 1,7 | 1,3 |
| Продукт окисления мазута с 1 % $FeCl_3$ | 1,6 | 0,9 | 1,8 | 3,0 |
| Продукт окисления нефти с H_3PO_4 | 1,3 | 0,4 | 1,4 | 1,3 |

Таблица 2 – Содержание протонов по спектрам ПМР

| Протоны | Химический сдвиг, м.д. | Нефть | Продукт окисления без добавки | Продукт окисления с 0,5% $FeCl_3$ | Продукт окисления с 1% $FeCl_3$ |
|--------------|------------------------|-------|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| $H_{ар}$ | 6,0-9,0 | 2,0 | 7,0 | 8,5 | 10,0 |
| $H_{ал}$ | 0-4,0 | 98,0 | 93,0 | 91,5 | 90,0 |
| H_{α} | 0,5-1,0 | 13,5 | 15,5 | 14,6 | 13,1 |
| H_{β} | 1,0-2,0 | 70,2 | 65,5 | 61,2 | 58,8 |
| H_{γ} | 2,0-4,0 | 14,3 | 22,0 | 15,7 | 18,1 |

Данные спектров ПМР свидетельствуют о том, что в составе продукта окисления нефти без добавки содержание ароматических протонов увеличивается с 2,0 до 7,0 %, а с добавкой 0,5 мас. % хлорида железа (III) – до 8,5 %. Увеличение содержания добавки еще на 0,5 мас. % привело к повышению количества ароматических протонов до 10 %. Содержание алифатических протонов в результате окисления, как ожидалось, уменьшается с 98 до 90 %. Как видно из таблицы, протоны, расположенные в α -положении по отношению к ароматическому кольцу H_{α} являются менее активными, так как в результате окисления наблюдается увеличение их содержания или незначительное уменьшение. Содержание

протонов алифатических метиленов, нафтенов, метильных или метиленовых групп постепенно понижается. Протоны парафинистых метильных групп или расположенные в максимальном расстоянии от ароматического кольца H_γ в результате окисления увеличиваются. Полученные данные еще раз подтверждают интенсификацию процесса окисления нефти в присутствии хлорида железа (III), что привело к увеличению содержания ароматических протонов и уменьшению количества протонов, связанных с атомом углерода в парафинистых структурах.

Также был определен групповой состав продуктов окисления Каражанбасской нефти при 230 °С в течение 5 часов в присутствии хлорида железа (III) и без него, результаты приведены в таблице 3. Из табличных данных видно, что продукты окисления нефти в присутствии хлорида железа (III) содержат более высокое количество масел (на 8 мас. %) и меньшее количество асфальтенов (на 7 мас.%). Содержание смол незначительно отличается от их содержания в продукте окисления без добавки. Эти полученные данные объясняют высокую тепло- и морозостойкость продуктов окисления нефти в присутствии хлорида железа (III), чем продукты, полученные без добавки. Асфальтены придают битумам твердость, повышают их температуру размягчения, а смолы обеспечивают эластичность битумов и повышают их прочность.

Таблица 3 – Групповой состав продуктов окисления Каражанбасской нефти

| Групповой состав | Без добавки | В присутствии FeCl ₃ (1 %) |
|------------------------|-------------|---------------------------------------|
| Масла, мас. %: | | |
| парафино-нафтеновые | 15,1 | 18,1 |
| моноциклоароматические | 14,5 | 16,1 |
| бициклоароматические | 15,6 | 18,3 |
| полициклоароматические | 0,8 | 1,9 |
| сумма | 46,0 | 54,4 |
| Смолы, мас. %: | | |
| бензольные | 9,9 | 10,8 |
| спирто-бензольные | 14,1 | 11,9 |
| сумма | 24,0 | 22,7 |
| Асфальтены | 30,0 | 23,0 |

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ СХВАТЫВАНИЯ БЕТОННОЙ МАССЫ И ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОТЕЧЕСТВЕННОГО 3D ПРИНТЕРА ТИПА "СКАМЕЙКА" ДЛЯ ПОСТРОЙКИ КАРКАСОВ ДОМОВ

²Алиев Е.Т., ^{1,2}Мансуров З.А., ²Родин М., ^{1,2}Сейтжанова М.А., ^{1,2}Елемесова Ж.К.,

^{1,2}Даулбаев Ч.Б., ^{1,2}Дмитриев Т., ²Галин А.Г.

¹Казахский национальный университет им. Аль-Фараби

²РГП на ПХВ «Институт проблем горения»

*E-mail: makpal_90.90@mail.ru

Аннотация

Данная работа посвящена определению времени схватывания бетонной массы, которая будет использована в качестве основного материала для строительства каркасов домов с помощью 3D технологий. В работе описана методика определения времени схватывания, подобраны оптимальные химические составы, позволяющие не только ускорить время схватывания бетонной массы, но и не влияющие на механические свойства. Помимо этого, представлены результаты разработки и изготовления 3D принтера-скемейка.

Введение

Для разработки и отладки режимов технологии для организации производства в будущем будут учтены следующие дополнительные внешние факторы - ожидаемое производство должно быть малым и работать только на предварительный заказ, в силу малости рынка сбыта в РК и фактора сверхбыстрого морального старения в области цифровой и робототехники. Другими словами, план организации среднего производства в будущем не имеет достаточного обоснования [1-6].

Материалы и методы

1. Известно, что при строительстве каркаса дома с помощью 3D принтера становится очень важным время схватывания раствора бетона для возможности наращивания большой высоты дома, слой за слоем без остановки. Поэтому для разработки технологии приготовления быстротвердеющей смеси исследовали характер действия ускорителя затвердевания в зависимости от концентрации и природы добавок для приготовления цементного раствора, а также оценили влияние температуры путем нагрева бетонной смеси. Исходя из экономической целесообразности, эксперименты по влиянию температуры делали выборочно, но при этом эксперименты по добавке химических ускорителей делали многократно для нахождения лучших времен схватывания бетона.

Для приготовления быстротвердеющей цементной смеси, в качестве исходного сырья были использованы цемент, песок и в качестве химической добавки хлорид кальция и нитрат кальция в разных соотношениях. После перемешивания состава добавлялась вода, затем готовый раствор наливали в стандартную железную форму с размером $1 \times 1 \times 1$ см. Железная форма состоит из 6 кубов. В каждый кубик наливали цементную смесь с разными процентными соотношениями (от 1 % до 6 %). После определенного времени железную форму открывали наполовину (форма состоит из двух частей), затем проверяли отверждения цементного раствора. В результате, цементные растворы имеющие в своем составе 3 % и 4 % химического реагента, показали быстрое затвердевание.

Далее, исходя из этого, был проведен ряд экспериментов на приборе Вика, где массовое соотношение цемента, песка и химического реагента составляет $2/1/0,3$, $2/1/0,2$ и $2/1/0,1$. В таблице 1 приведены экспериментальные технические данные для практического применения их при строительстве каркасов домов из бетона с помощью 3D принтинга.

Было показано, что добавка хлорид кальция 3 % и 4 % сокращает время схватывания цементного раствора достаточное для технологических нужд (рисунок 1).



Рисунок 1 - Измерение времени схватывания цементного раствора с помощью прибора Вика

Для оценки влияния нагрева на время схватывания раствора была изготовлена установка с регулируемой температурой рабочего столика (рисунок 2). С помощью водяной ванны изготавливали бетонный раствор нужной температуры без и с добавками химических ускорителей схватывания (хлорид кальция 3 %). Эксперименты показали, что с помощью добавок химических ускорителей бетонный раствор схватывается намного эффективнее, чем простое поднятие температуры бетонного раствора без добавок до 60 градусов. Следовательно, было решено, что проведение дальнейших экспериментов по повышению температуры бетона не имеют смысла.



Рисунок 2 - Дополнительный элемент нагрева

Таким образом было установлено, что оптимальными химическими ускорителями являются добавки хлорида кальция и нитрата кальция.

2. В рамках работы по разработке и изготовлению 3D принтера для постройки каркасов домов были собраны базовые элементы совершенно новой установки 3D принтера средних размеров для бетона размерами 1x1,2x1,5м (рисунок 3).

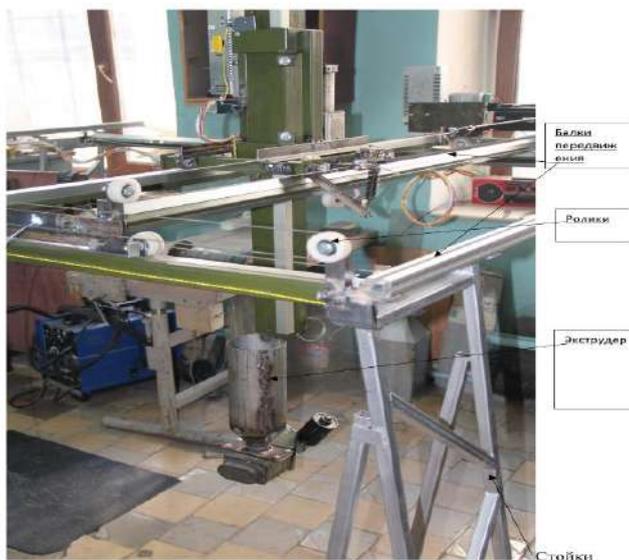


Рисунок 3 Фотография установки 3D принтера «скамейка» для изготовления из бетона изделий средних размеров

В данной «промежуточной» установке будут предварительно испытаны и проверены все технические решения, перед началом созданием сложной и массивной установки 3D принтера для постройки каркаса дома из бетона.

В настоящее время, на 3D принтер-скамейке работает вся механическая часть и на завершающем этапе находится электронная часть. Другими словами, при загрузке в компьютер управления чертежей дома, данная установка – 3D принтер-скамейка повторяет контур цифровой модели и делает все необходимые перемещения. Завершаются работы по оптимизации подачи бетонной смеси из экструдера настоящей установки, после этого станет возможным создание таких бетонных изделий, как уменьшенный каркас модели домов, скамейки для парков, клумбы для цветов, которые будут установлены на проезжей части городских улиц. Для удобства монтажа и пусконаладочных работ установка была перевезена на производственную площадку института – ул. Полежаева 20, где будут проведены все испытания.

Вывод

В результате проведенной работы был получен состав добавки, ускоряющий схватывание бетонной смеси. Время схватывания определялось пенетрометром в соответствии с ГОСТом РК. Использование хлорида кальция позволило уменьшить время схватывания до 10 минут что вполне достаточно для использования такого состава для постройки сооружений, используя 3D технологии. Собрана экспериментальная установка для постройки каркасов домов и некоторых бетонных изделий. Дальнейшие эксперименты и отработка рабочих режимов 3D принтер-скамейки продолжаются.

Литература

1 Barnatt C. 3D Printing: The Next Industrial Revolution. –USA: Create Space Independent Publishing Platform, 2013. – P. 8-20.

2 Yanagimoto J., Ikeuchi K. Sheet forming process of carbon fiber reinforced plastics for lightweight part / CIRP Annals – Manufacturing Technology. -2012. -Vol. 61(1) - P. 247-250.

3 Александрова В. В., Зайцева А. А., “3D моделирование и 3D прототипирование сложных пространственных форм в рамках технологии когнитивного программирования” // Тр. Спиритан. - 2013. - Вып. 27.-С.81-92.

4 Nader Maleki Moghaddam, Hossein Afarideh, Gilberto Espinosa-Paredes, Development of a 3D Multigroup program to simulate anomalous diffusion phenomena in the nuclear reactors. - 2015. - P. 378-389.

5 Алиев Е.Т., Бодыков Д.У., Дабынов Б.М., Мусабеков У.С., Актаев Д.О., Мансуров З.А. О перспективах и результатах применения 3D принтера и электроспиннинга // VIII Международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов Наноинженерия». – Алматы. 2014, - С. 51-54.

6 Афанасьев К. 3D-принтеры, электронный источник: <http://www.3dnews.ru/peripheral/3d--print/index3.htm./2011/20/11>.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РАБОТАСПОСОБНОСТИ (RT) И СОСТАВА ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ ГАЗОГЕНЕРАТОРНЫХ СОСТАВОВ

¹Д.А.Байсейтов, ¹М.И.Тулепов, ²А.Б.Дальтон

1. Казахский Национальный Университет имени аль-фараби, Алматы, Казахстан
2. University of Surrey, Department of Physics, Guildford, Surrey GU27XH, United Kingdom

Аннотация

Представлены результаты термодинамических расчетов работоспособности и состава продуктов горения газогенераторных составов. На основании расчетов определены работоспособность продуктов сгорания (RT) и состав продуктов горения.

Введение

Газогенераторные составы используются при проведении буровзрывных работ различного назначения в промышленности, в частности для отбойки блочного камня и разрушения различных объектов (валунов, фундаментов, негабаритов и т.д.) в щадящем режиме [1]. Значение работоспособности продуктов сгорания (RT) играет важную роль при выборе компонентов газогенераторного состава. В работе [2] авторы провели термодинамический расчет, согласно расчетам, работоспособность состава NaClO_3 +полиэтилен составляет 1021 кДЖ/кг против 730 кДЖ/кг - для тротила.

В настоящее время существует очень много неорганических и органических соединений, которые используются в качестве окислителя и горючего для создания пиротехнических составов [3,4]. На основании свойств этих компонентов бывает трудно определить – подходит ли какое-то конкретное вещество для использования в качестве окислителя, горючего, связующего и т.д. для создания нового пиротехнического состава. Да и на практике проверить сочетания выбранных компонентов, сжигая их в различных соотношениях, представляется процесс очень трудоемким. Поэтому необходимо проведение термодинамического расчета с использованием программного компонента.

Материалы и методы

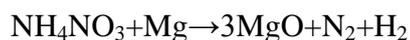
Термодинамический расчет проведен для базовой смеси «окислитель+горючее» для различных значений соотношения компонентов.

Анализируя литературные данные, в качестве окислителя был выбран нитрат аммония (NH_4NO_3). Удачное решение обозначенной проблемы заключается в том, что аммиачная селитра способна выделить достаточное количество газообразных продуктов объемом 980 л/кг и представляет интерес в качестве окислителя газогенераторного состава вследствие низкой стоимости. В качестве горючего был выбран магний, считается одним из высококалорийных пиротехнических горючих, при сгорании дают наиболее высокую температуру, что свою очередь представляет интерес получить высокие значения RT по сравнению аналогами.

Термодинамические расчеты рассчитаны при давлении 0,1 МПа по программе Terra, усовершенствованной и предназначенной для работы на ЭВМ.

Результаты и обсуждения

Реакция горения двойной смеси нитрат аммония-магний имеет вид:



Содержание компонентов состава рассчитывается по формуле:

$$\%G_{op} = \frac{M_{гор}}{M_{ок} + M_{гор}} \cdot 100\%$$

$$\%O_{к} = \frac{M_{ок}}{M_{ок} + M_{гор}} \cdot 100\%$$

где $\%G_{op}$, $\%O_{к}$ – процентное содержание горючего и окислителя соответственно, $M_{гор}$, $M_{ок}$ – молярные массы горючего и окислителя соответственно.

Молекулярные массы нитрата аммония и магния равны 80 г/моль и 24 г/моль соответственно.

$$\text{NH}_4\text{NO}_3 = \frac{3 \cdot 80 \text{ г / моль}}{3 \cdot 80 + 3 \cdot 24} = 0,77 \cdot 100\% = 77\%$$

$$\text{Mg} = \frac{3 \cdot 24}{3 \cdot 80 + 3 \cdot 24} = 0,23 \cdot 100\% = 23\%$$

Таким образом, стехиометрической смесью нитрата аммония и магния является смесь с содержанием 77 % масс. и 23 % масс. соответственно.

Для вхождения в программу ТЕРРА задается исходный состав сырья в мольных долях, давление $P=0.1$ МПа и энтальпия образования $I_{исх}$.

Результаты расчета работоспособности продуктов сгорания двойной смеси $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Mg}$ приведены на рисунке 1.

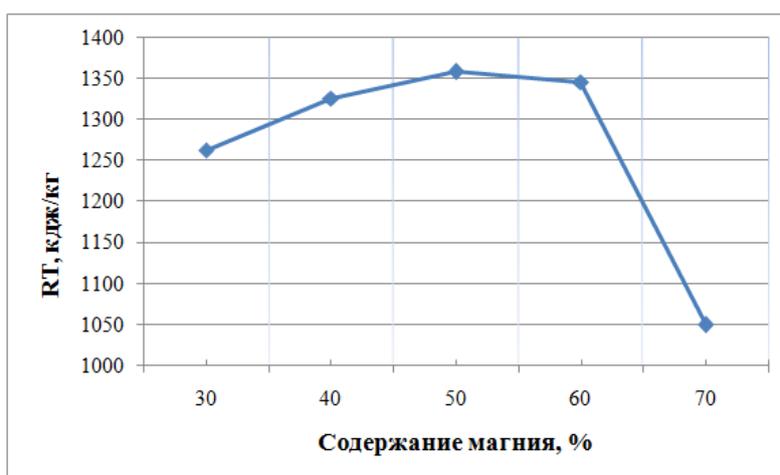


Рис 1. Зависимость работоспособности продуктов сгорания от содержания магния в двойной смеси нитрат аммония-магниевый

Из графика видно, при содержании магний 50 %, двойная смесь имеет самую высокую значение RT , 1358 кДж/кг.

Результаты расчета состава газообразных продуктов горения двойной смеси нитрат аммония-магний сведены в таблицу.

Таблица. Расчетный состав газообразных продуктов горения двойной смеси нитрат аммония-магний

| Содержание магния, % | Продукты горения, % | | | | |
|----------------------|---------------------|-----------|---------|-------------|----------|
| | Азот | Пары воды | водород | Оксид азота | кислород |
| 30 | 49,58 | 43,44 | 1,44 | 1,44 | 4,1 |
| 40 | 55,94 | 38,52 | 2,69 | 1,18 | 1,67 |
| 50 | 63,75 | 31,12 | 4,39 | 0,37 | 0,37 |
| 60 | 76,90 | 18,70 | 4,4 | - | - |
| 70 | 87,5 | - | 12,5 | - | - |

Из таблицы видно, что основу продуктов горения двойной смеси нитрат аммония-магний составляют азот и пары воды. Также в заметных количествах образуются водород, оксид азота и кислород, причем доля последних 2 уменьшается с увеличением содержания магния.

На основании проведенных термодинамических расчетов, в качестве основы газогенераторного состава выбрана двойная смесь нитрат аммония/магний=50/50, так как именно эта смесь обладает самым высоким значением RT.

Заключение

Проведен термодинамический расчет для обоснования выбора компонентов газогенераторного состава. По результатам расчета, в качестве основы газогенераторного состава двойная смесь нитрат аммония/магний=50/50.

Литература

1. Патент RU № 2274630. Состав для буровзрывных работ.
2. Патент RU №2153069. Способ разрушения природных и искусственных объектов
3. А.А.Шидловский. Основы пиротехники. – М: Машиностроение, 1964 г. М. – 339 с.
4. Н.А.Силин, В.А.Ващенко, Н.И.Зарипов, Л.Я.Кашпоров, Е.С.Шахиджанов, Л.Е.Шейнман. Окислители гетерогенных конденсированных систем. – М: Машиностроение 1978 г. – 456 с.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ И ЗАЖИГАНИЯ ПИРОТЕХНИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ

¹Байсейтов Д.А., ^{3,5}Зарко В.Е., ³Суродин Г.С., ¹Тулепов М.И.,
³Кискин А.Б.

1. Казахский Национальный Университет им. ал-Фараби, г. Алматы, пр. ал-Фараби, 71
2. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, ул. Фрунзе, 132.
3. Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3
4. Научно-исследовательский Томский государственный университет, г. Томск.
5. Институт вычислительных технологий СО РАН, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 6

Аннотация

В данной работе изучено влияние технического углерода на процессы горения и зажигания смеси нитрат аммония, сера и технический углерод. Измерены скорости горения и времена задержки зажигания смесей, содержащих технический углерод.

Введение

В настоящее время представляют интерес пиротехнические составы на основе нитрата аммония. Это обусловлено, прежде всего, низкой стоимостью нитрата аммония, низкой чувствительностью к механическим и детонационным воздействиям и существенно более низким содержанием вредных соединений в продуктах горения по сравнению с аналогами [1,2].

В данной работе исследуются пиротехнические составы на основе нитрата аммония. Изучается влияние добавки технического углерода на характеристики горения и зажигания данной смеси. Цель исследования – получение информации о скорости горения, времени задержки зажигания.

Экспериментальная часть

Оптимальное соотношение между окислителем (NH_4NO_3), горючим (С) и связующем (S) определяли на основании сравнительных расчетов равновесных термодинамических характеристик данного состава по программе ТЕРРА [3]. Как было в ранее проводимых исследованиях в качестве основы тройной смеси была выбрана двойная смесь нитрат аммония/сера=90/10. Для приготовления исходных смесей состава $\text{NH}_4\text{NO}_3+\text{S}+\text{C}$ использовались порошок нитрата аммония марки Б с размером частиц $100\div 160$ мкм, а также порошок серы желтого цвета с размером частиц около 3 мкм и порошок технического углерода (ТУ) черного цвета, размер частиц около 63 мкм. Скорость горения составов измеряли методом перегорающих проволок. Для определения времени задержки зажигания составов были приготовлены прессованные образцы с диаметром 5 мм и высотой 1.5 мм. Цилиндрические образцы изготавливались прессованием с помощью гидравлического пресса марки ПГПр. Образцы прессовались при давлении до 1340 кгс/см^2 . Опыты по зажиганию проводились на атмосферном давлении при действии CO_2 -лазера.

Результаты и обсуждения

Из порошкообразных компонентов готовили образцы для сжигания на воздухе. Компоненты взвешивали на электронных весах «Сартогосм» МВ 210-А и перемешивали вручную в фарфоровой ступке. Первоначально были проведены эксперименты на воспламеняемость образцов на воздухе. Готовые смеси для сжигания помещали в бумажные гильзы с диаметром 13 мм и высотой 10 мм. Масса образца около 0,4 г, насыпная плотность образцов в интервале 0.7-0.9 г/см³. Горение инициировалось пламенем газовой горелки с верхнего открытого торца бумажной гильзы, на которую помещали пиротехническую намазку, состоящую из перхлората аммония и полимерного связующего МПВТ-АСТ. Процесс горения регистрировался видеокамерой с частотой 25 кадр/сек. Для обработки видеозаписи использовали программу VirtualDub, способную проигрывать видеофайл в покадровом режиме, одновременно показывая информацию о времени текущего кадра. Результаты эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1. Скорость горения составов

| № | Соотношение компонентов, % | Скорость горения, мм/сек |
|---|--|--------------------------|
| 1 | NH ₄ NO ₃ -90%; S-10 %, ТУ-0 % | 0.63±0.01 |
| 2 | NH ₄ NO ₃ -81%; S-9 %; ТУ-10 % | 0.83±0.29 |
| 3 | NH ₄ NO ₃ -72%; S-8 %; ТУ-12 % | 0.75±0.03 |
| 4 | NH ₄ NO ₃ -63%; S-7 %; ТУ-14 % | 0.69±0.05 |
| 5 | NH ₄ NO ₃ -54%; S-6 %; ТУ-16 % | 0.59±0.02 |
| 6 | NH ₄ NO ₃ -45%; S-5 %; ТУ-18 % | 0.54±0.04 |
| 7 | NH ₄ NO ₃ -45%; S-5 %; ТУ-20 % | 0.45±0.03 |

Как видно из таблицы 1, с увеличением содержания ТУ, скорость горения уменьшается.

Для экспериментов по зажиганию из смеси порошкообразных компонентов изготавливались прессованные цилиндры $d = 5$ мм, $h = 1.5 \div 1.7$ мм. Плотность прессованных образцов была в интервале 1.6-1.9 г/см³. Для зажигания были отобраны составы №2,3,4,5,6,7. Наблюдение с помощью киносъемки показало, что зажигание начинается в центральной области образца. Зажигание всех образцов проводилось при фиксированном значении потока излучения СО₂-лазера. Результаты экспериментов по зажиганию приведены в таблице 2.

Как следует из таблицы 2, увеличение содержания ТУ приводит к увеличению времени задержки зажигания. Как видно из таблицы 2, при заданном значении плотности теплового лучистого потока время задержки зажигания состава №7 (при С=20 %) укорачивается в 2 раза по сравнению с образцом №2. При этой же величине потока 90 Вт/см² для образцов №5 и 6 время задержки зажигания почти в 2,5 раза уменьшено по сравнению с образцом №1.

По результатам работы установлено, что введение технического углерода в состав больше 10 % нецелесообразно, так как повышенное количество технического углерода снижает скорость горения, время задержки зажигания. Вероятно, это связано с тем, что увеличение количества технического углерода приводит к неполноте сгорания газов, снижается тепловое излучение за счет выделения углеродных частиц, которые и поглощают тепловыделение. На основании проведенных работ, можно сделать вывод о том,

что наибольшая скорость горения, время задержки зажигания и температура горения наблюдается в составах с содержанием технического углерода 10 %.

Таблица 2. Характеристики зажигания образцов

| № состава | Время задержки зажигания, t_{ign} , сек | Плотность теплового потока, q , Вт/см ² |
|-----------|--|---|
| 2 | 0.87±0.03 | 90 |
| 3 | 0.99±0.07 | 90 |
| 4 | 1.13±0.04 | 90 |
| 5 | 1.33±0.25 | 90 |
| 6 | 1.68±0.33 | 90 |
| 7 | 1.73±0.23 | 90 |

Заключение

1. Исследованы характеристики зажигания и горения в зависимости от состава исходной смеси.

2. Установлено влияние количества технического углерода на характеристики горения и зажигания смесей нитрата аммония, серы и технического углерода. Уменьшение количества технического углерода до 10 % обеспечивает существенное сокращение задержки зажигания, скорости горения и способствует равномерному горению состава.

Список литературы

1. Simones P., Pedroso L., Portugal A. New propellant Component. Part II. Study of a PSAN/DNAM/HTPB Based formulation // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2001. №26. P. 278-283.

2. Архипов В.А., Попок В.Н., Савельева Л.А. Горение энергетических систем конденсированных систем на основе нитрата аммония // III Всероссийская конференция «Энергетические конденсированные системы»: Материалы конференции. М.: Торус-Пресс, 2006. С.130-131.

3. Трусов Б.Г. Програмная система моделирования фазовых и химических равновесий при высокой температуре // Инженерный журнал: наука и инновации. 2012. №1(1). С.21.

ПИРОТЕХНИЧЕСКИЙ ЗАМЕДЛИТЕЛЬНЫЙ СОСТАВ

Ш.Е. Габдрашова

Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби
esenjolovna_sh@mail.ru

Разработка новых энергонасыщенных материалов и повышения их эффективности является важным направлением в совершенствовании техники и технологии. Был разработан замедлительный пиротехнический состав для увеличения дебита нефти из нефтяных скважин.

Введение

В настоящее время методы, основанные на процессе горения широко используются для обработки призабойной зоны скважины. Для расплавления асфальтено-смолисто-парафиновых отложений используются медленно горящие составы, которые обеспечивают повышенную температуру в интервале обрабатывания в течение определенного времени. Поэтому большой интерес представляет использовать пиротехнические замедлительные составы для очистки нефтяных скважин. Выделяемые при сгорании замедлительного состава высоконагретые газы, находясь под избыточным давлением, раскрывают трещины, проникают в поры и расплавляют находящиеся в них загрязнения в виде асфальтено-парафиновых отложений.

Воздействие энергетических пиротехнических составов на призабойную зону пласта позволяет повысить дебит скважины в 3 -15 раз на срок до 2 лет за счёт очищения, увеличения размеров и количества пор в призабойной зоне нефтенасыщенного пласта. Практически единственными и уникальными источниками энергии и химических реагентов для реализации экспресс-технологий обработки скважин являются энергонасыщенные материалы, представляющие газогенерирующие при сгорании композиционные материалы и формируемые в твердом виде в контейнерах – термоисточники [1].

Также пиротехнические замедлительные составы предназначены для обеспечения временных задержек в пиротехнических средствах различного назначения, в промышленных средствах инициирования, электродетонаторах замедленного действия, взрывных цепях и системах пироматериалов ракетно-космической техники, боеприпасах [2-6].

Экспериментальная часть

Для приготовления реакционных смесей использовались в качестве окислителя хромат бария и порошкообразная аммиачная селитра, а в качестве горючего эпоксидная смола. При исследованиях в качестве основы замедлительного состава была взята хромат бария в различных пропорциях.

Для определения скорости горения образцы запрессовывались в картонные гильзы внутренним диаметром 2,6 см и высотой 10 см с помощью гидравлического пресс-инструмента в несколько запрессовок для достижения равномерной плотности заряда. После прессования образцы сушились на воздухе при температуре 25⁰С в течение 12 часов.

Исследование процесса горения образцов проводили на воздухе. Температуру горения определяли с помощью пирометра. Время горения определялось секундомером.

Результаты и обсуждение

Особенностью термоисточников из композиционных материалов на основе аммиачной селитры и эпоксидного компаунда является их взрывобезопасность и способность создавать в забое в одной технологической операции одновременно высокие или повышенные давления, температуры и газообразные продукты, в том числе, состоящих преимущественно из активных высокотемпературных химических реагентов. Над композиционным материалом в термоисточнике располагается слой замедлительного состава. В результате послойного сгорания состава термоисточника образующиеся высокотемпературные газообразные продукты создают в области интервала обработки повышенное давление и проникают в поры и трещины призабойной зоны, расплавля находящиеся в ней загрязнения в виде парафиновых асфальтовых и смолистых отложений. После сгорания основного состава термоисточника горение передается замедлительному составу, за счет чего осуществляется технологическая выдержка, за время которой (15-20 мин.) происходит более полное расплавление кольматирующих отложений и реагирование кислоты с породой пласта [1].

Последовательность разработки рецептов замедлительных составов заключалась в следующем: определялось такое соотношение между окислителем и горючим, при котором достигалась малая скорость горения. Были приготовлены составы на основе аммиачной селитры, эпоксидной смолы, хромата бария в различных соотношениях. В таблице 1 приведено соотношение компонентов пиротехнического состава.

Таблица 1 Соотношение компонентов состава

| Компонент | масс., % | | | | | |
|-------------------|----------|----|-----|----|----|----|
| | I | II | III | IV | V | VI |
| Аммиачная селитра | 35 | 35 | 30 | 25 | 25 | 20 |
| Эпоксидная смола | 55 | 50 | 50 | 50 | 45 | 45 |
| Хромат бария | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 |

Время горения состава составила 845 секунд, температура горения 2080⁰С. Фотография процесса горения состава приведена на рисунке 1.



Рис. 1 – Горение состава

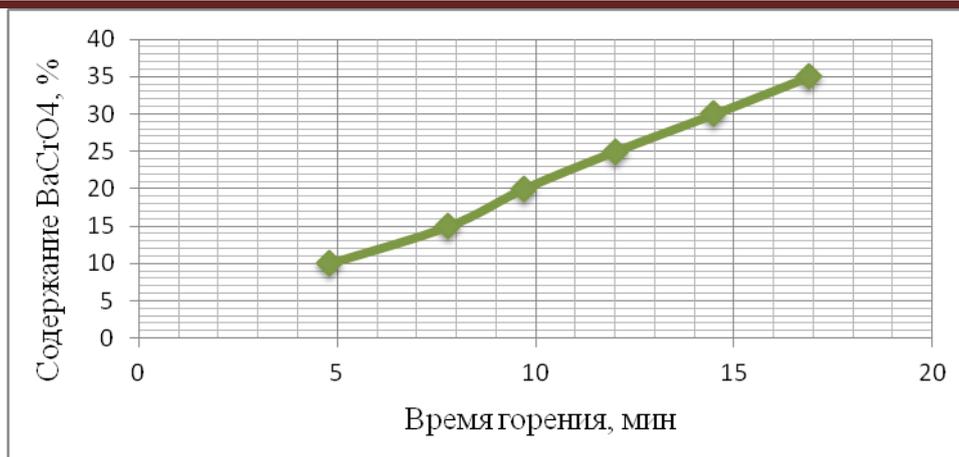


Рис. 2 – Зависимость времени горения от содержания хромата бария в составе

Как видно из рисунка 2, время горения зависит от содержания хромата бария, уменьшение скорости горения наблюдается с увеличением содержания замедлителя в виде хромата бария в составе.

Экспериментальные исследования подтвердили выбор в качестве горючего и одновременно связующего эпоксидную смолу являющегося реактопластом. В результате взаимодействия эпоксидной смолы с аммиачной селитрой и хроматом бария происходит образование нагретых газообразных продуктов при повышенном давлении в интервале обработки и вынос загрязнений из призабойной зоны пласта.

Полученные данные показали, что оптимальный составом для обеспечения временных задержек и необходимой скорости горения является состав, содержащий 45% эпоксидной смолы, 30% хромата бария и 25 % аммиачной селитры.

В результате проведенных исследований нами выбран состав хромат бария/аммиачная селитра/эпоксидная смола = 30/25/45, время горения которого составило 845 секунд на высоту 10 см. Газогенератор оснащенный этим замедлительным составом наиболее подходит для применения обработки призабойной зоны нефтяных скважин.

Состав обладает низкой чувствительностью к трению и удару, безопасен в производстве и на всех стадиях обращения, обладает высокой физико-химической стабильностью, не требует специальных хранилищ и специальных машин для перевозки. Может готовиться на месте введения работ.

Литература

1. Чипига С. В., Садыков И.Ф. Разработка экспресс-технологий и технических средств для их осуществления с целью интенсификации добычи нефти, полезных ископаемых с использованием процессов горения и взрыва / Казанский национальный исследовательский технологический университет. Казань, 2011.
2. Шидловский А.А. Основы пиротехники: учеб. пособие. М.: Машиностроение, 1973. 321 с.
3. Полард Ф.Б., Арнольд Дж. Б. Вспомогательные системы ракетно-космической техники. М.: Мир, 1970. 400 с.
4. Жуков Б.П. Энергетические конденсированные системы: Краткий энциклопедический словарь. М.: Янус-К, 2000. 596 с.
5. Бабкин А.В., Велданов В.А., Грязнов Е.Ф. Средства поражения и боеприпасы: учеб. для вузов. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. 984 с.
6. Hardt A.P. Pyrotechnics. Post Falls. Jdacho. USA: Pyrotechnica Publications, 2001. 430 p.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФЛЮСУЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

Головченко О.Ю., Байракова О.С., Головченко Н.Ю., Акназаров С.Х.

КазНУ им. аль-Фараби, Институт проблем гоерния

При проведении алюминотермических процессов необходимо учитывать некоторые свойства образующихся продуктов плавки.

Состав и свойства шлаков в соответствии с требуемыми его физическими и химическими свойствами регулируют с помощью флюсов.

В отличие от компонентов шлака, образующихся в процессе плавки, флюсы специально подбираются, и вводятся в расплава. Флюсы могут быть: кислые (кремнезем), основные (оксиды кальция, магния, марганца и др.), нейтральные (глинозем), хлориды и фториды щелочных и щелочноземельных металлов.

Получение шлака с определенными физико-химическими свойствами особенно важно при получении металлов с плотностью ниже плотности алюминотермического шлака. К таким металлам относятся бор, бериллий, титан, кремний, так как формирование слитка металла здесь происходит не за счет силы тяжести капель проходящих через шлаковый расплав, а в результате консолидации мелких капель за счет поверхностного натяжения металлов [1]. Параллельно происходит коалесценция капель шлака, процесс их укрупнения зависит от температуры и вязкости шлакового расплава, который является функцией состава и температуры. Для придания шлаковому расплаву определенные физико-химические характеристики, обеспечивающие максимальное разделение шлаковой и металлической фаз в шихту вводят флюсующие добавки. К вводимым добавкам (флюсам) предъявляются следующие требования - флюсы не должны участвовать в основной реакции и не должны взаимодействовать с металлом-восстановителем.

В качестве флюсов применяются соли хлоридов, фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, соли сульфатов, оксиды кальция, марганца, кремния, магния и др. Соли фторидов и хлоридов при добавлении в алюминотермическую шихту значительно снижают температуру возгорания шихтовых материалов и интенсифицируют протекание металлотермических процессов [2]. Добавка CaF_2 значительно ускоряет миграцию восстановителя из гранулы алюминия при температуре 1100-1300°C и улучшают смачиваемость расплавленным алюминием оксидам, ускоряя тем самым процесс низкотемпературного восстановления оксидов [3]. На рисунке 1 показано влияние различных солей на скорость горения шихты из оксида хрома.

В работе для получения шлака с необходимыми физико-химическими свойствами, обеспечивающими требуемую вязкость шлака, скорость процесса, полное разделение продуктов плавки на фазы, были проведены эксперименты с использованием в качестве флюсов плавикового шпата, извести и хлорида натрия. Для выбора оптимального количества флюса вес добавки изменялся от 6 до 24% плавикового шпата от количества алюминия, от 10 до 50% CaO от количества оксида и 5-30% от количества SiO_2 .

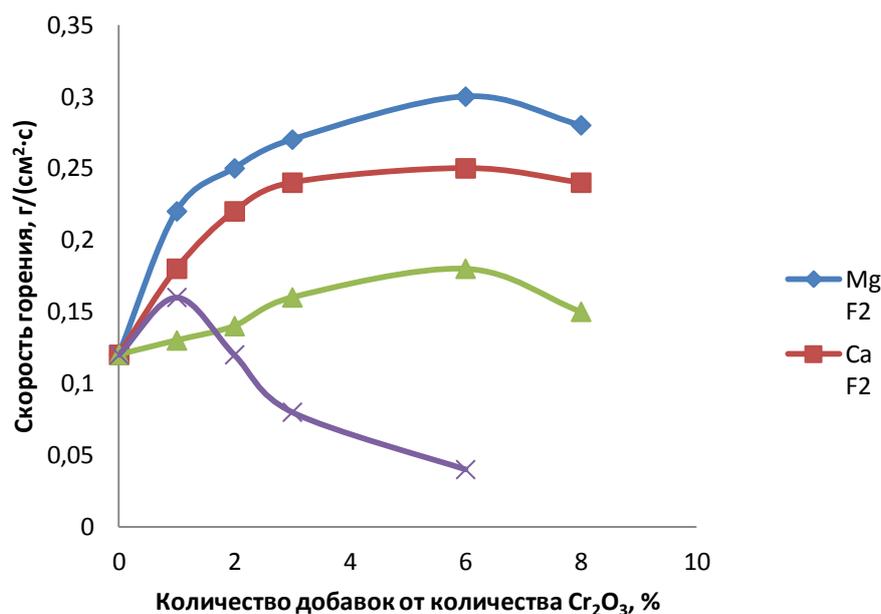


Рисунок 1 - Влияние различных солей на скорость горения оксида хрома

Основная часть шихты без флюса состава, г.:

| | |
|-----------------|-------|
| кварцевый песок | 150 |
| селитра | 70 |
| алюминий | 125,4 |

В шихту состоящую из кварцевого песка, подогревающей добавки и алюминия добавляется флюс. Все компоненты шихты тщательно перемешивались и помещались в чугунный тигель, уплотнялись, инициировался процесс запалом. После остывания продукты реакции разделялись на металл и шлак. Полученный кремний взвешивался. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

На рисунке 2 представлены фотографии продуктов реакции без применения флюса и с флюсом.



1 - без флюса; 2 - с CaF₂; 3 - шлак

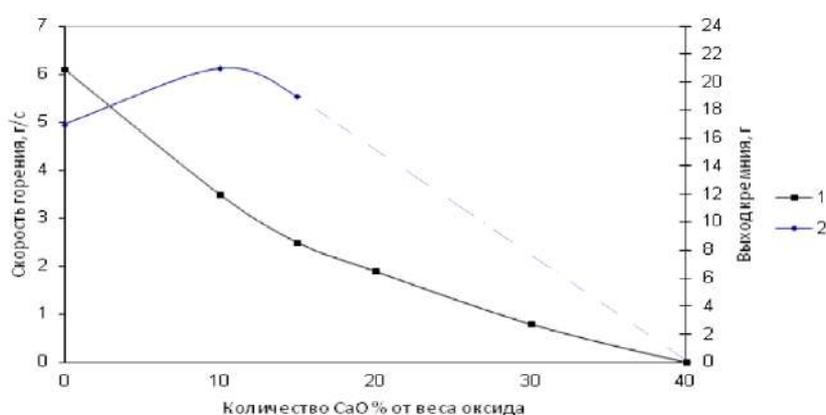
Рисунок 2 - Фото продуктов реакции

Эксперименты с использованием в качестве флюса NaCl не дали результатов. Образец после прогрева всей шихты и тигля до 250°C загорался и прогорел до половины тигля. Расплав не образовался. Прогревшая часть рыхлая, золообразная.

На рисунках 3 приведена зависимость выхода сплава и скорости процесса при применении различных флюсов.

Таблица 1 - Влияние количества оксида кальция на скорость процесса и выход кремния

| Кол-во CaO, % | Скорость горения шихты, г/с | Расчет. выход кремния, г | Вес полученного кремния, г | Примечание |
|---------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---|
| - | 6,1 | 48,02 | 22 | Корольки кремния в шлаке, плохо отделяются |
| 10 | 4,3 | 48,02 | 25,3 | Скорость низкая, слиток неоднородный, много корольков в шлаке |
| 15 | 2,4 | 48,02 | 18,4 | Горение инициировалось плохо, шлак спекшийся |
| 20 | 0,8 | 48,02 | - | Загорелся с трудом после прогрева верхнего слоя. Горение спиновое. Нет расплава |
| 30 | - | 48,02 | - | После инициирования - горение с затуханием. Расплава нет |
| 40 | - | 48,02 | - | Не загорелся даже после прогрева верхней части шихты |



1 – скорость проплавления шихты; 2 – выход металла
Рисунок 3 - Зависимость скорости и выхода кремния от количества CaO

Результаты экспериментов показали, что для данной системы SiO₂-Al при внепечном СВС-режиме наиболее подходит в качестве флюса фторид кальция. Его использование позволяет получить расплав, который обеспечивает хорошее фазоразделение расплава и скорость процесса.

При использовании CaO максимальная скорость процесса была у шихты без флюса. Увеличение количества CaO снижало скорость горения и при концентрации CaO 20% горение проходит в спиновом режиме без образования расплава реагирующей смеси. При 15% CaO выход металла составлял 37% от расчетного и состоял из единичных корольков. Шлак представлял собой спек. Причина такого эффекта заключается в высокой температуре плавления оксида кальция 2600°C, что значительно выше температуры горения шихты в реакционной зоне. Измеренная температура исследуемого процесса 2250-3000°C, шлакообразование, вероятно, идет за счет растворения CaO в жидком глиноземистом шлаке. При плавлении в ходе экзотермических реакций окись кальция уменьшает температуру расплава и, как следствие, скорость процесса, что должно способствовать улучшению формирования слитка. При использовании CaO в процессе получения кремния алюминотермическим способом снижение температуры процесса привело к увеличению выхода сплава только при добавлении 10% CaO, образовавшийся корольки кремния неоднородный и составил всего 52,6% от расчетного. Снижение скорости проплавления шихты при добавлении CaO установлено авторами [4] при разработке технологии производства титана и феррованадия.

Иное влияние на скорость проплавления шихты оказывают добавки фторидов, как говорилось выше их добавка значительно снижает температуру начала реакции и ускоряет процесс восстановления. Способность фторидов, в частности, плавикового шпата используемого в экспериментах, приводит к уменьшению температуры ликвидуса оксида алюминия и растворению оксидной пленки с восстановителя, а также облегчает растворение образующегося в результате реакции глинозема. Растворение образующегося оксида алюминия в присутствии плавикового шпата снижает температура начала взаимодействия жидких расплавов и облегчается диффузией реагентов к границе их раздела, чем, видимо, объясняется увеличение скорости проплавления шихты и выход металла [3].

Для увеличения выхода сплава при алюминотермическом получении кремния, важно, чтобы температура процесса при использовании флюсующих добавок не снижалась, так как в противном случае увеличится плотность образующегося шлака, что может привести к снижению выхода кремния, так как плотность близка к плотности шлака.

Снижение плотности глиноземистого шлака одна из главных задач при получении металлов с низкой удельной плотностью.

Для снижения плотности шлака необходимым условием является высокая температура расплава и перегрев шлака на 100-200°C. При этих условиях плотность шлака уменьшается 0,05-0,07г/см² на каждые 100 град. [1,5]. При температуре проводимого процесса 2250-2800°C плотность шлака будет составлять ~2,6г/см². Плотность твердого кремния ~2,5г/см² [6].

При высоких температурах расплавы металлов имеют более высокую плотность, чем в твердом состоянии, что объясняется перестройкой структуры в направлении увеличения координационного числа. Плотность металлов при высоких температурах расплава увеличивается и составляет 6г/см² [7].

Существенное влияние на скорость процесса формирования слитка кремния оказывает вязкость шлакового расплава. Это влияние проявляется, прежде всего, в том, что скорость осаждения металла обратно пропорциональна величине вязкости, вследствие увеличения ее, например, с 0,2 до 0,6Па·с, увеличивается время осаждения металла в три раза [1,5].

Высокая температура процесса способствует снижению вязкости шлака от 0,6Па·с до 0,05Па·с при температуре плавления глинозема 2030°C [6].

По данным П.П.Федотьева и В.П.Ильинского при добавлении солей фторидов (криолита) температура плавления глинозема снижается до 1000°C, при добавлении CaF₂ до 1100°C. Добавление плавикового шпата значительно снижает вязкость шлака.

Низкая вязкость образующегося глинозема за счет добавления плавикового шпата и высокой температуры процесса, снижение плотности шлака и высокая плотность расплава жидкого кремния облегчают коалесценцию образующихся капель расплавленного кремния в слиток, способствуют хорошему фазоразделению и увеличению выхода технического кремния.

По результатам экспериментов в качестве флюсующей добавки выбран фторид кальция, обеспечивающей необходимые технологические свойства шлака, что способствует хорошему фазоразделению и высокому выходу технического кремния.

Количество добавляемого флюса по данным экспериментов 18-19% от количества алюминия в шихте.

Литература

1. Попель С.И. поверхностные явления в расплавах. - М.:Металлургия, 1994 - 440 с.
2. Алюминотермия. Под ред. Лякишева Н.П. – М., 1978. – 424 с.
3. Подергин В.А. Металлотермические системы. – М.: Металлургия, 1972. – 189 с.

4. Гасик М.И., Лякишев Р.П., Емелин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Металлургия, 1988. – 784 с.
5. Левин Е.С., Аюшина Г.Д., Щипачева Л.В. и др. Поверхностные явления в расплавах. – Киев: Наукова думка, 1968. – С.191-201.
6. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.
7. Хлынов В.В., Есин О.А. "Из вузов Черная металлургия, 1964. - №5. - С.22-25

ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТАЛЬДЕГИДА КОНВЕРСИЕЙ БИОЭТАНОЛА НА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

^{1,2}Досумов К., ²Ергазиева Г.Е., ¹Тайрабекова С.Ж.

¹Центр физико-химических методов исследования и анализа,
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

²Институт проблем горения, Алматы

ergazieva_g@mail.ru

Изучено влияние природы модифицирующих добавок (ZnO и Cr₂O₃) и метода приготовления катализатора на активность и селективность медьсодержащих композитов в конверсии этанола до ацетальдегида. Наибольшая селективность процесса по ацетальдегиду (50 %) наблюдается на наноразном CuO+Cr₂O₃*/Al₂O₃ катализаторе, приготовленного методом горения.

Одним из приоритетных направлений развития химической промышленности является разработка альтернативных технологий, базирующихся на сырье не нефтяного происхождения. В связи с этим процессы, в которых в качестве сырья используется этанол, полученный из биомассы путем ферментативного катализа, привлекают большее внимание исследователей. Одним из продуктов переработки этанола является ацетальдегид, важное промежуточное соединение органического синтеза. Промышленные методы синтеза ацетальдегида путем гидрирования ацетилена или окисления этилена несовершенны, тогда как способ получения ацетальдегида дегидрированием этанола имеет ряд преимуществ: отсутствие ядовитых отходов, достаточно мягкие условия проведения реакции и получение наряду с ацетальдегидом водорода, который можно использовать в других процессах [1]. Процесс получения ацетальдегида каталитическим дегидрированием и окислительным дегидрированием этилового спирта не только не теряет своего практического значения, но и приобретает все больший интерес в связи с быстрыми темпами развития технологии получения этилового спирта из биомассы. Однако для создания конкурентоспособной технологии необходима разработка эффективного катализатора, разработка которых широко ведётся в последние годы [2].

В данной работе в качестве катализаторов конверсии этанола до ацетальдегида были исследованы медьсодержащие оксидные композиты модифицированные оксидами цинка или хрома. Тестирование активности разработанных катализаторов проводили в проточном режиме, в интервале температур 150 – 350°С и объемной скорости 1- 60 ч⁻¹ [3].

Катализаторы готовили методом пропитки носителя азотнокислыми солями меди, хрома или цинка (CuO/Al₂O₃, CuO+ZnO/Al₂O₃, CuO+Cr₂O₃/Al₂O₃). Медь-хромовый катализатор, показавший наибольшую активность в конверсии этанола также был приготовлен методом горения (CuO+Cr₂O₃*/Al₂O₃). Физико-химические характеристики катализаторов были исследованы методами электронной микроскопии и Z-потенциала.

Результаты исследования активности и селективности медьсодержащих катализаторов показали (рисунок 1), что модифицирование катализатора $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ оксидами цинка или хрома приводят к повышению активности катализатора. Конверсия этанола увеличивается от 56 до 78 % за счет повышения в продуктах реакции выхода водорода и ацетальдегида.

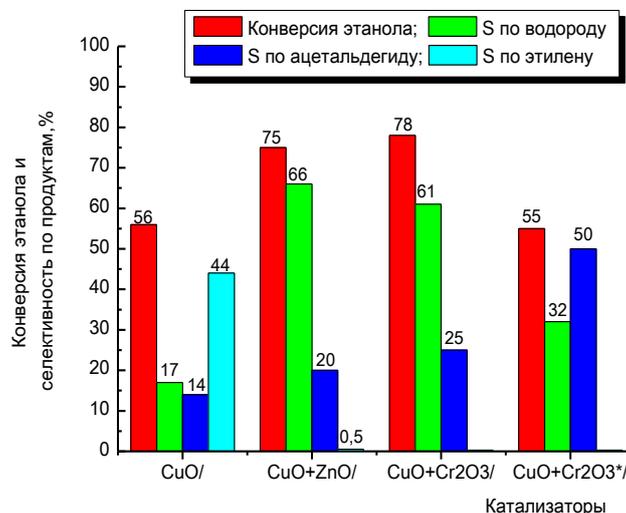


Рисунок 1 – Влияние природы катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 , на конверсию этанола и селективность процесса, при условиях реакции $T_p = 300^\circ\text{C}$ и $W = 1 \text{ ч}^{-1}$

Не модифицированный $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ направляет процесс в сторону дегидратации этанола, в продуктах реакции образуется этилен с селективностью 44 %. Приготовление $\text{CuO}+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора методом горения приводит к снижению конверсии этанола до 55 %, однако повышает селективность процесса по ацетальдегиду ($S_{\text{ацетальдегид}}=50\%$).

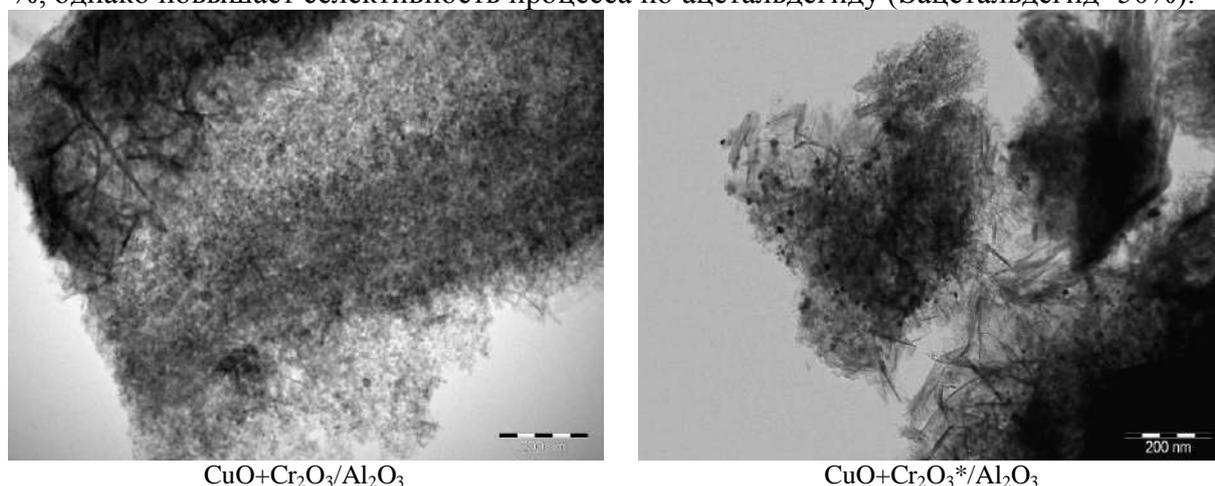


Рисунок 2 – Микрофотографии катализаторов

Исследование катализаторов методом электронной микроскопии показало (рисунок 2), что приготовление $\text{CuO}+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ методом горения не влияет на структурные характеристики катализатора. В составе медь-хромового катализатора приготовленного как методом пропитки так и методом горения наблюдаются наночастицы с размерами 3-5 нм.

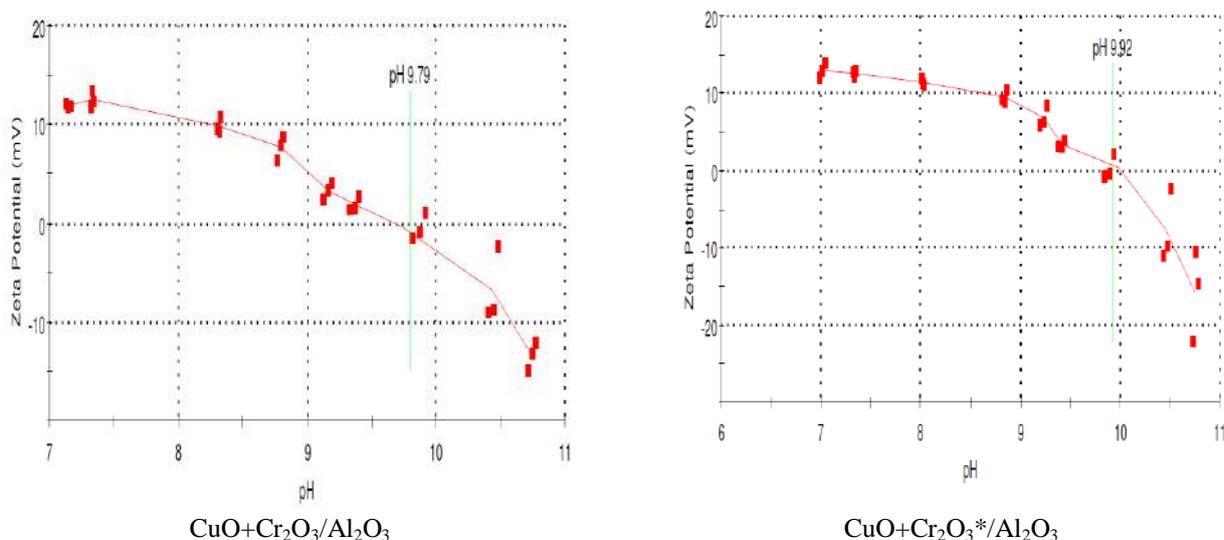


Рисунок 3 – Z-потенциал как функция pH для катализаторов

Однако изучение катализаторов методом Z-потенциала показало (рисунок 3), что приготовление медь-хромового катализатора методом горения приводит к повышению pH катализатора до 9,92. Тогда как pH катализатора приготовленного методом пропитки составляет 9,79.

Таким образом, полученные результаты показывают, что природа модифицирующих добавок и метод приготовления катализатора влияют на активность и селективность композитов в конверсии этанола до ацетальдегида. Наибольшая селективность процесса по ацетальдегиду (50 %) наблюдается на медь-хромовом катализаторе, приготовленного методом горения. Другие катализаторы, которые в целом более активны, дают более низкую селективность по отношению к ацетальдегиду. Эти результаты ясно подчеркнули, что следует продолжить изучение метода горения раствора для получения селективного многокомпонентного катализатора $\text{CuO}+\text{Cr}_2\text{O}_3^*/\text{Al}_2\text{O}_3$ для получения ацетальдегида из этанола.

Литература

1. E. Santacesaria, G. Carotenuto, R. Tesser, M. Di Serio, Chem. Eng. J. 179 (2012) 209-220.
2. D. Murzin, D. Engineering Catalysis, De Gryuter 2013, 364, Berlin.
3. Dossumov K., Yergazieva G. Ye., Churina D. H., Tayrabekova S. Zh., Tulebayev E. M. Theoretical and Experimental Chemistry. - 2016.- Vol.52.- P.123-126.

МАГНИТНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ РИФОРМИНГА ЭТАНОЛА

¹Г.Е.Ергазиева, ^{1,2}К.Досумов, ²С.Ж.Тайрабекова, ³Б.Т.Досумова, ¹М.М.Тельбаева.

¹Институт проблем горения

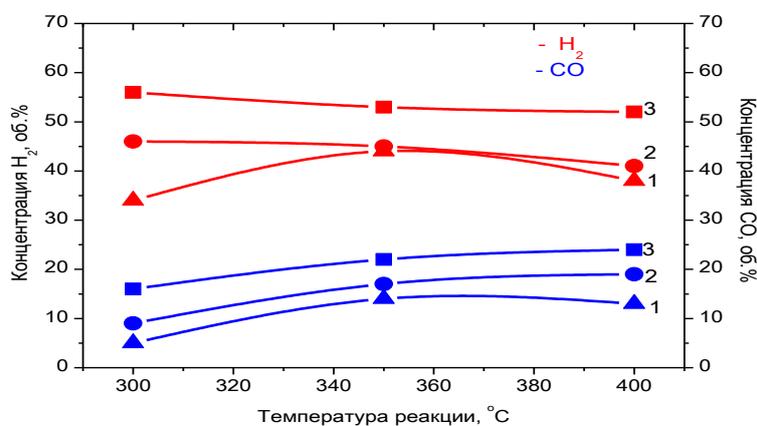
²Центр Физико-Химических Методов Исследования и Анализа Казахского Национального университета им.аль-Фараби,

³НИИ Новых химических технологий и материалов, КазНУ им. аль -Фараби, Алматы
ergazieva_g@mail.ru

Показана возможность применения магнитных композитов в качестве катализаторов для низкотемпературного риформинга этанола с получением водорода. Наибольшая концентрация водорода 56 об. % наблюдается на магнитном композите $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ 800°C, при температуре риформинга этанола 300°C.

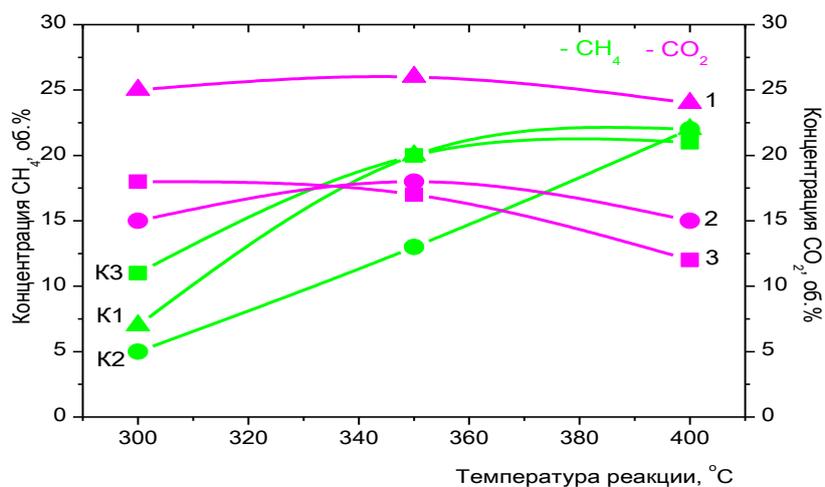
Исследования в области магнитных композитов и работы по созданию на этой основе новых систем относятся к числу наиболее актуальных и перспективных и являются в настоящее время самыми быстро развивающимися и наиболее активно обсуждаемыми областями науки и техники [1, 2]. Одним из интенсивно развиваемых в этой области направлений является получение наноразмерных переходных металлов группы железа и их взаимных двухкомпонентных систем. Наиболее распространенный способ получения магнетита - жидкофазный метод химической конденсации, в основе которого лежит процесс осаждения солей двух- и трехвалентного железа концентрированным водным раствором аммиака [3,4].

В данной работе синтезированы методом соосаждения новые магнитные композиты содержащие оксиды железа, с изменением температуры термообработки 120°C, 800°C ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ 120°C и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ 800°C), а также оксиды железа и кобальта ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$). Синтезированные магнитные композиты были исследованы в процессе риформинга этанола. Тестирование их каталитической активности проводили в проточном режиме при температурах реакции 300, 350 и 400 °C. Полученные результаты представлены на рисунках 1 и 2.



Обозначения: 1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$; 2- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ 120°C; 3 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ 800°C.

Рисунок 1 – Влияние температуры реакции и состава катализатора на концентрации H_2 и CO в продуктах конверсии этанола.



Обозначения: 1 – Fe₂O₃·CoO; 2- Fe₂O₃·FeO 120°C; 3 - Fe₂O₃·FeO 800°C.

Рисунок 2 – Влияние температуры реакции и состава катализатора на концентрации CH₄ и CO₂ в продуктах конверсии этанола

Как видно из рисунков 1 и 2 при риформинге этанола на исследуемых композитах в газовых продуктах реакции образуются водород, метан, оксиды углерода (CO, CO₂), в жидких продуктах реакции в не больших количествах ацетальдегид (≈5 об.%). Кроме того наблюдается образование этилена, наибольшая концентрация которого 6,3 об.% приходится на температуру реакции 300°C для композита Fe₂O₃·FeO 800°C.

Среди изученных композитов Fe₂O₃·CoO, Fe₂O₃·FeO 120°C и Fe₂O₃·FeO 800°C наибольшей активностью в риформинге этанола обладает магнитный композит Fe₂O₃·FeO 800°C, концентрация водорода в продуктах реакции составляет 56 об.%.

Процесс низкотемпературного риформинга этанола известный, но малоизученный процесс. Известно, что низкотемпературный риформинг этанола проходит через 2 стадии, первое образование ацетальдегида и второе – разложение ацетальдегида на метан и оксид углерода.

Согласно полученным результатам можно предположить, что трансформация биоэтанола на синтезированных магнитных композитах проходит по следующей схеме (рис.3).

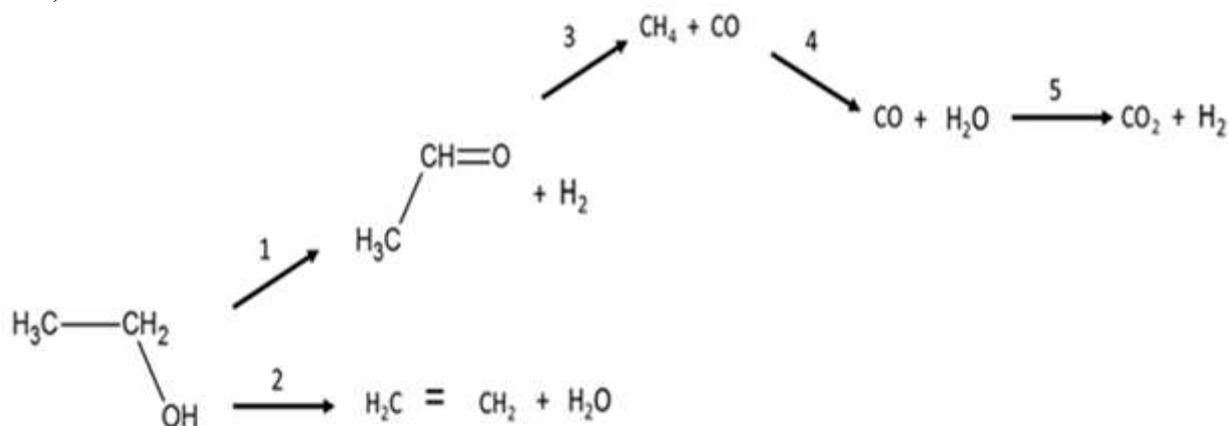


Рисунок 3 – Превращение этанола на магнитных композитах

Магнитные композиты стимулируют реакции дегидрогенизации этанола с образованием ацетальдегида и водорода (1), с дальнейшим расщеплением ацетальдегида на метан и оксид углерода (3). Кроме того, наличие диоксида углерода в продуктах реакции свидетельствует об протекании реакции между оксидом углерода и водой (4) с образованием водорода и диоксида углерода (5). Образование этилена свидетельствует о протекании дегидратации этанола (2).

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что магнитные композиты могут применяться в качестве эффективных катализаторов для риформинга биоэтанола в водород. Наибольшая концентрация водорода 56 об. % наблюдается на магнитном композите $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ 800°C, при температуре риформинга этанола 300°C.

Литература

1. Fahnle M. Distribution of Magnetic Dipole Fields in Amorphous Ferromagnetic and Speromagnetic Alloys and in Crystalline and Amorphous Spin Glasses // Appl. Phys. 1980. V. 23. P. 267-272.
2. Hyeon T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles // Chem. Commun. 2003. Is. 8. P. 927-934.
3. Chen T.-J., Cheng T.-H., Chen C.-Y. Targeted Herceptin-dextran iron oxide nanoparticles for noninvasive imaging of HER2/neu receptors using MRI // J. Biol. Inorg. Chem. 2009. V. 14. P. 253-260.
4. Kim W., Suh C.-Y., Cho S.-W. et al. A New Method for the Identification and Quantification of Magnetite-Maghemite Mixture Using Conventional X-ray Diffraction Technique // Talanta. 2012. V. 94. P. 348-352.

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНОЙ ВОЛНЫ

З.Р. Исмагилов^{а,б}, А.П. Никитин^а, О.Ю. Подъячева^б

^а Федеральний исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово, Россия

^б Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: zinfer1@mail.ru

Методом рамановской спектроскопии исследованы углеродные наноматериалы. Целью работы является исследование углеродных наноматериалов при вариации длины волны возбуждения лазера, в результате чего достигаются различные резонансные эффекты, формально указывающие на различие соотношения графитовой и дефектной фаз водном и том же образце.

Введение

Ранее мы исследовали [1-14] углеродные нановолокна (УНВ) и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), допированные азотом, комплексом физико-химических методов, в том числе и методом комбинационного рассеяния света (КРС) или рамановской спектроскопии. Показано, что введение атома азота в углеродную решетку увеличивает общий беспорядок в системе, то есть уменьшается пик, связанный с тангенциальными колебаниями атомов углерода, входящих в состав графитовой плоскости. Спектры КРС в [14] получены при возбуждении светом с длиной волны 633 нм и 1064 нм. Отличительной особенностью спектров, полученных при возбуждении красным лазером, является появление

на G-пике второго максимума, хорошо разрешенного относительно «графитового» колебания, вследствие проявления резонанса.

Для получения качественных D и G сигналов и установления значимого соотношения их интенсивностей I_D/I_G нужно подобрать оптимальные условия для съемки спектров, одним из которых является длина волны возбуждения лазера спектрометра. Поэтому целью данной работы является выявление особенностей строения различных углеродных наноматериалов (УНМ) методом КРС, при возбуждении лазерным излучением различной длины волны.

Объекты и методика

В качестве объектов исследования и сравнительного анализа рассматривались две пары образцов: многостенные МУНТ и стопочные УНВ, а также МУНТ и окисленные озоном О-МУНТ ранее описанные в [14].

Исследования проводили на приборах с источниками излучения, охватывающие весь видимый диапазон – 457 нм (синий), 514 нм (зеленый) и ближний ИК – 785 нм. В качестве сравнения, из работы [14], взяты результаты измерения спектров этих же образцов на приборе с лазером с длиной волны - 633 нм.

Спектры при возбуждении лазерами 785 и 457 нм регистрировались на приборе Renishaw inVia Reflex, а при 514 нм - Renishaw InVia Basis.

Была выполнена обработка спектров разложением на составные колебания и их описание классическими соотношениями I_D/I_G и I_{2D}/I_G .

Результаты и обсуждение

Сравнением спектров МУНТ и О-МУНТ установлено, что в О-МУНТ в результате окисления D-пик уменьшился относительно G-пика по сравнению с неокисленным МУНТ, что может быть следствием двух конкурирующих процессов – либо при действии озона увеличилась графитовая составляющая, созданная из разупорядоченных кристаллитов, либо во время окисления эти самые кристаллиты удалились из образца.

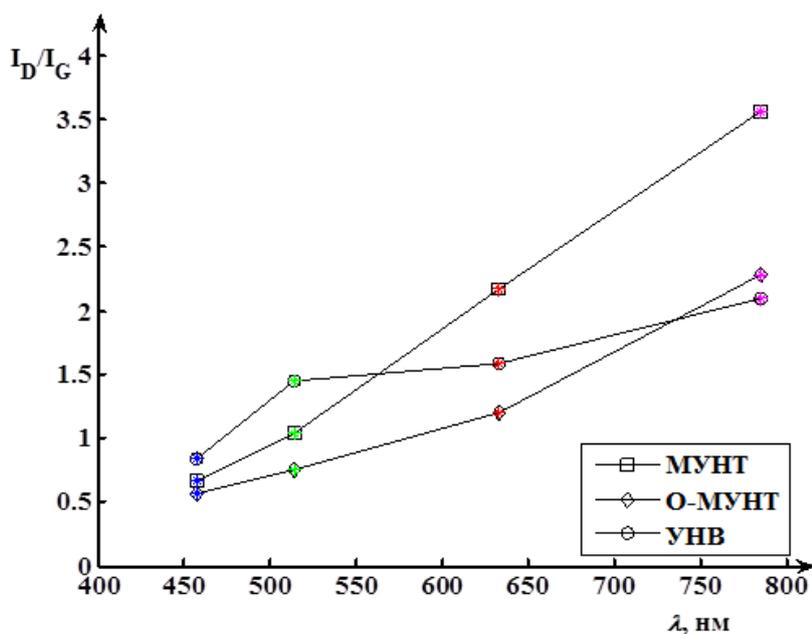


Рисунок 1. Зависимости соотношения I_D/I_G для УНМ различного генезиса от длины волны возбуждения

Для подробного рассмотрения изменения соотношения I_D/I_G с изменением длины волны возбуждающего излучения построен график в соответствующих координатах (рисунок 1). Видно, что для МУНТ и О-МУНТ зависимости I_D/I_G от длины волны являются симбатными. Показатель различия в степени графитизации, или уменьшения степени дефектности, сохраняется для всего спектрального диапазона, и оказывается более выраженным в области длинных волн ($I_D/I_G = 3.56$ и 2.28).

Поведение зависимости I_D/I_G от длины волны для УНВ схоже по характеру с МУНТ лишь для синего и зеленого лазеров. Затем соотношение I_D/I_G практически не изменяется, при переходе на красный или ИК лазеры. Таким образом на длинноволновых лазерах можно отслеживать некоторые разницы генезиса УНМ, различия которых менее заметны на синем и зеленом излучении. На основании сравнения полученных зависимостей можно заключить, в целом строение МУНТ более простое чем УНВ.

Выводы

Из графика зависимости I_D/I_G от λ следует, что абсолютное значение соотношения I_D/I_G для всех образцов изменяется с изменением длины волны возбуждения, следовательно, сравнения соотношения графитовой или дефектной структуры некорректно проводить для образцов, снятых при различных длинах волны. Так, объект МУНТ, можно классифицировать как очень упорядоченный, в котором очень большая доля графитовой фазы, если исследовать его только на лазере с $\lambda=457$ нм, и наоборот, очень дефектным, если использовать лазер с $\lambda=785$ нм. Поэтому особенно для сравнения ряда образцов, необходимо сравнивать спектры, полученные при возбуждении лазером с одной и той же длиной волны.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-10043).

Литература

1. О.Ю. Podyacheva, Z.R. Ismagilov // Catal. Today. - 2015. - V. 249. - P. 12-22.
2. Г.М. Жаркова, С.А. Стрельцов, О.Ю. Подьячева // Оптический журнал. - 2015. - Т. 82. - № 4. - С. 74-79.
3. Ю.Г. Кряжев, В.С. Солодовниченко, И.В. Анিকেева, З.Р. Исмагилов, О.Ю. Подьячева, Р.И. Квон, В.А. Дроздов, В.А. Лихолобов // Химия твердых топлив. - 2015. - Т. 1. - С. 3-8.
4. A.B. Ayusheev, O.P. Taran, I.A. Seryak, O.Yu. Podyacheva, C. Descorme, M. Besson, L.S. Kibis, A.I. Boronin, A.I. Romanenko, Z.R. Ismagilov, V.N. Parmon // Appl. Catal. B. - 2014. - V. 146. - P. 177-185.
5. O.Yu. Podyacheva, A.N. Stadnichenko, S.A. Yashnik, O.A. Stonkus, E.M. Slavinskaya, A.I. Boronin, A.V. Puzynin, Z.R. Ismagilov // Chin. J. Catal. - 2014. - V. 35. - P. 960-969.
6. O.A. Stonkus, L.S. Kibis, O.Yu. Podyacheva, E.M. Slavinskaya, V.I. Zaikovskii, A.H. Hassan, S. Hampel, A. Leonhardt, Z.R. Ismagilov, A.S. Noskov, A.I. Boronin // ChemCatChem. - 2014. - V. 6. - P. 2115-2128.
7. O.Yu. Podyacheva, A.N. Shmakov, Z.R. Ismagilov // Carbon. - 2013. - V. 52. - P. 486-492.
8. O.Yu. Podyacheva, A.N. Shmakov, A.I. Boronin, L.S. Kibis, S.V. Koscheev, E.Yu. Gerasimov, Z.R. Ismagilov // J. Energy Chem. - 2013. - V. 22. - P. 270-278.
9. L. Jia, D.A. Bulushev, O.Yu. Podyacheva, A.I. Boronin, L.S. Kibis, E.Yu. Gerasimov, S. Beloshapkin, I.A. Seryak, Z.R. Ismagilov, J.R.H. Ross // J. Catal. - 2013. - V. 307. - P. 94-102.
10. O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov, A.I. Boronin, L.S. Kibis, E.M. Slavinskaya, A.S. Noskov, N.V. Shikina, V.A. Ushakov, A.V. Ischenko // Catal. Today. - 2012. - V. 186. - P. 42-47.

11. О.Ю. Подъячева, А.Н. Шмаков, З.Р. Исмагилов, В.Н. Пармон // ДАН. - 2011. - Т. 439. - № 1. - С. 72-75.
12. З.Р. Исмагилов, А.Е. Шалагина, О.Ю. Подъячева, Ч.Н. Барнаков, А.П. Козлов, Р.И. Квон, И.З. Исмагилов, М.А. Керженцев // Кинетика и катализ. - 2007. - Т. 48. - № 4. - С. 621-628.
13. А.Е. Shalagina, Z.R. Ismagilov, O.Yu. Podyacheva, R.I. Kvon, V.A. Ushakov // Carbon. - 2007. - V. 45. - P. 1808-1820.
14. O.Yu. Podyacheva, S.V. Cherepanova, A.I. Romanenko, L.S. Kibis, D.A. Svintsitskiy, A.I. Boronin, O.A. Stonkus, A.N. Suboch, A.V. Puzynin, Z.R. Ismagilov // Carbon. – 2017. – V. 122. – P. 475-483.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ИЗ БИТУМОВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА

Кайдар Б.Б., Аргимбаев Д.А., Артыкбаева М.Т., Смагулова Г.Т., Мансуров З.А.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. Аль-Фараби 71, Алматы Казахстан
Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра 172, Алматы, Казахстан
kaydar.bayan@gmail.com

В настоящее время электроспиннинг, наряду с другими методами (вытягивание, темплатный синтез и др.) применяется для получения углеродных волокон. Углеродные волокна имеют исключительные показатели физико-химических характеристик, такие как высокая теплостойкость, механическая прочность, теплоизоляционные свойства, высокая удельная поверхность (адсорбционные характеристики) и эластичность, а также биосовместимость. Углеродные волокна активно применяются в автомобильной промышленности, приборостроении, фильтрации, а также получения новых типов композиционных материалов и изделий из них.

В основе работы по получению углеродных волокон лежит переработка битума, полученного при переработке тяжелых нефтей казахстанских месторождений (Мунайлы молла, Беке и др.). Для получения волокон используется метод электроспиннинга, основанный на воздействии электромагнитного поля на исходный раствор битум-полимерной смеси. В настоящее время для получения углеродных волокон в качестве прекурсоров используются полимеры: полиакрилонитрил и фенолформальдегидная смола. Применение битума, с высоким содержанием углеродного остатка, позволяет заменить использование полимеров, упростить технологию и экономические показатели производства.

Сущность получения ультратонких волокон методом электроспиннинга заключается в том, что высоковольтное электрическое напряжение (10 – 15 кВ) прикладывается к раствору полимера, который при помощи автоматизированного дозатора подается через игольчатый капилляр. Высокое напряжение индуцирует в полимерном растворе одноименные электрические заряды, которые, в результате кулоновского электростатического взаимодействия, приводят к вытягиванию раствора полимера в тонкую струю. Полученные струи отверждаются за счет испарения растворителя, превращаясь в волокна, и под действием электростатических сил дрейфуют к заземленной подложке, имеющей противоположное значение электрического потенциала. Полученные волокна-прекурсоры, состоящие из битума и полимера подвергались карбонизации при высокой температуре в

инертной среде. Полученные углеродные волокна были исследованы различными физико-химическими методами анализа для установления структуры и морфологии волокон.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОПИТКИ ПОЛИСУЛЬФИДНЫМИ РАСТВОРАМИ КАЛЬЦИЯ НА СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Е.Р. Керимкулов, М.Ш. Ахмадиева, Т.Т. Толебаев, Бачалова Н.В.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Кафедра общей и неорганической химии

(K-esen1991@mail.ru)

В работе были приготовлены пропиточные растворы из нефтяной серы Тенгизского месторождения и из комовой извести. С помощью низкотемпературного обжига получен наноструктурный известковый компонент из известняка-ракушечника Бейнеуского месторождения. Установлено, что пропитка отходов добычи и пиления известняка-ракушечника обеспечивает получение песка и щебня для слоев дорожных конструкций.

Жұмыста Теңіз кен орнының мұнай күкүртінен және кесекті әктастың көмегімен сіндірме ерітінділер дайындалды. Төмен температуралы күйдіру арқылы Бейнеу кен орнының әк улутасынан нанокұрылымды әктасты көмпонент алынды. Әк улутасына сіндірме ерітіндісін енгізу жол қабаты құрылыстарына қолданылатын құм мен қиыршық тастар алуға мүмкіндік беретіндігі анықталды.

In the work, impregnating solutions were prepared from the oil sulfur of the Tengiz field and from lump lime. With the help of low-temperature firing, a nanostructured calcareous component was obtained from limestone-shell rock from the Beineu deposit. It is established that impregnation of mining and sawing waste of limestone-shell rock provides the production of sand and gravel for layers of road structures.

Введение

Выбор известняка-ракушечника (осадочная горная порода, состоящая преимущественно из кальцита CaCO_3) в качестве объекта для исследования обусловлен огромными запасами ракушечника в Западном Казахстане, наличием больших объемов элементной серы - продукта очистки Западно-Казахстанской нефти дефицитом строительных материалов в Западном Казахстане для многотоннажного дорожного строительства.

Щебень, получаемый из известняка-ракушечника, по своим свойствам не соответствует требованиям стандартов, предъявляемым к материалам для дорожного строительства.



Рис. 1 - Трубчато-столбчатая микроструктура известняка-ракушечника Жетыбайского месторождения, увеличение $\times 24000$

Постановка настоящего исследования обоснована разработкой эффективного способа вовлечения нефтяной серы в многотоннажное производство и получением строительного материала из известняка-ракушечника при существенном повышении его плотности, водостойкости и улучшении всех, связанных с уплотнением структуры, физико-механических свойств, что позволяет применять его в дорожном строительстве.

Пористый известняк-ракушечник характеризуется природной наноструктурной матрицей (рис. 1), естественные пустоты которой при пропитке заполняются раствором полисульфида кальция, не разрушая исходную структуру, затем на воздухе неустойчивый полисульфид кальция распадается с выделением элементной наноразмерной серы, коагулирующей поровое пространство, ограничивая проникновение влаги [1-2].

Экспериментальная часть

Для приготовления пропиточных растворов в качестве сырьевых компонентов была взята нефтяная сера Тенгизского месторождения и комовая известь, а для получения наноструктурного известкового компонента был проведен низкотемпературный обжиг известняка-ракушечника Бейнеуского месторождения.

Обжиг проводился в лабораторной муфельной печи при температуре 950 °С в течение двух часов. Синтез растворов полисульфида кальция проводили, варьируя способы подготовки исходных компонентов при условиях: длительность помола исходной серы от 15 минут до 3-х часов; совместный помол серы и извести при длительности 1 час; синтез раствора при различных режимах термической обработки - в автоклаве (100 °С; 0,1МПа) при длительности от 15 минут до 3-х часов; на электроплитке - от 1 до 3-х часов; в мультиварке - от 15 до 30 минут.

Результаты и обсуждение

При подготовке исходной смеси был применен способ совместного помола серы и извести, преимущество которого заключается в снижении статического заряда, что уменьшает электризацию молотой серы, способствует снижению налипания ее на поверхности мельницы, способствует повышению сыпучести шихты, улучшает смачиваемость компонентов и, соответственно, улучшает качество получаемого раствора. Плотность получаемого из шихты совместного помола раствора полисульфида кальция увеличивается на 12 %.

Результаты экспериментов показали, что и вид сырьевых компонентов, и способы его подготовки, и термические режимы синтеза оказывают существенное влияние на плотность получаемого раствора полисульфида кальция. Оптимальным режимом для получения раствора является синтез в автоклаве в течение 1 часа на основе шихты, приготовленной совместным помолом серы и извести в течение 1 часа, взятых в соотношении 2:1, плотность полученного раствора полисульфида кальция 1,24 г/см³.

Синтезированными растворами полисульфида кальция пропитаны образцы щебня из известняка-ракушечника с фракцией 10-20 мм Бейнеуского и Жетыбайского месторождений Мангистауской области, результаты определения свойств приведены в таблице 1 и на рисунке 2.

Из таблицы 1 видно, что после обработки ракушечника растворами полисульфида кальция, водопоглощение образцов снизилось в три раза, а предел прочности при сжатии незначительно повысился.

Таблица 1. Изменение физико-механических свойств образцов известняка-ракушечника после пропитки раствором полисульфид кальция

| Образец | Наименование показателя | |
|--------------|-------------------------|----------------|
| | Водопоглощение, % | Прочность, МПа |
| 1 – Ж, 10-20 | 3,05 | 3,4 |
| 2- Б, 10-20 | 3,77 | 3,2 |
| 3 - Б, 5-10 | 4,50 | 2,9 |
| 4, исх. | 18, 07 | 2,8 |

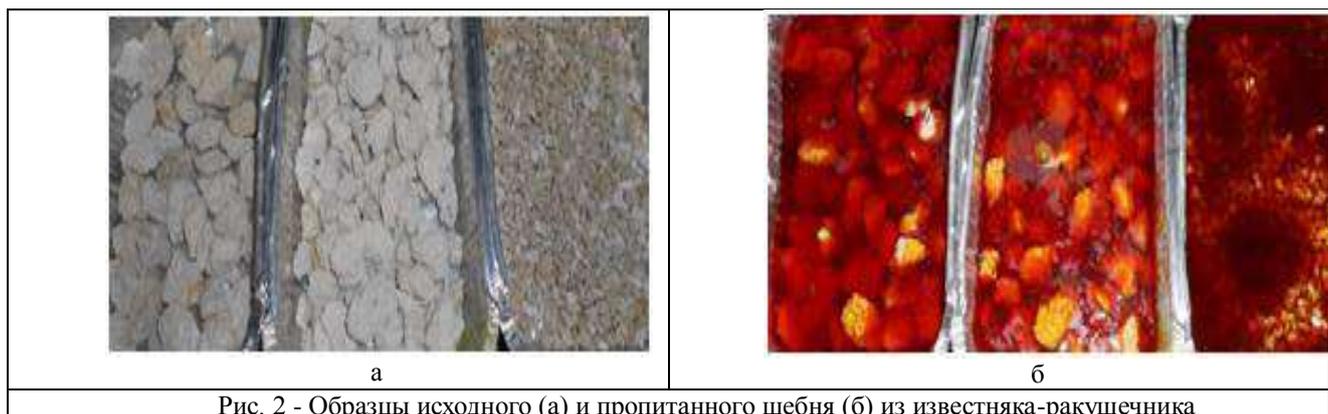


Рис. 2 - Образцы исходного (а) и пропитанного щебня (б) из известняка-ракушечника



Рис. 3 – а) образцы пропитанные и непропитанные раствором полисульфида кальция и укрепленные при различных соотношениях цемента, б) образцы после насыщения

Как видно (из рисунка 3) образцы непропитанный полисульфидом кальция полностью разрушается водой в течение 10 секунд, а пропитанные сохраняют прочность в воде в течение длительного времени.

Выводы

Применение раствора полисульфида кальция в качестве гидрофобизирующего средства для известняка-ракушечника простым способом пропитки дает глубокое проникновение раствора полисульфида в микро- и нанопоровую структуру известняка-ракушечника, а выделяющаяся при разложении полисульфида кальция наноразмерная элементная сера, коагулирует поровое пространство и препятствует проникновению влаги. Такой способ гидрофобизации обеспечивает повышение эксплуатационных свойств природного поризованного щебня и отходов добычи известняка-ракушечника и расширяет область применения в эксплуатационной среде повышенной агрессивности, характерной для

Западно-Казахстанского региона РК и испытывающего дефицит стройматериалов местного производства.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов установлено, что пропитка отходов добычи и пиления известняка-ракушечника обеспечивает получение песка и щебня для слоев дорожных конструкций, отвечающих требованиям стандартов к строительно-дорожным материалам.

Литература

1. Массалимов И.А., Бабков В.В., Мусавиров Р.С., Чуйкин А. Е., Амирханов К.Ш., Мирсаев Р.Н. Способ гидрофобизации шифера. Патент России № 2243191 // БИПМ – 2004. – №36.

2. Мусавиров Р.С., Массалимов И.А., Бабков В.В., Чуйкин А.Е., Балобанов М.А., Шарабыров М.В. Пропиточные гидрофобизирующие композиции на основе водорастворимой серы. // Строительные материалы. – 2003. – №10. – С. 25 – 27.

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР SiC и C МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЕ НА Fe КАТАЛИЗАТОРАХ

А.К. Кенжегулов¹, Б.З. Мансуров¹, Б.С. Медянова^{1,2}, Г.С. Суюндыкова^{1,2}, Г. Партизан^{1,2},
М.Е. Мансурова^{1,2}, Б.Е. Жумадилов^{1,2}, У.П. Козтаева³, Б.А. Алиев²

¹Центр инновационных технологий Института проблем горения, 050050, ул. Полежаева, 20, Алматы, Казахстан

²Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, 050040, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

³Институт Ядерной Физики, 050032, ул. Ибрагимова, 1, Алматы, Казахстан

E-mail: kazakh_1403@mail.ru

Аннотация

Представлены результаты экспериментов по синтезу наноструктур SiC и C методом химического осаждения из газовой фазы в микроволновой плазме на Fe катализаторах. В качестве подложек использовались пластины полированного монокристаллического и пористого кремния, на поверхность которых был напылен тонкий слой катализатора. Исследован процесс получения наноструктур SiC и C методом химического осаждения из газовой фазы в микроволновой плазме, зависимость структуры и морфологии образцов от температуры синтеза.

Abstract

The results of experiments on the synthesis of SiC and C nanostructures on Fe catalysts by the method of microwave plasma assisted chemical vapor deposition are presented. The plates of polished single-crystal and porous silicon coated with a thin layer of catalyst were used. The process of obtaining SiC and C nanostructures by the method of microwave plasma assisted chemical vapor deposition and the dependence of the structure and morphology of the samples on the synthesis temperature were studied.

Введение

Одномерные (1D) наноструктуры, такие как нановолокна или нанотрубки, вызывают большой интерес в области фундаментальных исследований, а также потенциальных прорывных применений. Среди многих материалов, карбид кремния (SiC) имеет интересные физические, химические и электронные свойства. По этой причине 1D наноструктуры карбида кремния, которые сочетают в себе отличные внутренние свойства с низкой размерностью, имеют большой потенциал [1].

Синтез наноструктур SiC осуществляют в присутствии катализаторов на основе переходных металлов (Fe, Ni, Co) с добавками различных промоторов при температуре в области 500-1500°C [2].

Недавно одномерные (1D) полупроводниковых наноструктуры (волокна, трубки) стали целью интенсивных исследований, благодаря своим уникальным применениям в производстве электронных, оптоэлектронных и сенсорных устройств нанометрового масштаба. Из-за их потенциального применения в наноустройствах, 1D полупроводниковые наноматериалы были выбраны в качестве одного из топ-10 технологий в Техническом обзоре Массачусетского технологического института в 2003 году [3].

Детали эксперимента

Подготовка подложек

В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния марки КДБ-20 (производитель Siegert Wafer GmbH, Германия) размерами 1×1 см с ориентацией [100] и [111].

Так же с целью активации поверхности в процессе синтеза в Учебной лаборатории полупроводникового приборостроения Физико-технического факультета КазНУ были подготовлены подложки из пористого кремния (ПК). Для этого кристаллический кремний предварительно обрабатывался в ацетоне и помещался в раствор H₂SO₄:H₂O₂ в течение 5 минут, с последующей промывкой в деионизованной воде. Затем пластины погружались в травитель HF:H₂O в течение 1 минуты, после чего тщательно промывались. ПК был сформирован электрохимическим анодированием в модифицированном растворе состава HF (45%): этоксиэтанол : вода в соотношении 1:2:1. Плотность тока и время анодирования соответственно составили: 15 мА и 10 минут. После травления образцы с пористым кремнием тщательно промывались в деионизованной воде и просушивались на воздухе с помощью освещения ПК красной лампой в течение 5 минут. Далее были осаждены Fe пленки в течение 5 мин методом магнетронного распыления на базе ВУП-5М. Нанесение катализаторов на кремний проводилось в атмосфере Ar/H₂, величина смещения потенциала между электродами 600В, ток плазмы 28-30 мА. Рабочее давление камеры составляло 10⁻² мм.рт.ст.

Синтез наноструктур

Синтез наноструктур проводился в Отделе поверхности и технологий новых материалов Института Материаловедения Университета г. Зиген (Германия) на установке химического осаждения из газовой фазы в микроволновой плазме (МВ-ХОГФ) системы ASTEX (частота 2.45 ГГц).

Эксперименты проводились в атмосфере смеси газов триметилсилана ((CH₃)₄Si) и водорода, скорость потока которых составляла 10 и 400 см³/мин, соответственно. Длительность всех экспериментов – 120 мин.

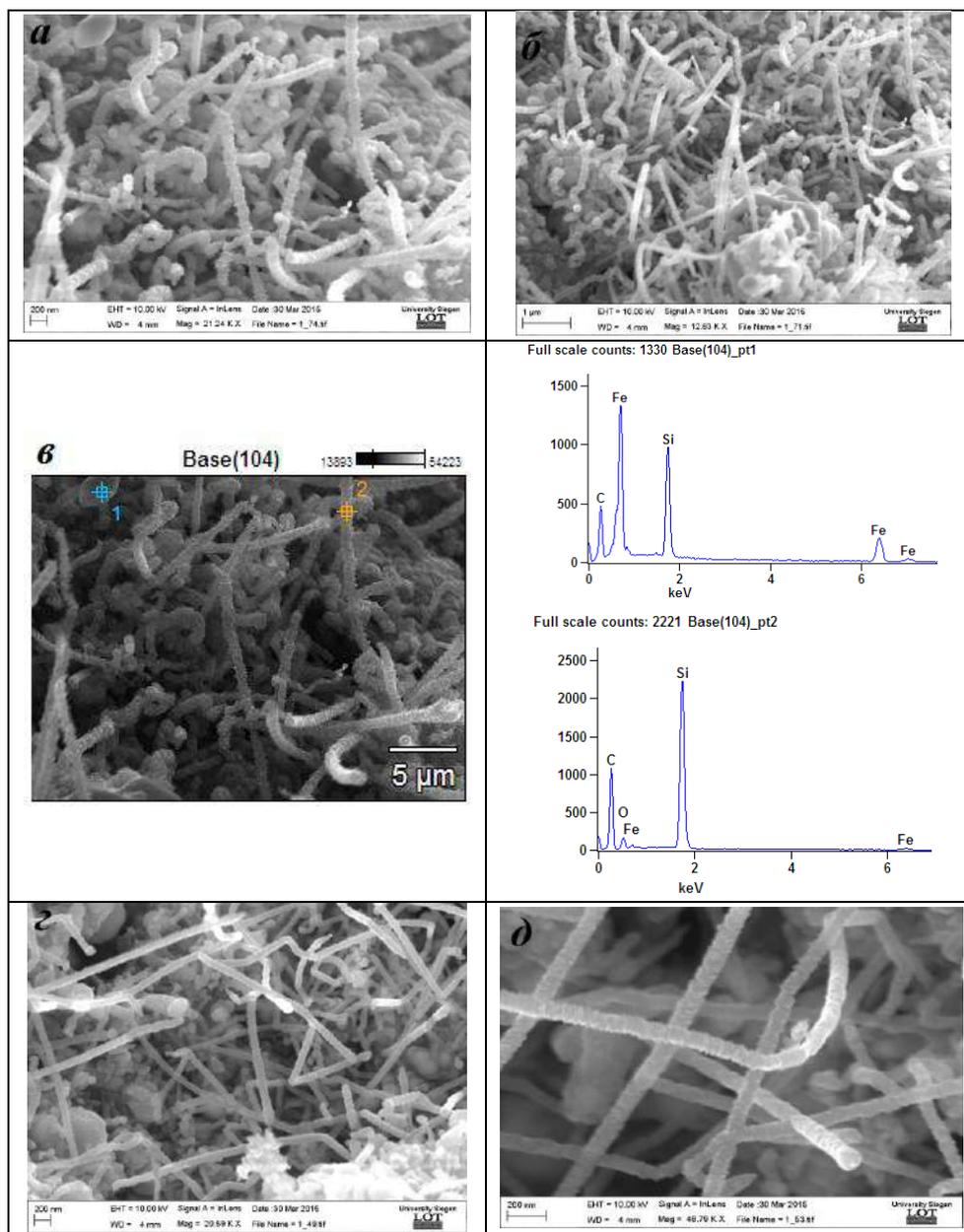
Результаты и обсуждение

Метод сканирующей электронной микроскопии

Полученные образцы были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в Институте Материаловедения Университета г. Зиген. Для исследования морфологии и толщины образцов использовался автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения фирмы Zeiss модели Gemini Ultra 55 вместе с устройством для рентгеноспектрального микроанализа исследуемого образца в

микроскопе от фирмы «Thermo Scientific».

На рисунке 1 представлены результаты исследований образцов, синтезированных при температуре подложки 600°C на буферном слое Fe методом СЭМ. Можно заметить, что на обеих подложках рост НС носит массовый характер по всей поверхности подложки (рис. 1а, б и г). На рисунках 1г и 1д видно, что нановолокна, полученные на полированных подложках с ориентацией [111] являются более прямыми и тонкими. Диаметр образований составляет 80-150 нм. Энергодисперсионные рентгеновские спектры указывают на то, что содержание углерода в НС варьируется от 40 до 70%.



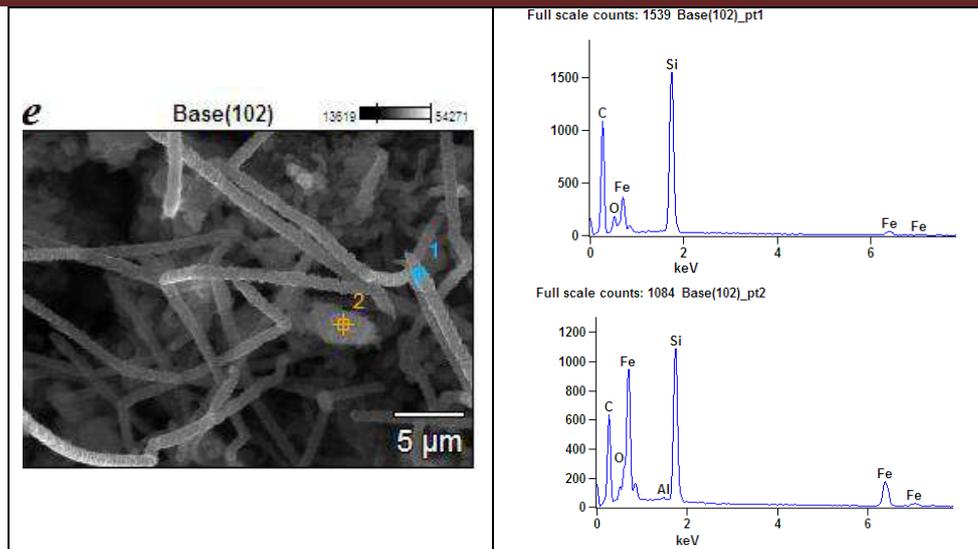


Рис. 2 – СЭМ-изображения и энергодисперсионные рентгеновские спектры образцов синтезированных при температуре подложки 600°C. а, б, в – на полированном Si (100), г, д, е – на ПК (111)

Метод комбинационного рассеяния света

Полученные образцы были исследованы методом комбинационного рассеяния света (КРС) в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа с помощью спектрометра NT-MDT NTegra Spectra (длина волны лазерного излучения $\lambda = 473$ нм). На рисунке 2 приведены спектры КРС некоторых образцов.

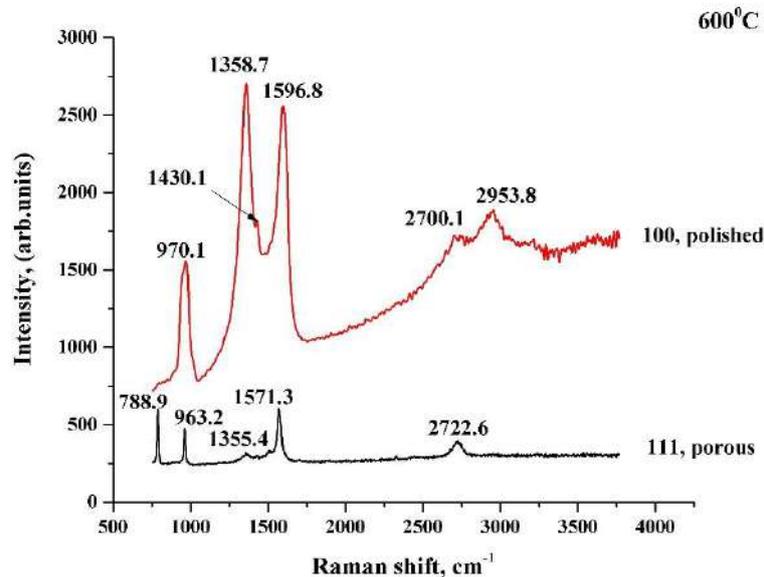


Рисунок 2 - Спектры КРС углеродных наноструктур, полученных при температуре 600°C

В верхнем образце можно заметить пик при 970.1 см^{-1} , соответствующий продольной моде карбида кремния 3C-SiC [4]. Пики D и G расположены в области 1358.7 и 1596.8 см^{-1} . Наличие второго порядка в пределах 2700.1 см^{-1} , а также D+G пика в области 2953.8 см^{-1} позволят судить о наличии углеродных нанотрубок. Дополнительный пик при 1430.1 см^{-1} соответствует группам CH_3 [5]. Для второго образца основные углеродные пики наблюдаются в области 1355.4 и 1571.3 см^{-1} . Как и в первом образце присутствуют пики карбида кремния в пределах 788.9 и 963.2 см^{-1} . Пик, расположенный в области 2722.6 см^{-1}

соответствует группе 2D, отвечающей за кристалличность.

Заклучение

Были проведены эксперименты по синтезу наноструктур SiC и C на Fe буферном слое методом химического осаждения из газовой фазы в микроволновой плазме.

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии показали, что полученные НС имеют диаметр 50-150 нм и шероховатую поверхность. Образование наноструктур происходит на буферном слое Fe. Анализ результатов сканирующей электронной микроскопии образцов показывает, что в отличии от полированного Si рост наноструктур на поверхности пористого кремния носит более массовый характер. Энергодисперсионные рентгеновские спектры указывают на то, что содержание углерода в НС варьируется от ~40 до ~90 %.

Результаты исследований методом комбинационного рассеяния света подтвердили, что присутствуют углеродные наноструктуры карбида кремния со структурой политипа 3C-SiC. Также можно отметить присутствие основных углеродных пиков в пределах ~1300 и ~1500 см⁻¹, которые соответствуют углеродным наноструктурам на обоих типах подложек. Анализ показал, что наиболее оптимальной температурой для получения наноструктур карбида кремния является 600°C.

Авторы благодарят к.ф.-м.н. Диханбаева К.К. за помощь в подготовке образцов пористого кремния, профессора Ксин Джанга – директора Института Материаловедения Университета г. Зиген (Германия) за предоставленную возможность использования оборудования.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Комитета Науки МОН РК № 3823/ГФ4.

Литература

[1] Latu-Romain L. and Ollivier M. Silicon carbide based one-dimensional nanostructure growth: towards electronics and biology perspectives // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2014. – Vol.47. – P. 203001.

[2] Кузнецов В. Л., Усольцева А. Н., Мазов И. Н. Общие закономерности формирования углеродных наноструктур и нитевидных кристаллов карбида кремния на поверхности металлических катализаторов // Рос. Хим. Ж. – 2004 – т. XLVIII - №5 – С. 37-45.

[3] Weimin Zhou, Yafei Zhang, Xiaoming Niu, and Guoquan Min. One-Dimensional SiC Nanostructures: Synthesis and Properties // Springer – June 2008 – Chapter 2. – P. 17-44.

[4] Junho Jeong, Gwi-Sang Chung, Shigehiro Nishino. Raman Scattering Investigation of Polycrystalline 3C-SiC Film Deposited on SiO₂ by Using APCVD with Hexamethyldisilane //Journal of the Korean Physical Society. – 2008. – Vol. 52, No. 1. – P. 43-47.

[5] Keith B. Dillon, David W. H. Rankin. Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds // Royal Society of Chemistry. – 20 December, 2000. – Vol.33 - P. 311.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

А.К. Кенжегулов^{1,2}, А.А. Мамаева¹, А.В. Паничкин¹

¹АО «Институт металлургии и обогащения», ул. Шевченко, д. 29/133, г. Алматы, Республика Казахстан

² НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева», ул. Сатпаева 22а, г. Алматы, Республика Казахстан
kazakh_1403@mail.ru

Аннотация

Кальций-фосфатные покрытия получены методом высокочастотного магнетронного распыления на титановой подложке. Проведены склерометрические исследования на прочность сцепления сформированных покрытий с подложкой, при разных значениях толщины пленок 0.09 мкм, 0.72 мкм и 1.6 мкм. Определено, что с увеличением толщины покрытия из гидроксипатита до 1.6 мкм происходит улучшение адгезионных характеристик. Метод склерометрии является полезным методом для получения сравнительных значений адгезионной прочности для твердых покрытий, сформированных на подложке.

Введение

Кальций-фосфатные (КФ) соединения, содержащие гидроксипатит (ГА) на сегодняшний день являются наиболее востребованными и реализуемыми в медицинских приложениях, например, при изготовлении цемента для регенеративной хирургии [1] или формирования биосовместимых покрытий [2-4]. В настоящее время разработан ряд методов для создания покрытий ГА на металлических имплантатах, которые уже имеют коммерческие приложения: плазменное напыление, микродуговое оксидирование, методы, основанные на кристаллизации покрытий из различных растворов, метод детонационно-газового напыления, электрохимическое осаждение, золь-гель покрытия погружением и др. Каждая методика имеет свою область применения и определенные ограничения [5].

Как показывают современные исследования, использование метода магнетронного распыления обеспечивает получение высокой адгезионной прочности между подложкой и покрытием. Одной из важнейших характеристик биосовместимых покрытий является их прочность сцепления к подложке. Для оценки прочности сцепления покрытий и их физико-механических свойств используют метод склерометрии (scratch test). Метод скретч-теста является простым, полуколичественным методом, который может быть использован для измерения адгезионной прочности различных систем подложки-покрытия. Он включает в себя применение нормальной нагрузки на поверхность образца через индентор, который перемещается по поверхности образца с постоянной скоростью.

Покрытия полученные методом магнетронного распыления обладают наиболее высокой адгезией к подложке по сравнению с другими способами. Это связано с возможностью комбинирования очистки поверхности подложки ионной бомбардировкой с последующим проведением напыления [5].

Целью работы являлось исследование адгезионных свойств кальций-фосфатных покрытий на титановой подложке марки ВТ1-0 сформированных с помощью плазмы ВЧ магнетронного разряда.

Материалы и методы исследований

Для нанесения КФ покрытий использовалась модернизированная установка на базе ВУП-5М. Рабочая частота ВЧ генератора 5.28 МГц. Нанесение кальций-фосфатных покрытий на титановую подложку проводилось в атмосфере Ar, на рабочем давлении в камере 0.1 Па. Расстояние между мишенью и подложкой составило 40 мм, время нанесения покрытий в зависимости от необходимой толщины составляло 10, 80, 190 мин.

Сначала давление в реакционной вакуумной камере понижалось до значения $9 \cdot 10^{-3}$ Па. Подложка нагревалась до температуры 900°C. Далее в камеру подавался аргон марки ОСЧ до достижения и стабилизации в камере рабочего давления 0.1 Па. Поток газа осуществлялся автоматически с помощью системы регулятора расхода газа РРГ-3 с точностью ± 0.1 Па. Затем включался ВЧ генератор, и в рабочем объеме вакуумной камеры между мишенью и подложкой в газовой среде аргона зажигалась ВЧ-плазма. Мощности излучения генератора 200 Вт.

В качестве подложек использовались пластины титана марки ВТ1-0. Мишенью являлся диск диаметром 120 мм из спрессованного порошкообразного ГА.

Изучение профилей концентрации основных элементов по глубине полученных КФ пленок осуществлялось методом Оже спектроскопии на приборе Шхуна-2 (НПО «Электрон», Россия). Адгезионные свойства КФ покрытий измерялись с помощью скретч-тестера Revetest (CSM Instruments, Швейцария). Исследование фазового состава полученных образцов проводилось с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker, США) в Национальной научной лаборатории коллективного пользования АО «Институт металлургии и обогащения».

Результаты и обсуждение

Адгезия подготовленных КФ покрытий измерялась методом склерометрии. Параметры скретч-теста: максимальная нагрузка составляла 2 Н, скорость изменения нормального нагружения на образец 2 Н/мин, скорость перемещения индентора 7 мм/мин, длина царапины 7 мм, радиус кривизны наконечника 20 мкм.

Адгезионные свойства измерялись на покрытиях с толщинами 0.09 мкм, 0.72 мкм и 1.6 мкм. Эти результаты контролировались с помощью встроенного оптического микроскопа прибора Revetest.

На образце сформированного толщиной 0.09 мкм (время напыления 10 минут) разрушение КФ покрытия начинается при силе нагружения индентора 0.27 Н, при этом происходит резкое возрастание, как АЭ, так и КС, что подтверждает начало процесса деструкции покрытия. При более толстом покрытии с толщиной покрытия 0.72 мкм (время напыления 80 минут) зависимости КС и АЭ показывают другие изменения. Наличие первых незначительных изменений амплитуды АЭ обусловлено параметрами шероховатости поверхности. По мере увеличения силы нагружения происходит разрушение покрытия, но при дальнейшем перемещении индентора отсутствуют видимые признаки разрушения покрытия, как в зоне царапания, так и по ее краям. Разрушение адгезии покрытий КФ происходило при нагрузке 0.85 Н. Необходимо отметить то, что одна из трёх царапин, сделанной на КФ покрытии толщиной 0.72 мкм, так и не привела к разрушению покрытия при нагрузке 2 Н. На оптической фотографии царапины (рисунок 1) был заметен деформационный фронт в виде волн идущих впереди иглы, что свидетельствует о пластичности покрытия [6]. Отсутствуют вспучивания поверхности вблизи царапины, что свидетельствует о высоком значении адгезии, а покрытие, вероятно, имеет структуру, повторяющую структуру самой поверхности. Из представленных данных на графике зависимостей АЭ и КС и силы нагружения определено, что покрытие подвергалось к моменту начала разрушения.

В случае покрытия, сформированного при толщине 1.6 мкм режим повреждения покрытия отличался от тонких покрытий КФ. Наблюдался образование расколов и сколов вдоль царапания при нагрузке 0.54 Н. При силе нагружения индентора 0.81 Н игла продавливает покрытие, это было заметно по данным на оптической микроскопий. Начало разрушения пленки начинается с силой значения 0.81 Н, но даже при нагрузочной силе 2Н на КФ покрытие не было выявлено разрушение. Причиной высокой прочности адгезии представляет собой тонкий оксидный слой TiO_2 , что способствует образованию сильной ковалентной связи между подложкой и покрытием [7].

В итоге, исходя из сравнительного анализа склерометрии, можно сказать о том, что пленки при меньшей толщине (0.09 мкм) претерпевают разрушение, тогда как, при более толстых толщинах (0.72 и 1.6 мкм) не наблюдалось разрушение даже при силе нагружения 2Н. Поскольку, пленки с толщиной 0.72 и 1.6 мкм обладали достаточной прочной адгезией и когезионным сопротивлением.

Заключение

Проведен анализ экспериментальных результатов исследований структуры и адгезионных свойств КФ покрытий разной толщины 0.09 мкм, 0.72 мкм и 1.6 мкм. Установлено, что с увеличением толщины кальций-фосфатной покрытий до 1.6 мкм происходит улучшение адгезионных свойств. Пленки с толщиной 0.72 и 1.6 мкм обладали достаточной прочной адгезией и когезионным сопротивлением.

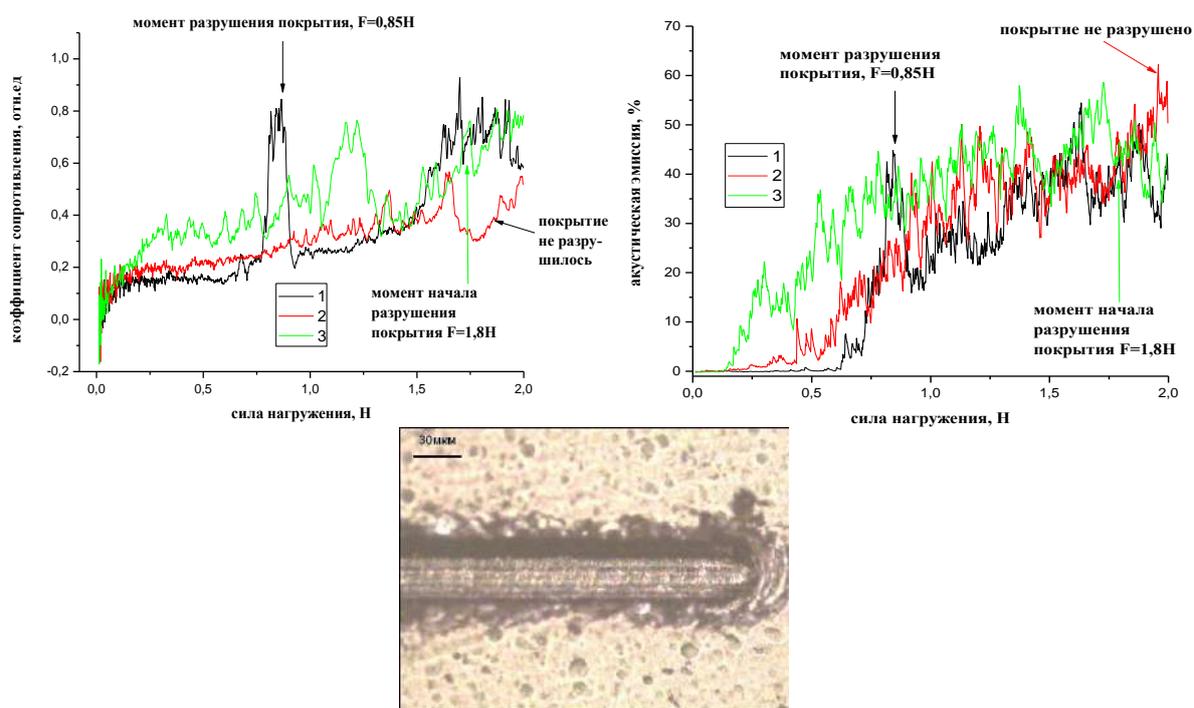


Рисунок 1 – Изменение КС, сигнала АЭ при увеличении приложенной нагрузки для КФ покрытий и фотографии поверхности при нагрузке $F = 2$ Н

Литература

1. Schnettler R., Stahl J.P., Alt V., Pavlidis T., Dingeldein E., Wenisch S. Calcium phosphate-based bone substitutes. *European journal of trauma*. **2004**. 30(4). 219–229.
2. Pichugin V.F., Surmenev R.A., Shesterikov E.V., Ryabtseva M.A., Eshenko E.V., Tverdokhlebov S.I. The preparation of calcium phosphate coatings on titanium and nickel-titanium

by rf-magnetron sputtered deposition: composition, structure and micromechanical properties. *Surf. Coat. Technol.* **2008**. 202(39). 13–20.

3. Sun L., Berndt C.C., Gross K.A. et al. Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: a review. *Biomed. Mater. Res.* **2001**. 58(5). 570–592.

4. Callahan, T.J., Gantenberg, J.B., and Sands, B.E., Calcium phosphate coating draft guidance for preparation of food and drug administration submissions for orthopedic and dental endosseous implants // Characterization and performance of calcium phosphate coatings for implants: ASTM STP 1196, Emanuel Horowitz and Jack E. Parr, ASTM, Philadelphia, **1994**, 185-197.

5. Yang Y., Kim K.H, and Ong J. L., A review on calcium phosphate coatings produced using a sputtering process – an alternative to plasma spraying. *Biomaterials.* **2005**. 26. 327–337.

6. A. von Keudell. Surface processes during thin-film growth. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2000**. 9. 445.

7. Родионов И.В., Создание биосовместимых покрытий на медицинских титановых имплантатах анодированием в серноокислых электролитах // Перспективные материалы. №6, 2008. С. 45-54.

УДК537.635

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЭПР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ СОСТОЯНИЙ РЯДА ОБРАЗЦОВ, СОДЕРЖАЩИХ САМАРИЙ И ЭРБИЙ

Кожамуратова¹, Ю.А Рябкин², Т.Б Байдинов¹, Д.А Муратов², Б.А Рақыметов², Р.Е Бейсенов², А Мереке², Б.А.Байтимбетова²

1. Кыргызский Национальный университет, г. Бишкек

2. Физико-технический институт МОН РК, г. Алматы

В работе представлены результаты изучения методом электронного парамагнитного резонанса соединений $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 2\text{MDAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{MDAA}$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ErCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ErCl}_2 \cdot \text{MDAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ErCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Установлено, что параметры спектров этих образцов в течение суток не меняются. Однако, за более длительное время параметры спектров ЭПР могут претерпеть значительные изменения. Это говорит о том, что за это время со структурой образцов произошли заметные изменения. Надо полагать, что это может привести к изменению эффективности использования этих образцов в производстве при длительном их хранении.

Бұл жұмыста $\text{SmCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 2\text{MDAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{MDAA}$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ErCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ErCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ErCl}_2 \cdot \text{MDAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ErCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ қосылыстардың электронды парамагнитті резонанс әдісімен зерттелген нәтижелері ұсынылады. Осы үлгілер спектрінің параметрі тәулік бойы өзгеріске ұшырамайтыны анықталды. Алайда ұзақ уақытта (мысалы: 38 күн) ЭПР спектрінің параметрі едәуір өзгереді. Бұл, осы уақыт аралығында үлгілердің құрылымында айтарлықтай өзгерістер болғанын көрсетеді. Демек бұл үлгілерді ұзақ уақыт сақтау, олардың өндірісте қолдануда тиімділігін өзгертуге әкеп соғу мүмкін.

Хорошо известно что редкоземельные элементы и их соединения широко используются в различных областях науки, техники и производства. Особый интерес представляют координационные соединения РЗЭ с органическими лигандами. Они применяются в радиоэлектронике, при создании квантовых генераторов, в качестве люминофоров, в аналитической химии при разделении редкоземельных элементов.

Систематическое изучение комплексов редкоземельных элементов с различными амидами и их производными началось довольно давно [1-3]. Однако, в литературе отсутствуют сведения о координационных соединениях метиленацетамида с нитратами, хлоридами самария и эрбия, что определяет своевременность и актуальность проводимых исследований в этом направлении.

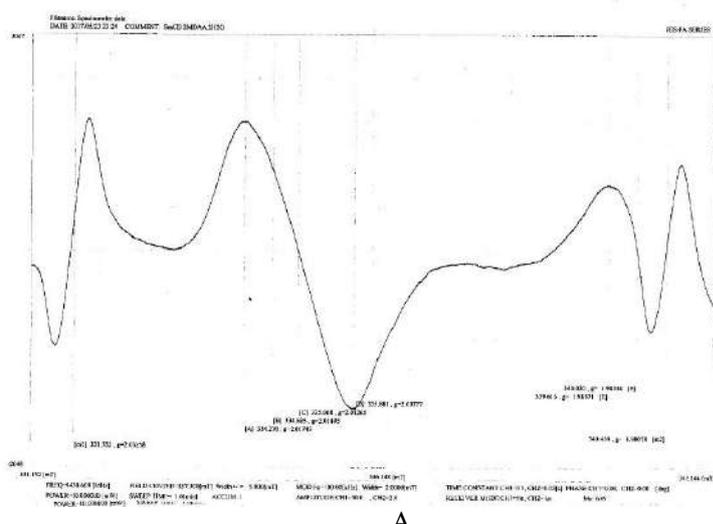
Изотермическим методом растворимости при 298К изучены растворимость и твердые фазы в системах: $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{ErCl}_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Установлено образование конгруэнтно растворимых в воде соединений со следующим соотношением реагирующих компонентов $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ErCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Определены концентрационные пределы их кристаллизации в этих системах. Все соединения выделены в кристаллическом виде и идентифицированы изучением ряда физико-химических методов: например, методом растворимости в растворителях с различной диэлектрической проницаемостью и плотностью. По полученным данным рассчитаны их удельные и молекулярные объёмы. А также проведено их изучение методами ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа. На основе данных ИК спектроскопии сделан вывод о том, что координационная связь между лигандами и ионами самария и эрбия осуществляется через атомы кислорода карбонильных групп метиленацетамида. Предложены предполагаемые строения соединений. Рассчитаны интенсивности линий и межплоскостные расстояния, параметры элементарной ячейки, значения рентгеновской плотности кристаллов и установлено, что кристаллические решетки исследуемых соединений относятся к моноклинной сингонии. [4]

В настоящей работе приведены ЭПР спектры этих соединений и дано их обсуждение.

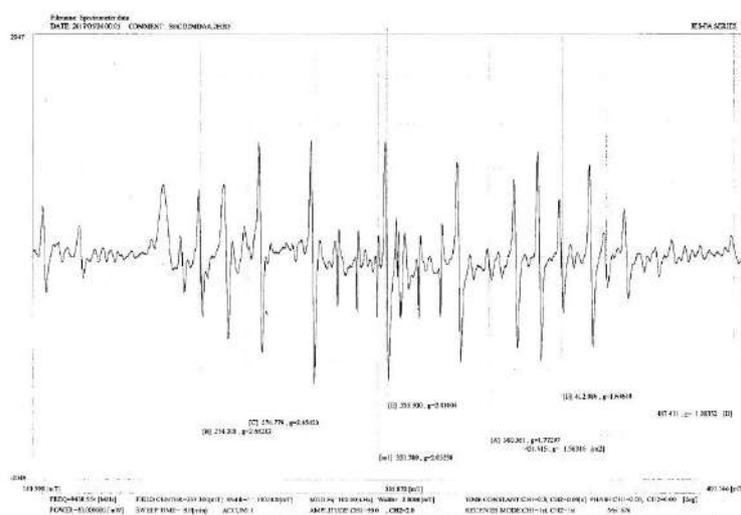
Спектры образца с самарием. Записи спектров на рисунке 1а и рисунке 2 сделаны от одного и того же образца, но в разное время с интервалом в 38 дней. Образцы брались из одной и той же тары и представляли собой мелкий порошок. Видно, что спектры этих образцов заметно отличаются, что свидетельствует о том, что с их структурой за это время произошли некоторые изменения. Это надо иметь в виду при использовании образцов в производственных целях. В то же время опыт показывает, что запись одной и той же навески этого образца в течение одного рабочего дня не приводит к заметному изменению вида спектра.

Следует отметить что спектр ЭПР этого образца имеет очень сложный вид. К сожалению, его расшифровка на данный момент без каких-либо дополнительных сведений о его структуре и присутствия неизвесных примесей весьма затруднительна.

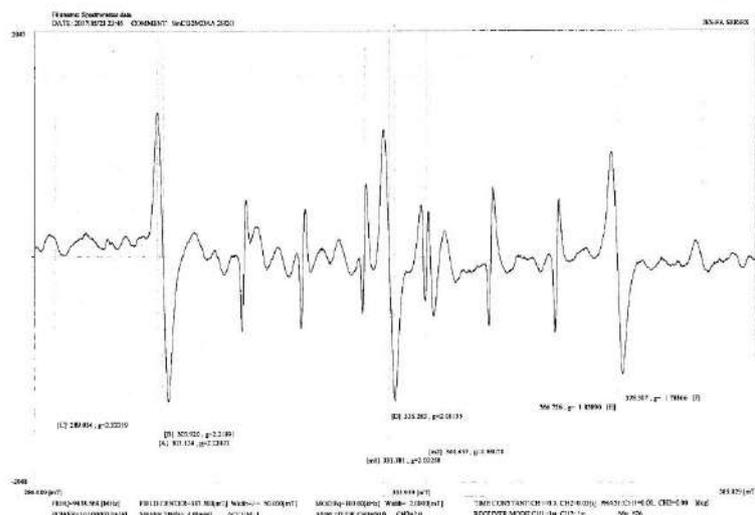
Измерения спектров образцов проводились при комнатной температуре на японском спектрометре фирмы Jeol, работающем в 3-х см диапазоне длин волн. Спектры ЭПР изучаемых образцов записывались на трёх развёртках магнитного поля спектрометра: 5 мТ, 50 мТ, 150 мТ. На рисунке 1 приведены спектры ЭПР образца $\text{SmCl}_2 \cdot 2\text{MDAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, записанных на этих развёртках.



A

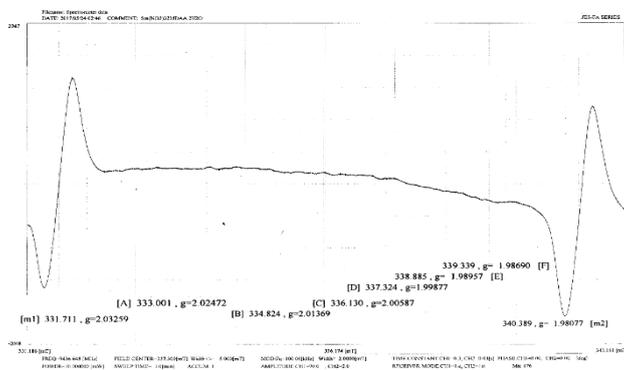


B

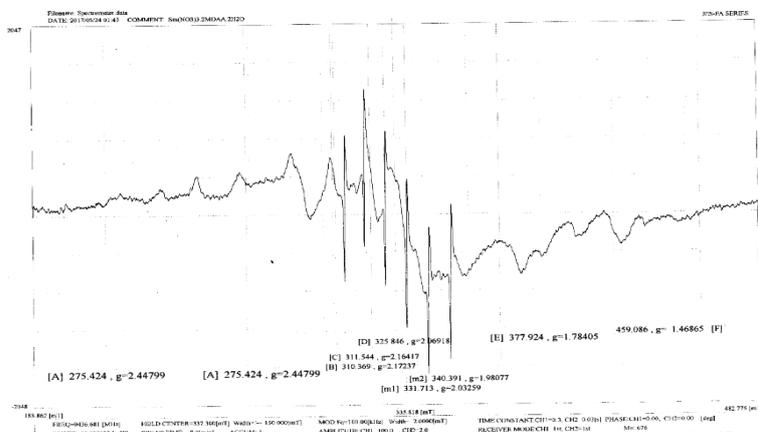


C

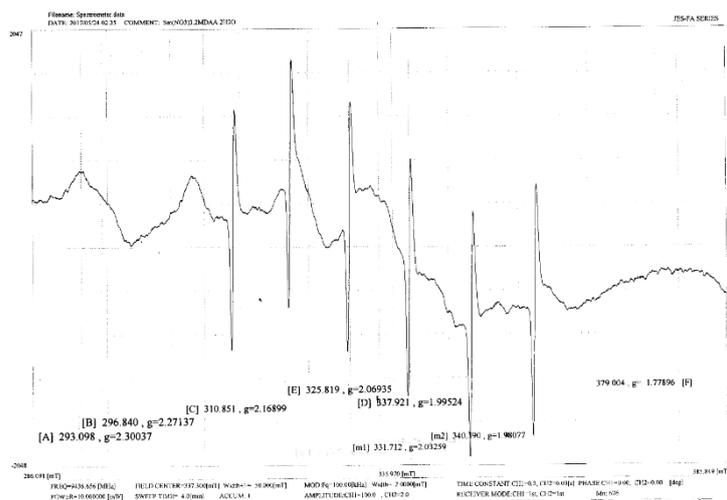
Рисунок 1 - Спектры ЭПР образца $\text{SmCl}_3 \cdot 2\text{MDAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. А) $H_p = 5 \text{ mT}$, В) $H_p = 50 \text{ mT}$, С) $H_p = 150 \text{ mT}$



A

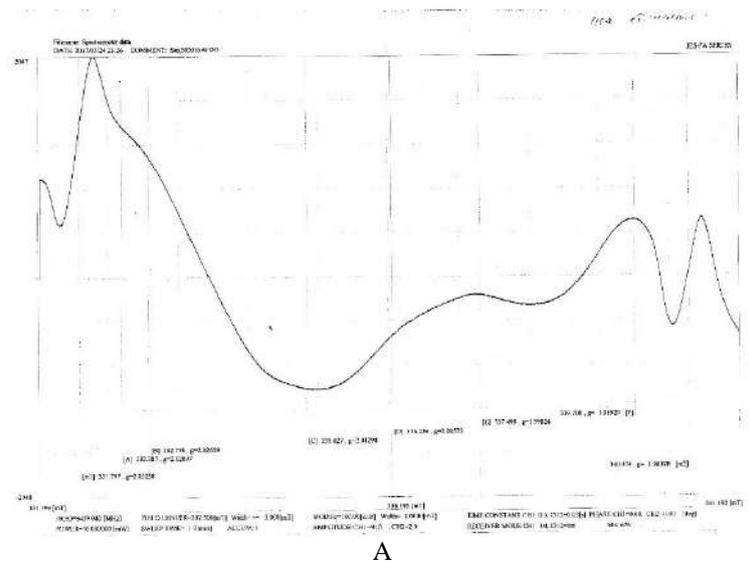


B

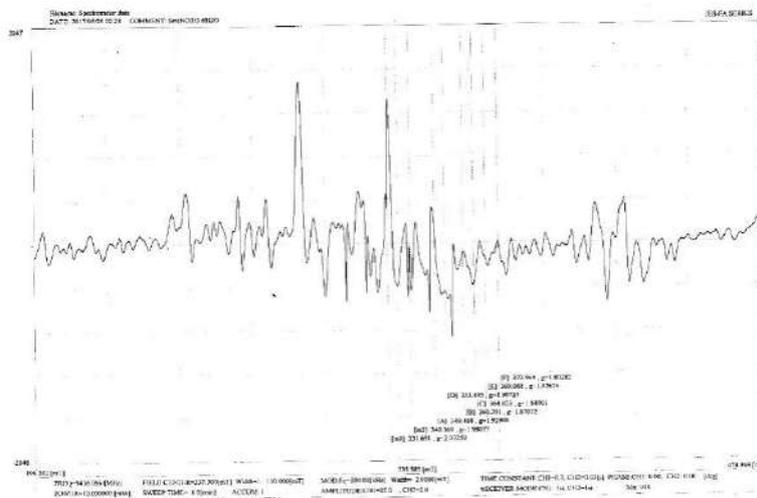


C

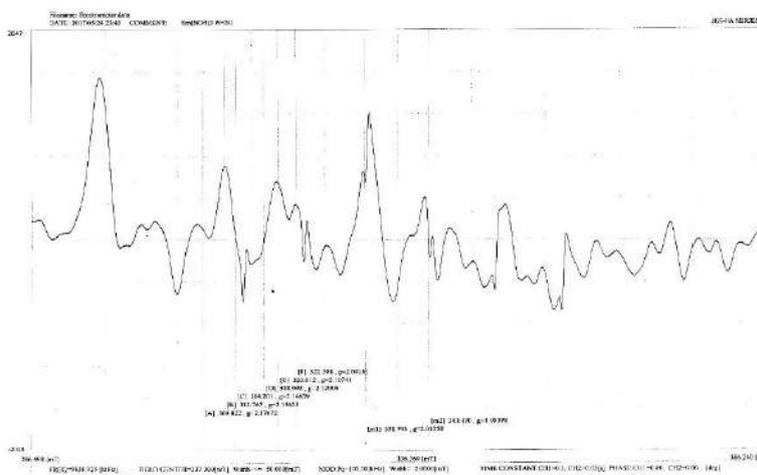
Рисунок 2 - Спектры ЭПР образца $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{MDAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. А) $H_p=5$ mT, В) $H_p=50$ mT, С) $H_p=150$ mT

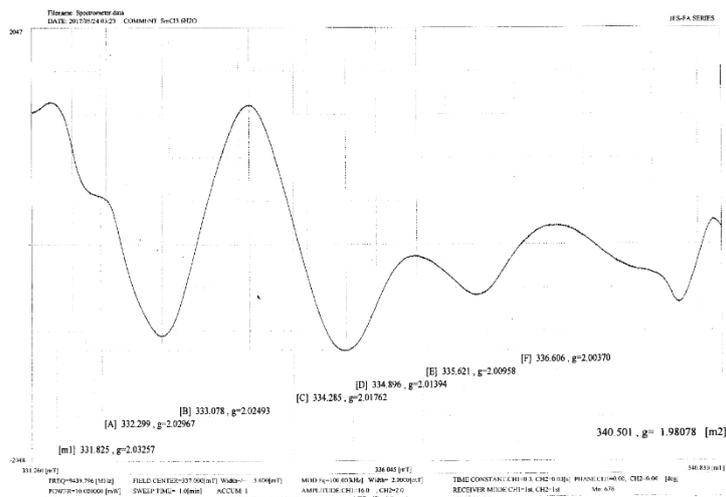


A

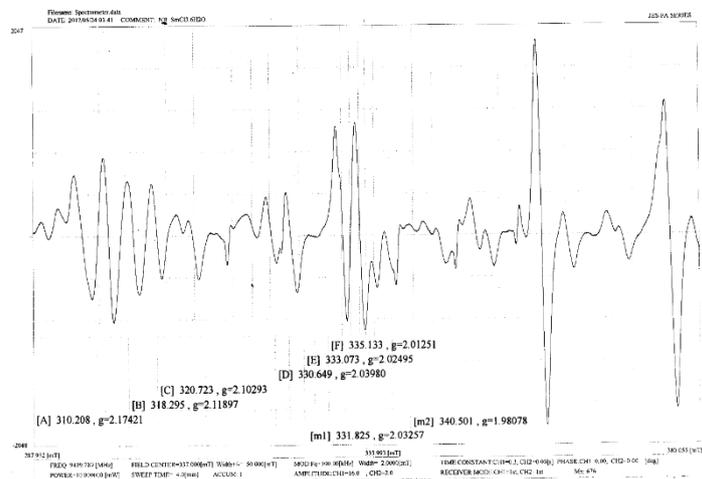


B

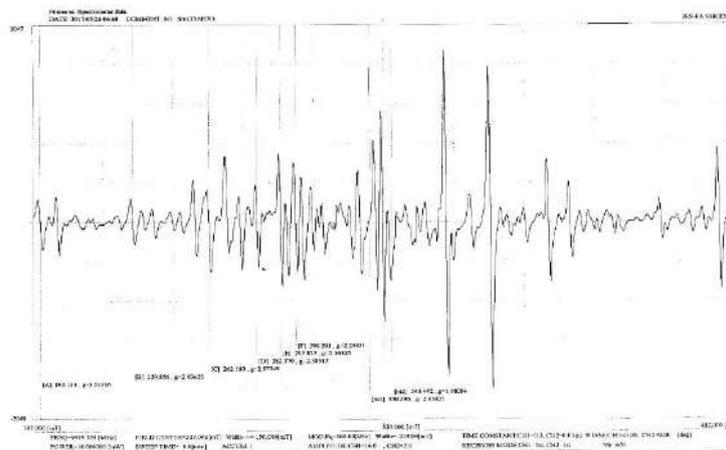




A

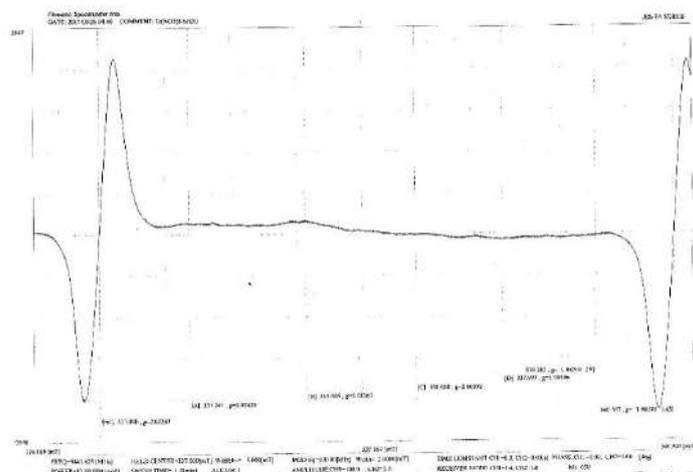


B

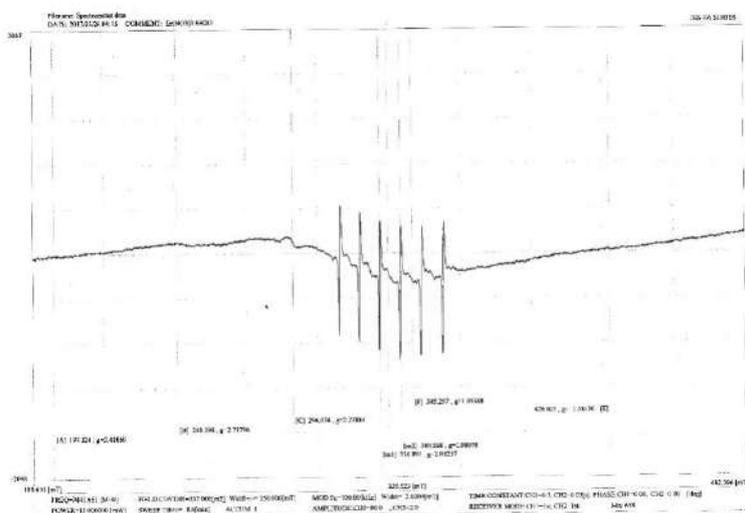


C

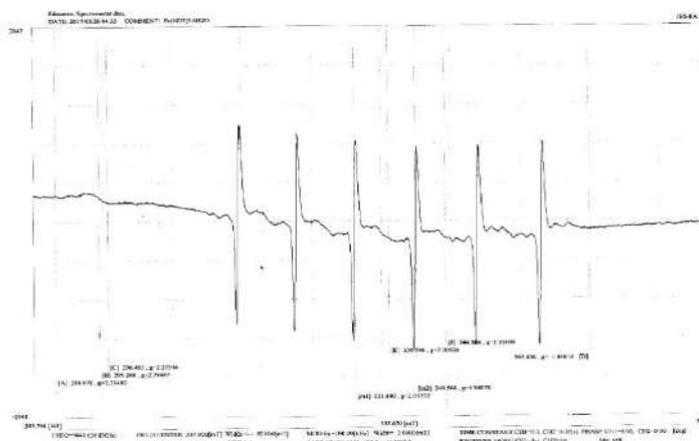
Рисунок 4 - Спектры ЭПР образца $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. А) $H_p=5$ мТ, В) $H_p=50$ мТ, С) $H_p=150$ мТ



A

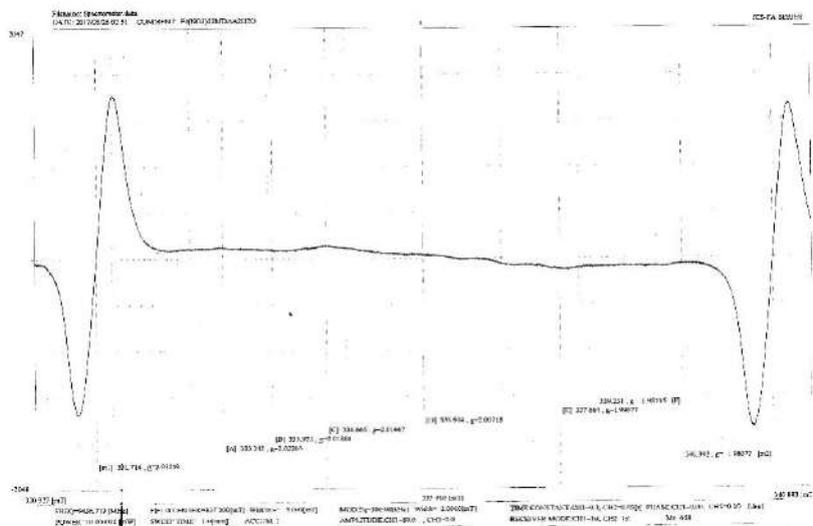


B

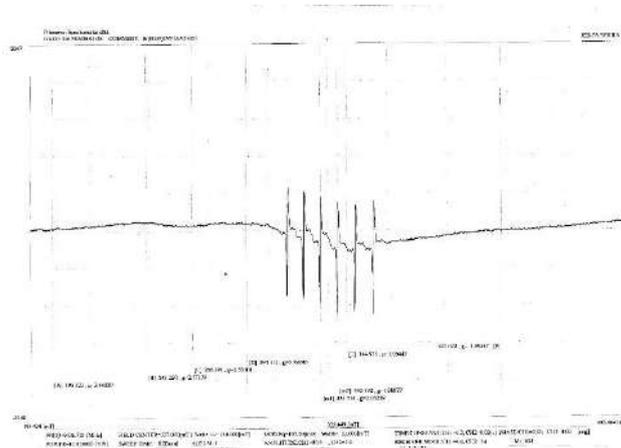


C

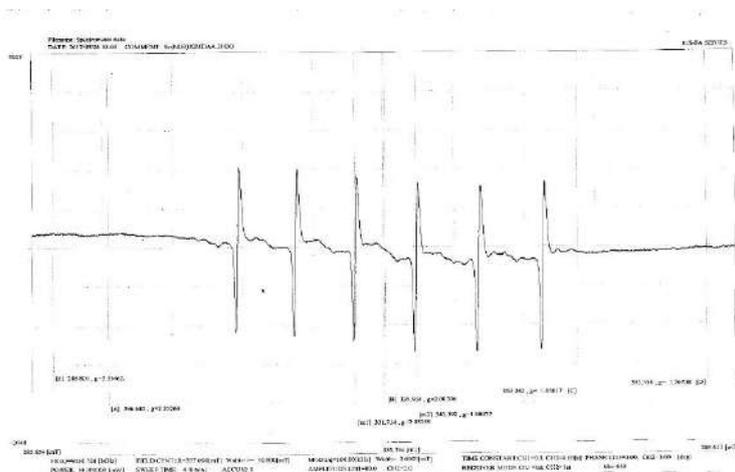
Рисунок 5 - Спектры ЭПР образца $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. А) $H_p=5$ mT, В) $H_p=50$ mT, С) $H_p=150$ mT



A



B

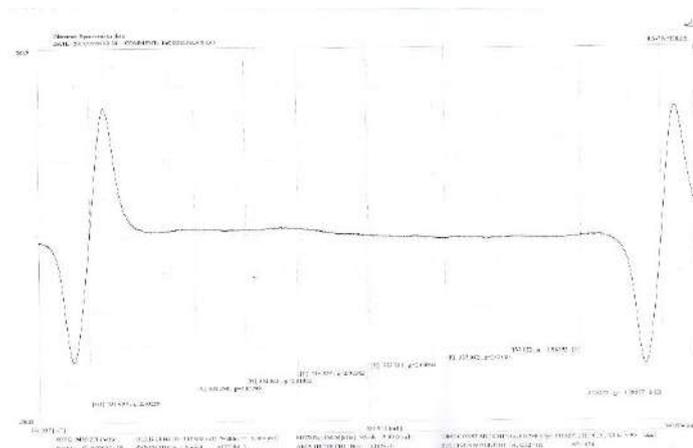


C

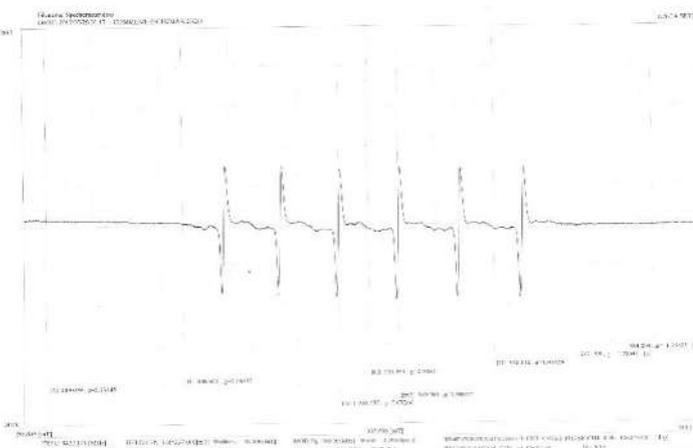
Рисунок 6 - Спектры ЭПР образца $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{MDAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. А) $H_p = 5$ мТ, В) $H_p = 50$ мТ, С) $H_p = 150$ мТ

В качестве контроля условий записи изучаемого спектра использовался встроенный в резонатор образец Mn^{2+} в MgO . Между 3 и 4 компонентами этого спектра обычно записываются компоненты спектра изучаемого образца с g -фактором порядка 2.

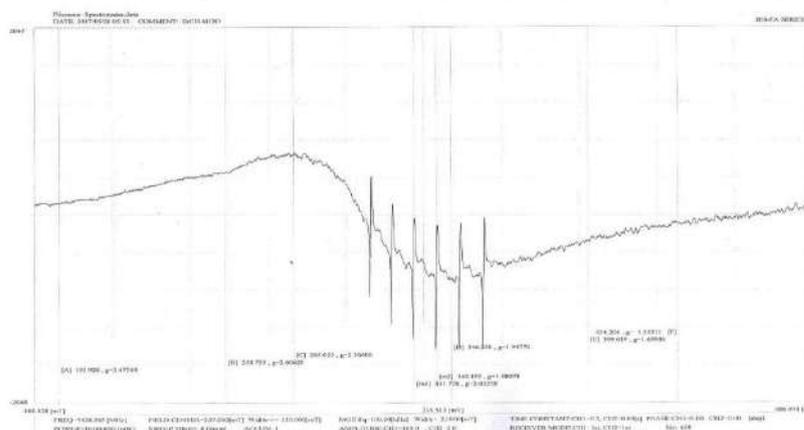
Это позволяет контролировать условия записи спектров, что при их обработке ведет к получению результатов при идентичных параметрах эксперимента ЭПР.



A



B



C

Рисунок 3 –Спектры образца а) $ErCl_3 \cdot 2H_2O$; в)

Таким образом, в работе приведены результаты исследования методом электронного парамагнитного резонанса координационных соединений метиленацетамида. Получены спектры ЭПР образцов $\text{SmCl}_3 \cdot 2\text{MDAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ErSmCl}_3 \cdot 2\text{MDAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Приведено обсуждение полученных спектров, отмечается сложный спектр образца с самарием, тогда как спектр образца с эрбием значительно проще. Не исключено, что это может быть связано и с качеством предоставленного образца. В любом случае, следует ожидать от образца с эрбием меньшей активности при его использовании в производственных процессах.

Литература

1. Каткова М.А., Витхуновский А.Г., Бочкарев М.Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов.//Успехи химии. Т.74, №12.-С.1095-1213.
2. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Вельтюнов С.В., Гава С.А., Дробезко В.Н. "Сверхчувствительные" переходы в спектрах люминесценции ионов самария и европия в растворах некоторых комплексов.//Докл. АН СССР, 1975. Т.220, №5. -С.1133-1136.
3. Сулайманкулов К.С., Балбаев М., Нарынбаев Р. Способ извлечения РЗЭ из концентратов. Авт. свидетельство №4518075 от 22.10.1990 г.
- 4.Кожамуратова Э.А., Байдинов Т.Б. Системы $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 298К.//Проблемы современной науки и образования. Иваново. 2016. №17 (59) -С.27-32.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПММА И РИСОВОЙ ШЕЛУХИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИГА

**Курбанова З.Н., Терюкалова Н.В., Ким С., Смагулова Г.Т.,
Приходько Н.Г., Мансуров З.А.**

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. Аль-Фараби 71, Алматы Казахстан
Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра 172, Алматы, Казахстан
zuli.95@mail.ru

В настоящее время существуют различные методы получения углеродсодержащих композиционных волокон, различающиеся по способу получения первичных волокон-прекурсоров. Электроспиннинг ввиду простоты аппаратного исполнения, высокой эффективности и возможности масштабирования, является одним из самых перспективных методов получения различных волокон.

В данной работе для получения композитных волокон, основой которых являются ультратонкие волокна с содержанием различных добавок, применялся метод электроспиннинга. Были получены ультратонкие волокна на основе полиметилметакрилата (ПММА) с добавлением карбонизированной рисовой шелухи (КРШ). Для этого 1,5 масс. % раствор ПММА смешивали с КРШ, с удельной поверхностью 134,1 м²/г. Для получения гомогенной дисперсии ПММА и КРШ, полученную смесь подвергли воздействию ультразвука. Приготовленную смесь помещали в шприц, на металлическую иглу подавали отрицательный заряд, а на подложку положительный. Напряжение подавали с помощью источника постоянного напряжения. Напряжение составляло 9 В, межэлектродное

расстояние – 30 см. Расход полимерного раствора составлял 0,83 мкл/сек, при котором весь выходной раствор вытягивается в волокно. Результаты исследований показали, что метод электроспиннинга является эффективным методом для получения углерод-полимерных волокон на основе ПММА и наноструктурированного углеродного материала на основе карбонизированной рисовой шелухи. Полученные композиционные углерод-полимерные волокна были исследованы с помощью ближнепольной оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Исследования показали, что частицы углеродного материала на основе КРШ равномерно распределены по полимерному волокну. Диаметр волокон лежит в диапазоне 500 нм – 1 мкм. Диаметр частиц карбонизированной рисовой шелухи составляет 20-50 мкм. Исследование адсорбционной активности углерод-полимерных волокон, полученных методом электроспиннинга по метиленовому голубому показали, что полученный материал обладает эффективностью поглощения равной 281,5 мг/дм³, что в сравнении с известными аналогами показывает преимущество полученного продукта. Полученные данные показывают перспективность применения метода электроспиннинга для получения композиционных волокон различного функционального назначения, в том числе для очистки воды.

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ РЕАКТОР ДЛЯ ПЛАВКИ БАЗАЛЬТА С АВТОНОМНЫМ НАГРЕВОМ ЛЁТКИ ВЫПУСКА СТРУИ РАСПЛАВА.

**Лукьященко В.Г., Акназаров С.Х., Мессерле В.Е., Мансуров З.А., Устименко А.Б.,
Умбеткалиев К.А., Шевченко В.Н., Головченко Н.Ю., Головченко О.Ю.**

Институт проблем горения, г. Алматы. ул. Богенбай батыра 172

В Институте проблем горения спроектирован, разработан и изготовлен трёхфазный управляемый реактор с электромагнитным перемешиванием расплава с помощью поперечного магнитного поля, создаваемого электромагнитом с тремя полюсами, охватывающим вертикальную плавильную камеру. Электромагнитные катушки на полюсах включены последовательно с тремя силовыми электродами [1, 2].

Электромагнитное перемешивание улучшает гомогенизацию расплава и снижает энергозатраты на плавление сырья. Так, опытным путём получено, что энергозатраты на плавление базальта с модулем кислотности в интервале 1,2-4,5 не превысили 0,85 кВт·ч/кг, что существенно ниже, чем во всех известных технологических схемах (вагранки, газовые, электрические и ВЧ печи).

Выпуск расплава производится через летку, расположенную по центру дна камеры. На рис. 1 представлен электромагнитный реактор (ЭМР). Производительность ЭМР по расплаву, который вытекает в виде струи через летку, составляет до 250 кг/ч, поэтому здесь не могут быть использованы известные медные водоохлаждаемые сопла, которые применяются в печах и реакторах производительностью несколько тысяч кг/ч. Нами были опробованы летки из нитрида кремния, которые нейтральны к расплаву в статическом состоянии, но при омывании струей они подверглись износу.

На рис. 2 показана летка, отработавшая более 8 часов, где приведен износ материала летки. Поэтому материалом для леток, впрессованных в водоохлаждаемую обойму, был выбран графит и силицированный графит.



Рис 1. Электромагнитный реактор и струя расплава базальта, вытекающая из него

В процессе экспериментальных исследований, происходило застывание расплава в лётке и прекращение истекания его струи. Для устранения этого явления был предложен подогрев лётки током, протекающим через расплав между центральным вертикальным четвертым электродом и лёткой. Центральный четвертый электрод выполняет также функцию затвора лётки в случае необходимости прекращения выпуска расплава. Схема подключения основного регулируемого трехфазного источника питания (ИП-1) и дополнительного регулируемого источника постоянного тока (ИП-2) показана на рисунке 3. В целях электробезопасности обслуживания ЭМР его силовое электропитание осуществляется через разделительный трансформатор 0,4/0,4 кВ с изолированной нейтралью мощностью 250 кВа. В процессе экспериментов мощностью ИП-2 по отношению к ИП-1 не превышала 15 % , а температура истекающей струи, замеренная оптическим пирометром Ircon Ultrimax Plus UX10P (США), варьировалась от 1150 °С до 1570 °С.



Рис. 2 Образец лётки из нитрида кремния, проработавшей 8 часов.

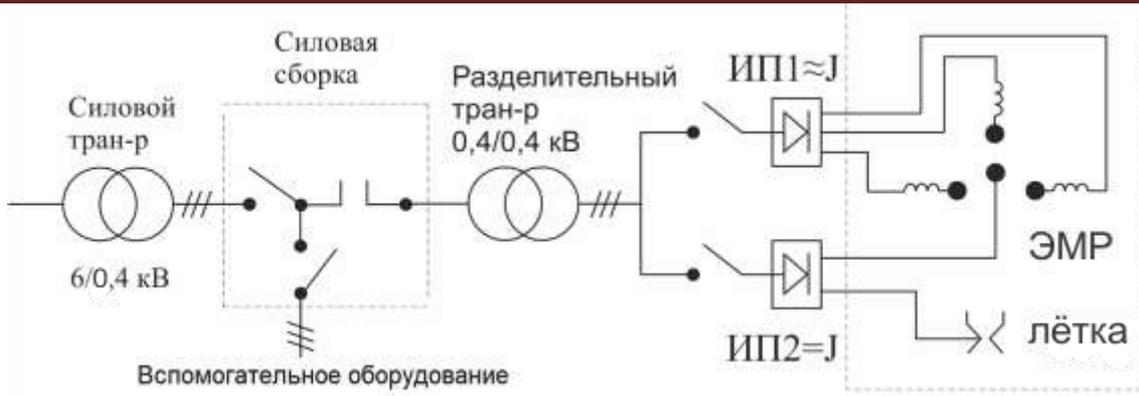


Рис.3 Схема силового электропитания ЭМР

Варьируя температуру выпуска расплава с помощью ИП-2, исходя из поставленной задачи, можно получать тонкие и штапельные супертонкие волокна. На качество и диаметр базальтовых волокон, раздуваемых из струи расплава, оказывает влияние, как модуль кислотности исходного сырья $M_k = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO}$, так и вязкостью расплава, которая резко зависит от температуры истекающей струи, что иллюстрирует Рис.4 [3].

Таким образом, с помощью подогрева летки и расплава в нижней части плавильной камеры с помощью дополнительного регулируемого источника постоянного тока ИП-2, включенного в цепь центральный электрод-расплав-летка (обойма летки), можно подбирать оптимальные температурные режимы истекающей струи базальтового расплава исходя из значений модуля кислотности исходного сырья $M_k = 1,2-5,0$ и задачи получения базальтовых волокон супертонких диаметром 3-6 мкм, тонких, диаметром 4-12 мкм, утолщенных, диаметром 13-25 мкм и грубых, диаметром свыше 25 мкм [4].

Раздув струи расплава в базальтовые волокна может осуществляться с помощью вертикальной дутьевой головки, горизонтальной вращающейся тарелкой или трех или четырех валковой центрифуги.

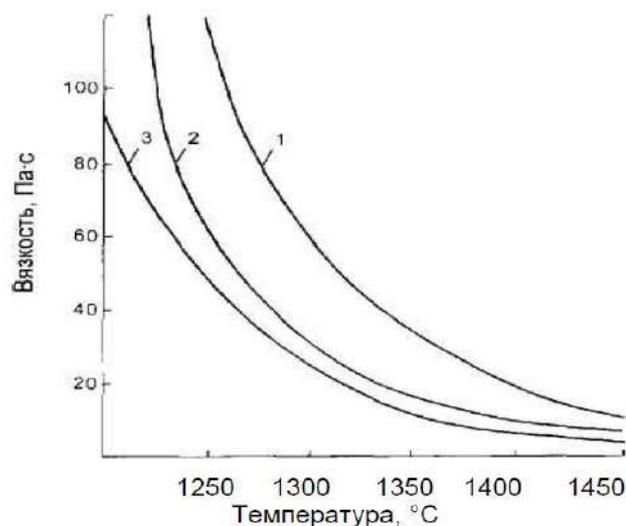


Рис. 4 – Температурная зависимость вязкости расплавов базальта (1), диабаза (2), габбро (3)

Литература

1. Карпенко Е.Н., Лукьященко В.Г., Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Плазменный электромагнитный реактор и технологическая установка для переработки энергетических шлаков и получения минерального волокна // Энергетик. - М.: Энергопрогресс, 2012. - № 3. - С.41-44.
2. Патент РК № 18229. Лукьященко В.Г., Мессерле В.Е., Нестеренков А.Г. Шевченко В.Н., Устименко А.Б., Осадчий С.Ф., Гольш В.И., Нестеренков В.А. Электромагнитный технологический реактор (варианты) и стержневой электрод, используемый в реакторе. Бюл. № 1 от 15.01.2007.
3. http://new.elib.altstu.ru/journals/Files/pv2006_02_2/pdf/158tatarintseva_o.pdf
4. <http://helpiks.org/8-90849.html>

СОЗДАНИЕ ЭКРАНИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА ОТ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ДОБАВКАМИ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА

Лесбаев А.Б.¹, Elouadi B.², Манаков С.М.², Мансуров З.А.¹

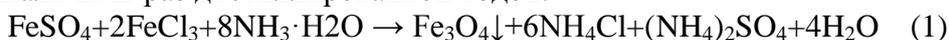
¹Институт проблем горения, 050012, Казахстан, г. Алматы, ул. Богенбай батыра, 172

²Казахский Национальный университет им. аль – Фараби, Казахстан, г. Алматы
тел: (727) 2391136, e-mail: i_dos_90@mail.ru

Активное использование электромагнитного ресурса, связанное с развитием радиосвязи и различных систем передачи и дистанционной обработки информации, телевидения, мобильной связи, радиолокации и радионавигации, приводит к появлению дополнительного электромагнитного фона. Электромагнитное излучение различной частоты используются в качестве приема-передающего, управляющего или энергетического канала, разделенного во времени и по частоте с помощью радиотехнических устройств, и локализованного в пространстве с помощью антенных устройств и экранов. [1]

Для защиты от электромагнитное излучение используются радиопоглощающие материалы или же материалы отражающие электромагнитное излучение. Сейчас разработаны и разрабатываются многочисленные экранирующие материалы, где лидируют материалы с добавками нанокмполитов. Ведь исследования наноматериалов привели к тому, что в последние десятилетия активно создаются новые материалы с пониженной размерностью. Среди их многообразия можно выделить магнитные наноматериалы, например магнитные однодоменные частицы, которые нашли широкое применение в различных областях техники [2 – 6].

В работе для синтеза магнетита использован сульфат железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, треххлористое железо $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 25 % - ный водный раствор аммиака. Для проведения реакции 18,064г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (молярная концентрация 0,2 моль/л) и 28,11 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,32 моль/л) растворяли в 750 мл дистиллированной воды. После фильтрования стакан с полученным раствором размещали на магнитной мешалке. В раствор солей железа со скоростью одна капля в секунду добавляли 200 мл водного раствора NH_4OH . Реакцию осаждения осуществляли при температуре раствора солей железа 50°C . Осадок отделяли и отмывали пять раз дистиллированной водой.



Полученные частицы имеют размеры от 10 нм до 30 нм. Как видно на рисунке 1 наночастицы магнетита сферической формы и имеют маленький разброс по размерам. Исходя из этого можно предположить что применение их в виде добавок очень приемлем.

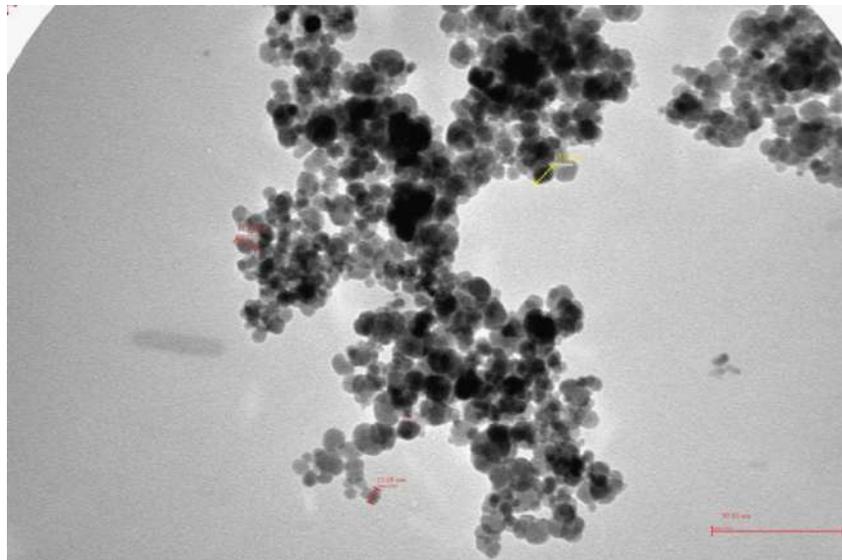


Рисунок 1. Снимок ПЭМ наночастиц магнетита

Измерение экранирующих характеристик проводилось на автоматизированном измерителе модуля коэффициентов передачи и отражения SNA 0.01–18, волноводного тракта с рупорными антеннами 6П-23М, в раскрыве рупора антенны, в диапазоне частот 0,7...2 ГГц и 2...17 ГГц (рис. 2). Ослабление, вносимое исследуемым образцом, определяется отношением напряженностей волн, падающей и прошедшей через образец, выделяемых блоками *A* и *B*. Коэффициент отражения *R* характеризует долю падающей энергии ЭМИ, отраженную от образца. Напряженности поля волн измеряются блоками *A* и *B*, затем блок обработки сигналов производит вычисление отношений. Коэффициент отражения ЭМИ измерялся в режимах согласованной нагрузки и тракта, нагруженного на металлическую отражающую пластину (КЗ).

$$A = 20 \log \left(\sqrt{\frac{E_{fall}}{E_{past}}} \right), \text{ Db}; \quad (2)$$

$$R = 20 \log \left(\sqrt{\frac{E_{refl}}{E_{fall}}} \right), \text{ Db} \quad (3)$$

где $E_{отр}$, $E_{пад}$ – напряженность поля, выделенного детектором отраженной и падающей_{fall} волн *A/R*; $E_{прош}$ – напряженность поля волны, прошедшей через образец, выделенная блоком *B*.

Как видно из рисунка добавление наночастиц имеет влияние на экранирующие свойства бетона в диапазоне частот от 0,7 ГГц до 2 ГГц. Максимальные показатели опустились от -12,5 Db, для базового образца, до -21,7 Db при концентрации 0.25 % wt. При концентрации 0,5 % wt. экранирование очень схожее с 2 образцом. При дальнейшем увеличении концентрации до 1%wt. заметно ухудшение экранирования.

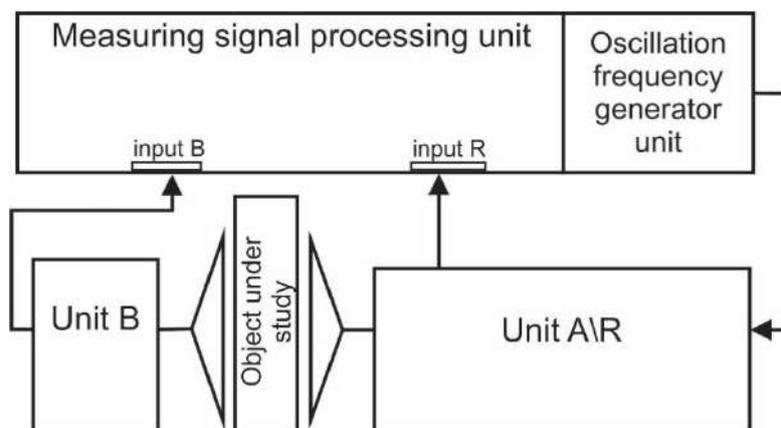


Рис. 2. Схема установки в режиме измерения ослабления ЭМИ

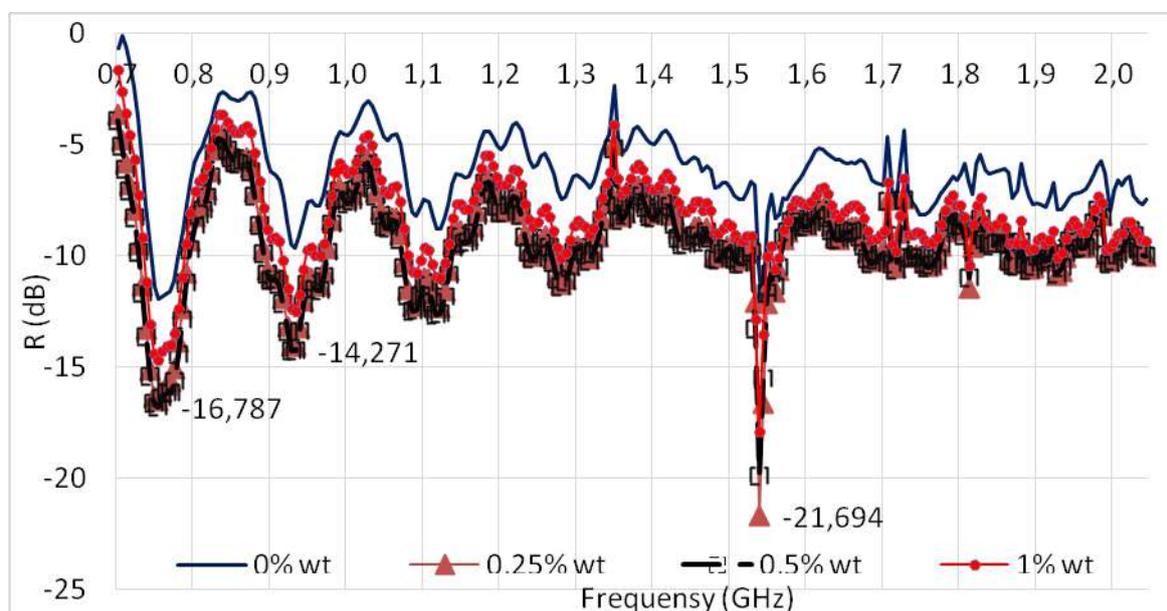


Рис. 3 График зависимости экранирования при разных концентрациях

Максимальная эффективность подавления ЭМИ оказалась не превышающей десяти децибел, что обусловлено малой толщиной образцов по сравнению с рабочими длинами волн ЭМИ. При частоте от 0.7 ГГц до 18 ГГц длина волны составляет от 43 см. до 1,7 см. Так как бетонные образцы относятся к диэлектрикам, и поэтому можно предположить что подавление происходит только магнитной составляющей наночастицами магнетита. Бетон является хорошим экраном ЭМИ при достаточной толщине, но результаты экспериментов показали, что добавки наномagnetита улучшают поглощающую способность ЭМИ, тем самым сокращая электромагнитный фон окружающей среды, а также сокращают появление вторичных волн.

Литература

[1] Лыньков Л.М., Богуш В.А., Борботько Т.В., Украинец Е.А., Колбун Н.В., Новые материалы для экранов электромагнитного излучения. Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники П. Бровки, 6, Минск

- [2] Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрко Г.Ю., Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства //Успехи химии. - 2005.– Т.74, № 4.-С. 539-574.
- [3] Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2004. – 327 с.
- [4] Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии.- М.:Физматлит,2005.410с.
- [5] Шпак А.П., Горбик П.П., Чехун В.Ф., Гречко Л.Г., Дубровин И.В., Петрановская А.Л., Вергун Л.Ю., Кордубан О.М., Лерман Л. Б., Нанокompозиты медико-биологического назначения на основе ультрадисперсного магнетита // Физикохимия наноматериалов и супрамолекулярных структур.- Киев: Наук.думка, – 2007.-Т.1.С. 45- 87.
- [6] Гречко Л.Г., Горбик П.П., Лерман Л.Б., Чуйко О.О., Можливість використання магнітних наночастинок як засобів транспорту і отримання лікарських препаратів органу мішені // Доп. НАН України. – 2006. – № 2. – С. 181 – 185.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ДЕТОНАЦИОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

**Л.И. Маркашова, Ю.Н. Тюрин, Е.Н. Бердникова, О.В. Колисниченко, Е. В. Половецкий
Е.П. Титков, О.С. Кушнарёва**

*Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, ул. Казимира Малевича, 11, 03650, Киев, Украина,
тел. +38 (044) 205-25-63, e-mail: omberdnikova@gmail.com*

Исследовано влияние структуры на прочность и трещиностойкость металлокерамических покрытий (Al_2O_3-Ti/Al ; $ZrSiO_4$), полученных с применением установки многокамерного детонационного напыления, разработанной в ИЭС им. Е.О. Патона

Актуальной задачей является повышение надежности и долговечности изделий, эксплуатационные характеристики которых определяются свойствами их рабочих поверхностей. Один из наиболее перспективных способов улучшения эксплуатационных свойств и повышения долговечности изделий – нанесение на их поверхности функциональных покрытий с применением различных технологий напыления.

В Институте электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины разработаны технология и оборудование для многокамерного кумулятивно-детонационного напыления (КДН), с помощью которых формируются высококачественные покрытия с высокими производительностью и коэффициентом использования материала (рис. 1). [1-2]. Востребованным направлением применения метода КДН является напыление порошков различных систем: $Ni-Cr-Si$; Cr_3C_2-NiCr ; $Cr_3C_2-TaC-NiCr$; $WC-Co-Cr$; Al_2O_3 ; $ZrSiO_4$ и др. для получения функциональных покрытий, работающих в экстремальных условиях (высокие температура и давление, интенсивный износ трением, знакопеременные нагрузки и т.д.).

Целью настоящей работы было исследование структурно-фазовых особенностей и оценка их влияния на механические свойства и трещиностойкость металлокерамических покрытий полученных КДН с использованием порошков оксида алюминия Al_2O_3 (Amperit 740.0) с добавками Al и Ti (№ 1-4) и циркониевой керамики $ZrSiO_4$ (№ 5-6), таблица 1.

Структурно-фазовое состояние покрытий: толщина (δ), микротвердость (HV), объемная доля пор (P), фазовый состав, распределение дисперсных фаз, характер зеренной, субзеренной и дислокационной структур и др., исследовалось с применением комплексного подхода, включающего оптическую металлографию (Versamet-2, Япония; Leco-M400, США),

рентгеноструктурный фазовый анализ (ДРОН-УМ1), аналитическую растровую (SEM-515 фирмы Phillips, Нидерланды), а также просвечивающую микродифракционную электронную микроскопию (JEM-200СХ фирмы JEOL с ускоряющим напряжением 200кВ, Япония). Результаты экспериментальных исследований на всех структурных уровнях (от зеренного до дислокационного) стали основой для аналитических оценок вклада различных структурно-фазовых составляющих, формирующихся в исследуемых покрытиях, в изменение упрочнения (по известным зависимостям Холла–Петча, Орована и др. [3-4]).

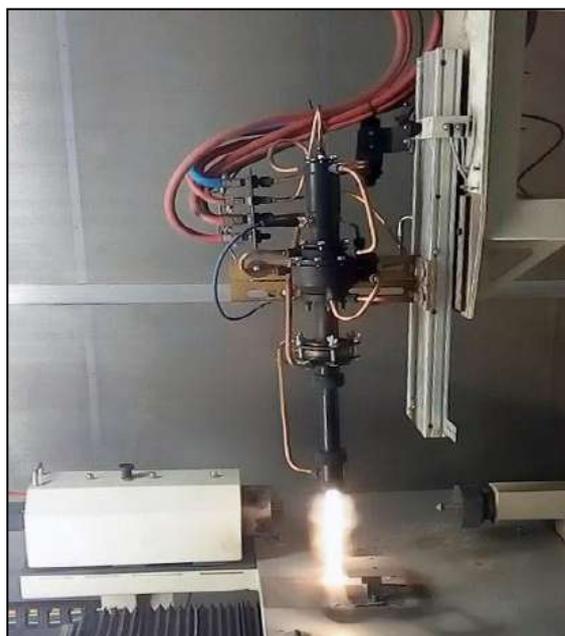


Рис. 1. Экспериментальная установка для многокамерного детонационного напыления.

Также были определены структурные факторы, влияющие на характер и распределение локальных внутренних напряжений в структурных микрообластях, которые могут являться источниками зарождения трещин.

Таблица 1. Результаты исследований структуры покрытий

| № | Порошок | Добавка | δ , мкм | П, % | HV _{0.3} , МПа | Фазовый состав |
|---|--------------------|-------------|----------------|-----------|-----------------------------|---|
| 1 | Amperit 740.0 | 3% Ti | 200 | 1.5...2.0 | 8900...10990 | 69.1 % и 67.0 % Al _{2.66} O ₄ ^(K) 17.8 % и 18.0 % α -Al ₂ O ₃ ^(R) 13.0 % и 15.0 % AlTi ₃ ^(H) |
| 2 | | 5% Ti | 230 | 0.7...1.5 | 9660...13770 | |
| 3 | | 3% Al | 250 | 1.7...2.4 | 8900...10520 | 69.0 % Al _{2.66} O ₄ ^(K) 15.0 % и 15.2 % α -Al ₂ O ₃ ^(R) 16.0 % и 15.8 % Al ^(K) |
| 4 | | 5% Al | 225 | 1.9...2.5 | 7900...10250 | |
| 5 | ZrSiO ₄ | - | 300 | < 3.0 | 5270...7360 | 53.4 % и 49.3% ZrO ₂ ^(T) 10.1 % и 11.7% ZrO ₂ ^(M) 33.0 % SiO ₂ ^(A) 3.4 % и 5.8 % ZrSiO ₄ ^(T) |
| 6 | | Co-Cr-Al-Y* | 160 120* | < 3.0 | 7100...8560 5790...6180* | |

* – подслои; ^(K) – кубическая решетка; ^(R) – ромбоэдрическая решетка; ^(H) – гексагональная решетка; ^(T) – тетрагональная решетка; ^(M) – моноклинная решетка; ^(A) – аморфно-нанокристаллический.

С помощью электронно-микроскопических исследований на просвет были определены особенности тонкой структуры покрытий: изменение и характер распределения плотности дислокаций (ρ) во внутренних объёмах и вдоль структурных границ; параметры формирующейся субструктуры (размер субзерна), размеры частиц фазовых выделений и расстояния между ними, рис. 2.

Установлено, что в случае использования порошка Amperit 740.0 +5% Ti (№ 2, рис. 2 а), размер частиц фазовых выделений (10...100 нм) в поверхностных слоях покрытий уменьшается в 2 раза по сравнению с покрытиями Amperit 740.0 +5% Al (№ 4, рис. 2 б). Также, в 2...2,3 раза уменьшается и расстояние между формирующимися дисперсными фазами (до 10...30 нм), что характеризует повышение объемной доли в матрице образующихся фаз. Наблюдается измельчение (в 1,4 раза) субструктуры (0,1...0,4 мкм) при повышении плотности дислокаций на внешней поверхности покрытий: от $\rho = (2...3) \times 10^9 \text{см}^{-2}$ (№4) до $\rho = (3...5) \times 10^9 \text{см}^{-2}$ (№2). При этом в покрытиях у границы раздела плотность дислокаций составляет: $\rho = (5...6) \times 10^9 \text{см}^{-2}$ и $\rho = (6...7) \times 10^{10} \text{см}^{-2}$, соответственно.

В случае использования порошка ZrSiO_4 размер частиц наноразмерных фазовых выделений (10...50 нм) в поверхностных слоях покрытий №6 (рис. 2, г) уменьшается в 2 раза по сравнению с №5 (рис. 2, в), а в материале подслоя такой же (20...100 нм), рис. 2, д. Расстояние между формирующимися дисперсными фазами (ZrO_2 , SiO_2) практически одинаковое (10...50 нм), что характеризует равномерное распределение образующихся фаз в матрице покрытий. Плотность дислокаций на внешней поверхности покрытий: $\rho = (5...9) \times 10^9 \text{см}^{-2}$ (№5) и $\rho = 6 \times 10^9 \dots 10^{10} \text{см}^{-2}$ (№6). При этом в материале основы у границы $\rho = (2...4) \times 10^{10} \text{см}^{-2}$ (№5) и $\rho = (4...6) \times 10^9 \text{см}^{-2}$ (№6).

Аналитические оценки эксплуатационных свойств покрытий показали следующее. В случае использования порошков Amperit 740.0 +5% Ti (№2) и Amperit 740.0 +5% Al (№4) максимальный вклад (до 56%) в упрочнение вносит упрочнение матрицы покрытий за счет дисперсных нано-частиц фазовых выделений (дисперсионное упрочнение по Оровану): 1334 МПа (№2) и 1070 МПа (№4). В случае использования порошка ZrSiO_4 , максимальный вклад в суммарное значение упрочнения дисперсными частицами фазовых выделений составляет до 44%.

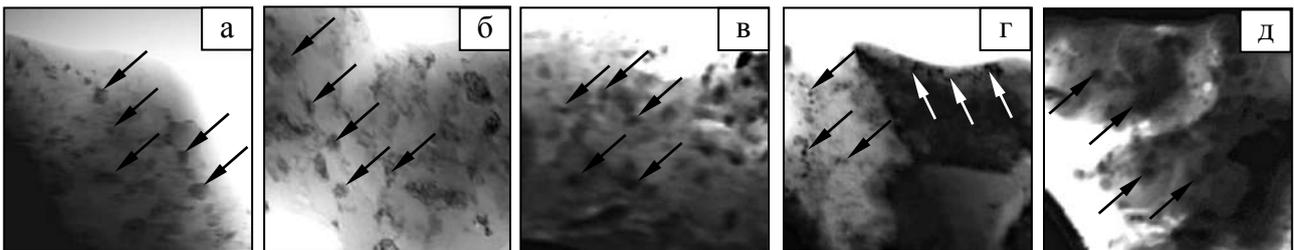


Рис. 2. Тонкая структура покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti/Al}$ (а - №2; б - №4) и ZrSiO_4 (в - №5; г - №6; д – подслоя (Co-Cr-Al-Y) №6), $\times 35000$. Стрелками обозначены дисперсные частицы фаз в матрице материала покрытий.

Расчетно-аналитические методики определения уровня локальных внутренних напряжений позволили оценить трещиностойкость покрытий [3-5]. При этом учитывался характер дислокационной структуры при исследованиях тонкой структуры на просвет (с использованием методики ионного утонения тонких фольг) [6]. Из анализа различных подходов к определению механизмов зарождения трещин и разрушения материалов была выбрана оценка уровня локальных внутренних напряжений на базе дислокационной теории кристаллических твёрдых тел, связывающей процессы формирования внутренних напряжений с зарождением и перестройкой дислокационной структуры [5].

Установлено, что при исследуемых вариантах КДН покрытий наблюдается низкий уровень локальных внутренних напряжений. Максимальные внутренние напряжения формируются в зоне границы раздела покрытие-подложка в покрытии №5. Однако их уровень не превышает 960 МПа (или 0,22 от уровня теоретической прочности материала на сдвиг). Это обеспечивает получение качественных покрытий с высокой трещиностойкостью.

В результате комплексных исследований на различных структурных уровнях (зеренном, субзеренном, дислокационном) металлокерамических покрытий (Al_2O_3 -Ti/Al; $ZrSiO_4$), полученных многокамерным кумулятивно-детонационным напылением, нами установлено, что наибольшее влияние на их прочность и трещиностойкость оказывают: равномерное распределение формирующихся упрочняющих дисперсных фаз, формирование субзеренной структуры, отсутствие протяженных и плотных дислокационных скоплений – концентраторов локальных внутренних напряжений.

Литература

1. Сравнительный анализ эффективности кумулятивно-детонационного и HVOF устройств для газотермического напыления покрытий / Ю.Н. Тюрин, А.Д. Погребняк, О.В. Колисниченко, И.М. Дуда // Упрочняющие технологии. – 2009. – № 5. – С. 27—33.
2. Тюрин Ю.Н. Колисниченко О.В. Полещук М.А. Кумулятивно-детонационное устройство для газотермического напыления покрытий/ Тр. 9-й Международ. конф. «Пленки и покрытия-2009». – С. 44—46.
3. New composite coating, their structure and properties. L. Markashova, Yu. Tyurin, O. Kolisnichenko, O. Berdnikova, O. Kushnarova, E. Titkov. 4th International Conference “Nanotechnologies”, October 24 – 27, 2016, Tbilisi, Georgia Nano – 2016, p. 143.
4. Влияние структурных факторов на механические свойства и трещиностойкость сварных соединений металлов, сплавов, композиционных материалов / Л.И. Маркашова, В.Д. Позняков, Е.Н. Бердникова, А.А. Гайворонский, Т.А. Алексеенко // Автоматическая сварка. – 2014. – №6/7. – С.25 – 31.
5. Панин В.Е., Лихачев В.А., Гриняева Ю.В. Структурные уровни деформации твердых тел.— Сибирское отделение: Наука, 1985. — 251 с.
6. Методика утонения образцов разнородных сварных соединений для электронномикроскопических исследований / Ю. Ф. Даровский, Л. И. Маркашова, Н. П. Абрамов и др. // Автомат. сварка. — 1985. — № 12. — С. 60.

КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА И ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА

А.В. Мироненко, Ж.Б. Кудьярова, А.Б. Казиева, З.А. Мансуров

*Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан
e-mail: anamir.48@mail.ru*

Аннотация

Синтезированы полиоксидные катализаторы на основе стеклоткани и цеолита и исследована их каталитическая активность в процессе превращения синтез газа в метанол и диметилвый эфир.

Сегодня неуклонный рост автомобильного парка стал главной причиной ухудшающейся с каждым годом экологической ситуации в нашей стране, особенно в городах. Загрязнение воздушного бассейна становится причиной высокой заболеваемости населения республики, низкой продолжительности жизни и деградации окружающей

природы. Такая ситуация требует адекватных мер, и одна из наиболее действенных - применение альтернативных экологически более чистых видов моторного топлива и источников энергии. Это наиболее эффективный путь снизить негативное влияние автомобиля на экологию окружающей среды. В этом направлении активно работают исследователи во многих развитых странах

Важнейшей проблемой в настоящее время является поиск альтернативных энергоносителей. Это связано не только с наступающим дефицитом нефтяного сырья, но и с проблемами экологии. Транспорт потребляет около 40% нефти, добываемой в мире. Использование углеводородного топлива в двигателях внутреннего сгорания сопровождается выбросами в атмосферу огромного количества вредных веществ: оксидов азота, монооксида углерода и др. Весьма привлекательным представляется возможность использования в качестве моторного топлива спиртов. Поэтому в последние годы наблюдается значительный рост темпов производства метанола, что связан, с одной стороны, со все расширяющимися сферами его применения и, с другой - с возрастающим дефицитом природного сырья (нефть, газ) [1-3].

В связи с этим, разработка катализаторов и технологии синтеза ДМЭ и метанола представляет огромный научный и практический интерес, а изучение этого процесса в настоящее время является особенно актуальным из-за острой необходимости в мире моторного топлива и защиты окружающей среды.

Экспериментальная часть

Проведен синтез и проверена каталитическая активность катализаторов на лабораторной каталитической установке с вертикально расположенным трубчатым кварцевым реактором. Каталитическая активность образцов проверялась методом on-line с использованием газохроматографического анализа на приборе «ХРОМОС ГХ-1000», оснащенного программным обеспечением (ПО) с записью данных на компьютер.

Синтез катализаторов проводился с использованием метода "solution combustion" (SC) [4]. В качестве восстановителя азотнокислых солей, входящих в состав катализатора, применялся карбамид и глицин. Основой катализатора служила стеклоткань марки КТ-11-ТО, выдерживающая температуру нагрева 1200 °С без изменения своих характеристик. Для приготовления катализаторов образец стеклоткани размером 8x8 см, с учетом ее влагоёмкости, пропитывали рассчитанным количеством водных растворов азотнокислых солей, затем образец подсушивали в течение 30 минут в термостате при температуре 120 °С. После чего высушенный образец помещался в муфельную печь или сушильный шкаф и доводился до температуры 600 °С в течение 1 часа. Условия эксперимента по определению каталитической активности - H_2 : 40 - 75 см³/мин, CO : 15 - 20 см³/мин. Объемная скорость – 8000-12000 ч⁻¹. Температура - 200-350 °С.

Образцы полиоксидных катализаторов готовились на основе цеолитов - NaX, CaA, HZSM-5, диаметр гранул которых составлял 2,5-3 мм. В качестве восстановителя азотнокислых солей, входящих в состав катализатора, применялся глицин. Для приготовления катализаторов образец цеолита объемом 5 мл, с учетом ее влагоёмкости, пропитывали рассчитанным количеством водных растворов азотнокислых солей, затем образец подсушивали в течение 30 минут в термостате при температуре 120 °С. После чего высушенный образец помещался в сушильный шкаф и доводился до температуры 300 °С в течение 1 часа.

Проведение исследований по проверке каталитической активности образцов проходит в три этапа. На первом этапе происходит постепенное восстановление оксидных фаз в потоке 5-7 об.% водорода в среде инертного газа (аргон) при ступенчатом подъеме температуры от

80 до 180-200°C в течение полутора-двух часов. При прогреве катализатора до 110-120°C объем выделившейся воды составляет 9 - 12 % (сушка катализатора); при подъеме температуры от 120 до 140°C происходит медленное восстановление оксида меди, а при 140 - 160°C восстановление интенсифицируется, причем при повышении температуры всего на 10°C выделяется 50 - 65 % реакционной воды. В указанном диапазоне температур скорость восстановления катализатора максимальная, при дальнейшем повышении температуры от 160 - 170°C до 180 - 200°C она уменьшается и выделяется 15 - 20 % воды. Область температур 160 - 200°C соответствует этапу последующему восстановлению оксидов. На третьем этапе происходит уже собственно проверка каталитической активности с подачей реакционной газовой смеси определенного состава и при заданной общей скорости потока. В результате прохождения третьего этапа синтез газ преобразуется в метанол.

Исходя из вышесказанного, следует, что основным моментом при определении каталитической активности для испытуемого образца является поиск условий (температура, объемная скорость, соотношение H₂/CO), при которых происходит образование метанола.

Синтез диметилового эфира осуществляется путем дегидратации метанола по реакции:



Результаты и их обсуждение

В работе была синтезирована сложная каталитическая система, состоящая из 7 активных компонентов: CuO-ZnO-Cr₂O₃-MnO-MgO-Al₂O₃-BaO на основе стеклоткани и исследована ее каталитическая активность в процессе получения метанола и ДМЭ из синтез газа. В качестве восстановителя использовался карбамид.

В таблице 1 представлены данные хроматографического анализа по исследованию каталитической активности сложной каталитической системы, включающей в себя 7 оксидов металлов: CuO-ZnO-Cr₂O₃-MnO-MgO-Al₂O₃-BaO. Из таблицы видно, что в первом случае конверсия водорода составляет около 0,1 %. Снижение скорости потока увеличивает конверсию водорода практически до 10 %, при этом наблюдается образование целевого продукта метанола ~ 3 об.% и 0,5 об.% диметилового эфира (ДМЭ). В результате исследования каталитической активности видно, что конверсия исходных компонентов невысокая 1,5-2,5 %, иногда достигает и 10 % при проводимых условиях и атмосферном давлении.

Таблица 1 - Данные хроматографического анализа по исследованию каталитической активности системы CuO-ZnO-Cr₂O₃-MnO-MgO-Al₂O₃-BaO

| T, °C | Газохроматографические данные | | | | Скорость, см ³ /мин |
|---------------------------|-------------------------------|----------|------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| | H ₂ , об.% | CO, об.% | CO ₂ , об.% | O ₂ , об.% | |
| Q = 12000 ч ⁻¹ | | | | | |
| 25 | 65,573 | 8,522 | 3,842 | 0,093 | 107,14 |
| 218 | 62,825 | 7,762 | 3,053 | 7,122 | 107,14 |
| 220 | 65,986 | 8,252 | 3,464 | 0,23 | 107,14 |
| 222 | 65,512 | 8,503 | 1,161 | 0,582 | 103,4 |
| Q = 4500 ч ⁻¹ | | | | | |
| 25 | 65,573 | 8,522 | 3,842 | 0,093 | 65,57 |
| 230 | 59,023 | 15,478 | 5,160 | 0,295 | 63,15 |
| 249 | 59,177 | 15,206 | 5,045 | 0,583 | 63,15 |
| 250 | 59,208 | 15,143 | 5,034 | 0,453 | 63,15 |

На основе полученных экспериментальных данных установлено, что полиоксидные катализаторы на основе стеклоткани, состоящие из 7 компонентов (CuO-ZnO-Cr₂O₃-MnO-MgO-Al₂O₃-BaO), синтезированные методом "solution combustion" при атмосферном давлении проявляют малую каталитическую активность в процессе образования диметилового эфира из синтез газа.

В связи с этим, была синтезирована новая каталитическая система на основе цеолита марки HZSM-5, имеющая в своем составе CuO-23%; ZnO-27%; Al₂O₃-50% методом пропитки без добавления восстановителя. Процесс переработки синтез газа в ДМЭ проводился под давлением, равным 9,5 атм. с соотношением H₂/CO = 2:1 и Q = 1500 ч⁻¹ в интервале температур 200-240 °С. Из газохроматографических данных следует, что данный образец проявляет каталитическую активность в процессе получения ДМЭ при T=240 °С, выход метанола составляет 2,3 об.%, а диметилового эфира – 48,8 об.%.

Таким образом, каталитические системы на основе стеклоткани, синтезированные методом "solution combustion" проявляли малую каталитическую активность в процессе получения диметилового эфира через образования метанола. Проведение процесса при давлении, равном 9,5 атм. на цеолитсодержащих катализаторах, синтезированных методом пропитки и без восстановителя позволило получить целевых продуктов с выходами 2,3 об.% метанола и диметилового эфира – 48,8 об.% соответственно.

Литература

1. Косова Н.И., Шиляева Л.П. Влияние параметров процесса получения диметилового эфира из синтез-газа / Приборное и научно-методическое обеспечение исследований и разработок в области каталитического превращения бифункциональных органических соединений: сб. науч. тр. Всероссийской научной школы для молодежи. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – С. 4–5.
2. Шахов Н.В., Косова Н.И., Белоусова В.Н. Изучение поверхности катализаторов синтеза диметилового эфира методом термопрограммированной десорбции // сб. науч. тр. Всероссийской 20-й научной школы для молодежи. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – С. 29–30.
3. Просина Е.А., Косова Н.И., Шиляева Л.П., Одностадийное получение диметилового эфира из СО и Н₂ // Материалы 12-й всероссийской науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». Т.1. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – С. 196–197.
4. Кудьярова Ж.Б., Мироненко А.В., Казиева А.Б., Мансуров З.А. Полиоксидные катализаторы переработки метана в синтез газ//Химический журнал Казахстана. – 2016. - 3 (55) - С.70-75.

ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ (ТЭС) КАЗАХСТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМЕННО-ТОПЛИВНЫХ СИСТЕМ (ПТС)

В.Е. Мессерле¹, А.Б. Устименко²

¹ Институт проблем горения МОН РК, КазНУ им. аль-Фараби, Республика Казахстан

Email: ust@physics.kz

² НИИ экспериментальной и теоретической физики КазНУ им. аль-Фараби, ТОО «НТО Плазмотехника», Республика Казахстан,

Email: ust@physics.kz

Аннотация

Рассмотрены научно-технические основы технологии плазменного воспламенения угля и реализующих ее ПТС. Эта технология базируется на электротермохимической подготовке топлива к сжиганию (ЭТХПТ), суть которой заключается в нагреве плазменным факелом при дефиците кислорода потока аэросмеси в ПТС до температуры, превышающей температуру самовоспламенения данного угля. Процесс ЭТХПТ исследован на четырех оснащенных ПТС котлах БКЗ-75 Шахтинской ТЭЦ, ЦКТИ-75 Усть-Каменогорской ТЭЦ, БКЗ-160 Алматинской ТЭЦ-3 и БКЗ-420 Алматинской ТЭЦ-2. Моделирование и испытания ПТС на действующих пылеугольных котлах ТЭС подтвердили техническую реализуемость, экологическую и энергетическую эффективность безмазутной растопки котлов и стабилизации горения пылеугольного факела с использованием ПТС.

Мировая энергетика в настоящее время и на обозримую перспективу (до 2100 г.) ориентирована на использование органического топлива, главным образом низкосортных углей, доля которых в выработке электроэнергии составляет 40%, а тепловой – 24%. В этой связи повышения энергоэффективности пылеугольных тепловых электростанций является приоритетной задачей современной теплоэнергетики. Рассматриваемые плазменно-топливные системы (ПТС) для безмазутной растопки котлов, подхвата и стабилизации горения пылеугольного факела отвечают этим требованиям. В последнее время актуальность этой плазменной технологии возрастает еще больше в связи с истощением запасов нефти и газа, снижением качества твердых топлив и замедлением прироста мощностей АЭС.

В настоящей работе представлены результаты цикла исследований и применения прямоточных, вихревых и муфельных ПТС на пылеугольных котлах Усть-Каменогорской ТЭЦ, Шахтинской ТЭЦ, Алматинской ТЭЦ-2 и ТЭЦ-3 (Казахстан). Исследованы ПТС на котлах с системами пылеприготовления с прямым вдуванием пыли (Шахтинская ТЭЦ и Алматинская ТЭЦ-2) и промежуточным бункером пыли (Усть-Каменогорская ТЭЦ и Алматинская ТЭЦ-3) [1-6].

В основе технологии плазменного воспламенения угля и реализующих ее ПТС лежит электротермохимическая подготовка топлива к сжиганию (ЭТХПТ). Суть ЭТХПТ заключается в нагреве плазменным факелом при дефиците кислорода потока пылеугольной смеси в специальной камере до температуры, превышающей температуру самовоспламенения данного угля. При этом происходит практически полный выход летучих и частичное сгорание и/или газификация углерода угля. В результате в топке полученная топливная смесь или высокорекреакционное двухкомпонентное топливо (ВДТ), состоящее из горючего газа и коксового остатка, воспламеняется при смешении с вторичным воздухом и устойчиво горит без использования для стабилизации факела второго вида

высокореакционного топлива (газа или мазута) даже в холодной топке. Процесс ЭТХПТ осуществляется в ПТС.

В качестве примера рассмотрим котел БКЗ-420 паропроизводительностью 420 т/ч Алматинской ТЭЦ-2. Котел БКЗ-420 оснащен 6 пылеугольными вихревыми лопаточно-лопаточными горелками. Двухпоточные как по первичному, так и по вторичному воздуху горелки расположены с фронта котла в два яруса (рис. 1). Номинальный расход Экибастузского угля зольностью 40 % и теплотой сгорания 4000 ккал/кг составляет 11 т/ч через одну горелку. 3 ПТС (рис. 1 б) устанавливались треугольником вверх вместо основных пылеугольных горелок (рис. 1 а).

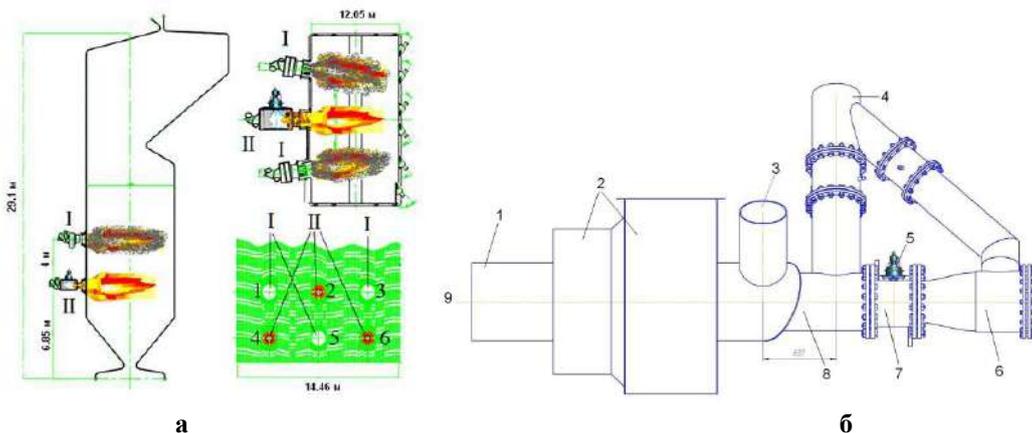


Рис. 1. Схема компоновки ПТС и основных пылеугольных горелок (а) и общий вид ПТС на котле БКЗ-420 АТЭЦ-2: I – штатная вихревая двухпоточная пылеугольная горелка, II – ПТС, 1 – канал внешнего потока аэросмеси, 2 – короб вторичного воздуха, 3 – подвод внешнего потока аэросмеси, 4 – подвод внутреннего потока аэросмеси, 5 – плазмотрон, 6 – камера подачи аэросмеси к плазмотрону, 7 – камера ЭТХПТ, 8 – камера смешения и термохимической подготовки топлива, 9 – топочное пространство.

Во время испытаний был получен устойчивый пылеугольный факел (рис. 2) от ПТС в холодной топке.

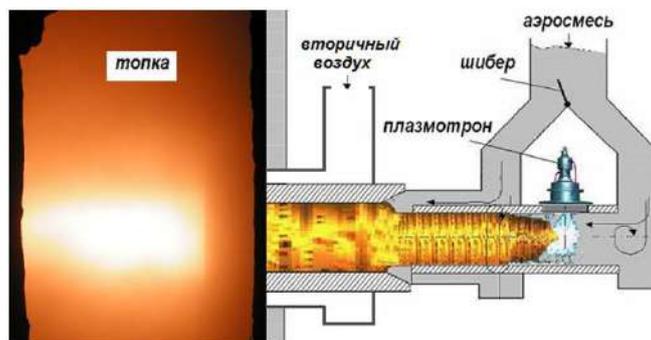


Рис. 2 - Вид факела от ПТС №4 через смотровой лючок в боковой стенке котла (35 минута после плазменного воспламенения пылеугольного факела в горелке №4)

В процессе испытаний ПТС по достижению необходимой концентрации пыли в аэросмеси наблюдалось воспламенение пылеугольного факела в холодной топке котла на выходе из горелок № 2, 4, 6 (рис. 1 а). Измерение температуры факелов через смотровые лючки цифровым пирометром показало, что сразу после воспламенения температура факелов составляла 700-800 °С, повышаясь до 1050-1070 °С. При этом в начале воспламенения наблюдались пульсации горящих факелов в топке, стабилизирующихся по мере ее прогрева и подачи 30-40 % вторичного воздуха на горелки № 2, 4, 6. Через 67 минут

после плазменного воспламенения пылеугольных факелов температура первичного воздуха составила 75 °С, температура в барабане – 143 °С, температура газов за топкой – 192 °С. Скорость повышения температуры горячего воздуха при этом составляла около 1,5 град./мин, что соответствует скорости повышения температуры при мазутной растопке котлоагрегата.

Моделирование и испытания ПТС на действующих пылеугольных котлах ТЭС подтвердили техническую реализуемость, экологическую и энергетическую эффективность безмазутной растопки котлов и стабилизации горения пылеугольного факела с использованием ПТС. ПТС установлены и испытаны в России, Казахстане, Украине, Корее, Китае, Словакии, Сербии и Монголии на 31 котле паропроизводительностью от 75 до 950 т/ч, оснащенных различными системами пылеприготовления (прямого вдувания и с промбункером) и разными типами пылеугольных горелок (прямоточные, муфельные и вихревые) [4]. При испытаниях ПТС сжигались все типы энергетических углей (бурые, каменные, антрациты и их смеси) с содержанием летучих от 4 до 50%, зольностью от 15 до 56% и теплотой сгорания от 1600 до 6200 ккал/кг. Использование ПТС обеспечивает повышение эффективности воспламенения и сжигания энергетических углей, позволяет исключить расходование дефицитного мазута на растопку и подсветку котла, снизить мехнедожог топлива, а также обеспечивает широкие возможности для автоматизации процесса розжига, стабилизации горения пылеугольного факела в котлах и уменьшения вредных выбросов в окружающую среду. При работе ПТС в режиме стабилизации горения пылеугольного факела концентрация оксидов азота снижается вдвое, благодаря двустадийному режиму сжигания топлива (ПТС и топка котла), с одновременным уменьшением мехнедожога топлива в 4 раза. Экономический эффект от внедрения ПТС зависит от соотношения цен на уголь, газ, мазут, в зависимости от которых срок их окупаемости варьируется от 12 до 24 месяцев. Например, если установить ПТС на всех 240 пылеугольных котлах ТЭС Казахстана, то экономический эффект от их использования достигнет более 50 млрд. тенге в год, без учета экологического эффекта, заключающегося в значительном снижении мехнедожога топлива и вредных выбросов.

Технология плазмохимической подготовки топлив к сжиганию и плазменно-топливные системы для ее реализации представлены на ЭКСПО-2017 (Астана) [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (проекты 0263/ПЦФ15 и 3483/ГФ4).

Литература

1. Калинин Р.А., Левицкий А.А., Мессерле В.Е., Полак Л.С., Сакипов З.Б., Устименко А.Б. Электротермохимическая подготовка низкорекреационных углей. Математическая модель и эксперимент. // Химия высоких энергий, 1990. Т. 24, № 3. С. 272-277.
2. Даутов Г.Ю., Тимошевский А.Н., Урюков Б.А., ..., Карпенко Е.И., Мессерле В.Е., Перегудов В.С., Устименко А.Б., ... Генерация низкотемпературной плазмы и плазменные технологии: Проблемы и перспективы (Плазменно-энергетические технологии для улучшения экологических и экономических показателей сжигания и газификации пылевидного угля, С.341-366). // Низкотемпературная плазма. Т. 20. Новосибирск: Наука, 2004. 464 с.
3. Karpenko E.I., Messerle V.E., Ustimenko A.B. Plasma-aided solid fuel combustion. // Proceedings of the Combustion Institute. Elsevier, 2007. Vol. 31. Part II. P. 3353-3360.
4. Карпенко Е.И., Карпенко Ю.Е., Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Использование плазменно-топливных систем на тепловых электрических станциях России, Казахстана, Китая и Турции. // Химия высоких энергий, 2009. Т. 43, № 3. С. 271-275.

5. Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Плазменно-топливные системы (ПТС) для повышения эколого-экономических показателей тепловых электростанций (ТЭС) и пылеугольных котельных. Энергия будущего: инновационные сценарии и методы их реализации: материалы Всемирного Конгресса инженеров и ученых (19-20 июня, 2017, Астана, Казахстан). Под общ. ред. акад. Н.А. Абыкаева, Б.Т. Жумагулова. - Т.2. – Алматы, 2017. С.234-239.

6. Messerle V.E., Karpenko E.I., Ustimenko A.B. Plasma Assisted Power Coal Combustion in the Furnace of Utility Boiler: Numerical Modelling and Full-Scale Test // Fuel, 2014. Vol. 126. P.294-300.

ПЛАЗМЕННОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ПЫЛЕУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА

В.Е. Мессерле^{1,2}, А.Б. Устименко^{1,3}

¹ ТОО «НТО Плазмотехника», г. Алматы, Казахстан

² Институт проблем горения МОН РК, г. Алматы, Казахстан

³ Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан
E-mail: ust@physics.kz

Представлена модель плазменной термохимической подготовки к сжиганию пылеугольного топлива (ПТПС) и программа PlasmaKinTherm для расчета плазменно-топливных систем (ПТС), используемых при безмазутной растопке котлов и стабилизации горения пылеугольного факела. В модели совмещены кинетические и термодинамические методы, описывающие процесс ПТПС в объеме ПТС.

Одной из перспективных технологий воспламенения является плазменная термохимическая подготовка пылеугольного топлива к сжиганию (ПТПС) [1-4] с использованием плазменно-топливных систем (ПТС), наиболее распространенная схема которой приведена на рис. 1. Технология ПТПС заключается в нагреве аэросмеси (угольная пыль + воздух) электродуговой плазмой до температуры выхода летучих угля и частичной газификации коксового остатка. Тем самым в ПТС из исходного угля получают высокорекреакционное двухкомпонентное топливо (горючий газ + коксовый остаток) заданного состава. При его смешении с воздухом в топке котла двухкомпонентное топливо воспламеняется и устойчиво горит без дополнительного высокорекреакционного топлива (мазут или газ), традиционно используемого для растопки котлов и стабилизации горения пылеугольного факела.

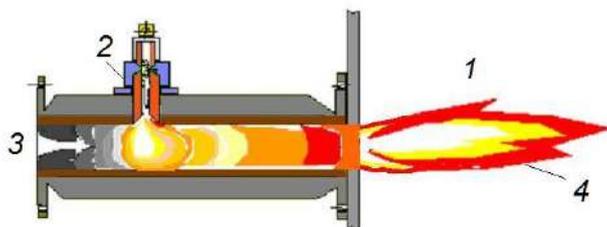


Рис.1. Схема прямоточной ПТС:

1 – топка котла, 2 – плазмотрон, 3 – аэросмесь,
4 – факел высокорекреакционного двухкомпонентного топлива.

Данная работа посвящена численному исследованию прямоточной ПТС с помощью программы PlasmaKinTherm [5], разработанной на основе компьютерных программ Plasma-

Coal и TERRA [6, 7] и совмещающей кинетику выделения летучих и окисления углерода коксового остатка с термодинамическим подходом к расчету плазменных термохимических превращений в газовой фазе продуктов первичной деструкции угля.

Численные исследования плазменного воспламенения высокозольного Экибастузского каменного угля выполнены для прямоточной цилиндрической ПТС (рис. 1). Экибастузский каменный уголь зольностью 40%, выходом летучих 24%, влажностью 5.8% имеет удельную теплоту сгорания 4000 ккал/кг. Расход угольной пыли составлял 1000 кг/час, ее начальная температура – 27°C, внутренний диаметр ПТС - 0.2 м, длина ПТС – 3 м.

Исследовано влияние мощности плазматрона на температуру, скорость и состав продуктов ПТПС. Расчет процессов воспламенения и горения угля выполнен для следующих значений мощности плазматрона: 20, 40, 60, 80 и 100 кВт. Из рис. 2 видно, что воспламенение угольных частиц в ПТС обеспечивается при мощностях плазматрона 40 – 100 кВт (кривые 2 – 5, соответственно), тогда как при мощности плазматрона 20 кВт температура газа по длине канала практически не увеличивается, оставаясь на уровне 110°C, что явно недостаточно для воспламенения топлива. Например, температура воспламенения каменного угля превышает 350°C. Влияние увеличения мощности плазматрона на температуру газа (рис. 4) проявляется в смещении максимума температур к плазменному источнику, расположенному в начале канала ПТС ($X=0$ м). Отметим, что максимальные значения температур газа изменяются в узком интервале 1940 – 1975°C. Это связано со значительным превышением тепловыделения от реакций окисления летучих угля и углерода тепловой мощности плазматрона. В частности, относительная тепловая мощность плазматрона, равная отношению мощности плазматрона к выделенной в объеме ПТС тепловой мощности полученного топлива варьируется от 5 до 13% для мощностей плазматрона 40 – 100 кВт, соответственно.

Сравнение результатов стендовых исследований и опытно-промышленных испытаний процессов плазменного воспламенения Экибастузского угля [2, 3, 8, 9] с результатами расчета представлено в таблице 1.

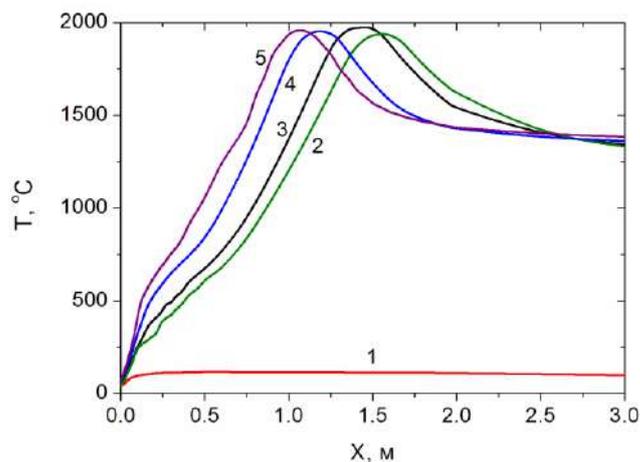


Рис.2. Изменение температуры газовой фазы при варьировании мощности от 20 до 100 кВт (б) по длине ПТС: 1, 2, 3, 4, 5 – мощность плазматрона 20, 40, 60, 80 и 100 кВт, соответственно.

В таблице обозначены: G - расход угля, P - мощность плазматрона, μ - концентрация пыли в аэросмеси, T - температура факела на выходе из ПТС, C_i - концентрации газообразных компонентов на выходе из канала. В экспериментах температуры измерялись с помощью цифрового пирометра в ядре выходящего из ПТС факела, а пробы для газового анализа отбирались керамическим зондом на выходе ПТС. Относительная погрешность определения температуры процесса зависит от мощности плазматрона и находится в

интервале 17 - 22% для мощностей плазматрона 80 – 200 кВт. Относительная погрешность определения концентраций горючих компонентов (CO+H₂) также зависит от мощности плазматрона и находится в интервале 16 - 28%. Из таблицы следует, что относительная погрешность определения основных параметров процесса ПТПС уменьшается с увеличением мощности плазматрона.

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и расчетных значений параметров ПТПС Экибастузского угля

| № | G, кг/час | μ, кг/кг | P, кВт | Эксперимент | | | | | Расчет | | | | |
|---|--------------|-------------|-----------|-------------|------------------------|----------------|-----------------|----------------|--------|------------------------|----------------|-----------------|----------------|
| | | | | T, °C | C _i , об. % | | | | T, °C | C _i , об. % | | | |
| | | | | | CO | H ₂ | CO ₂ | N ₂ | | CO | H ₂ | CO ₂ | N ₂ |
| 1 | 1000 | 0.6 | 80 | 1170 | 24.6 | 7.5 | 3.2 | 57.2 | 1429 | 16.3 | 6.8 | 5.1 | 64.6 |
| 2 | 1000 | 0.6 | 100 | 1180 | 27.8 | 9.3 | 2.2 | 55.4 | 1433 | 19.0 | 8.5 | 4.0 | 62.4 |
| 3 | 2000 | 0.6 | 200 | 1250 | 33.9 | 10.9 | 1.3 | 52.1 | 1469 | 24.8 | 12.7 | 1.7 | 57.7 |

Разработанная модель плазменной термохимической подготовки к сжиганию пылеугольного топлива и программа PlasmaKinTherm предназначена для расчета плазменно-топливных систем, используемых при безмазутной растопке котлов и стабилизации горения пылеугольного факела. В модели совмещены кинетические и термодинамические методы, описывающие процесс ПТПС в объеме ПТС.

Выполнено численное исследование режимных параметров ПТС в зависимости от мощности плазматрона. Найдены изменения температур и скоростей газа и угольных частиц, а также концентраций продуктов ПТПС по длине ПТС. Расчеты показали, что в диапазоне мощностей плазматрона 40 – 100 кВт достигается устойчивое воспламенение высокозольного каменного угля при расходе аэросмеси 1667 кг/ч, что подтверждается высоким уровнем температур (до 1470°C) и концентраций горючих компонентов (до 44%) на выходе ПТС.

При увеличении мощности плазматрона наблюдается смещение максимумов температур и скоростей продуктов ПТПС вверх по потоку (в направлении плазменного источника). Максимальные значения температур и скоростей изменяются в узком интервале значений и практически не зависят от мощности плазматрона.

Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными подтвердили правомерность принятых при разработке модели допущений, что позволяет использовать модель и программу PlasmaKinTherm для проектирования плазменно-топливных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан по программе целевого финансирования 0263/ПЦФ15 и проектам грантового финансирования 3483/ГФ4.

Литература

1 Messerle V. E., Ustimenko A. B. Plasma-Fuel Systems for Environment Enhancement and Processing Efficiency Increasing // In: Computational Problems in Engineering. Lecture Notes in Electrical Engineering (Series Editors: Nikos Mastorakis, Valeri Mladenov) Springer International Publishing, 2014. Vol. 307. P. 271-278.

2 Messerle V.E., Karpenko E.I., Ustimenko A.B., Lavrichshev O.A. Plasma preparation of coal to combustion in power boilers // Fuel Processing Technology. 2013. Vol. 107. P. 93–98.

3Messerle V.E., Karpenko E.I., Ustimenko A.B. Plasma Assisted Power Coal Combustion in the Furnace of Utility Boiler: Numerical Modelling and Full-Scale Test // Fuel. 2014. Vol. 126. P. 294-300.

4Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Плазменное воспламенение и горение твердого топлива. (Научно-технические основы). Saarbrucken, Germany: Palmarium Academic Publishing (ISBN: 978-3-8473-9845-5). - 2012. - 404 с. (<http://ljubljuknigi.ru/>)

5Messerle A.V., Messerle V.E., Ustimenko A.B. Plasma Thermochemical Preparation for Combustion of Pulverized Coal // High Temperature. - 2017. - Vol. 55, No. 3. - P. 352–360.

6Kalinenko R.A., Levitski A.A., Messerle V.E., Polak L.S., Sakipov Z.B., Ustimenko A.B. Pulverized Coal Plasma Gasification // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 1993. Vol.13. No.1. P. 141-167.

7Gorokhovski M., Karpenko E.I., Lockwood F.C., Messerle V.E., Trusov B.G., Ustimenko A.B., Plasma Technologies for Solid Fuels: Experiment and Theory // Journal of the Energy Institute. 2005. Vol.78. No.4. P. 157-171.

8Jankoski Z., Lockwood F.C., Messerle V.E., Karpenko E.I., Ustimenko A.B. Modelling of Plasma Pre-Treatment of Powdered Coal for Combustion // Thermophysics and Aeromechanics. 2004. Vol. 11. N. 3. P. 461-474.

9Карпенко Е.И., Жуков М.Ф., Мессерле В.Е. Буянтуев С.Л., Дьяков А.Ф., Перегудов В.С. Научно-технические основы и опыт эксплуатации систем плазменного воспламенения углей (безмазутная растопка котлов и стабилизация горения пылеугольного факела). Новосибирск: Наука. Сиб. Предприятие РАН, 1998. 137 с.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ КИСЛОРОДНО-АЦЕТИЛЕНОВОЙ ГОРЕЛКИ НА ПЛЁНКАХ Ni

**Б.З. Мансуров¹, Б.С. Медянова^{1,2}, Б.Е. Жумадилов^{1,2}, Г. Партизан^{1,2}, М.Е. Мансурова^{1,2},
А.К. Кенжегулов¹, У.П. Козтаева³, Б.Т. Лесбаев^{1,2}**

¹Центр инновационных технологий Института проблем горения, 050050, ул. Полежаева, 20, Алматы, Казахстан

²Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, 050040, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

³Институт Ядерной Физики, 050032, ул. Ибрагимова, 1, Алматы, Казахстан

E-mail: mansurov_batyr@mail.ru

Аннотация

В работе представлены результаты экспериментов по синтезу углеродных наноструктур методом кислородно-ацетиленовой горелки на поверхности предварительно осажденных никелевых тонких плёнок. В ходе проведённых экспериментов было изучено влияние соотношения концентраций кислорода и ацетилена, угла наклона сопла горелки и его расстояния до подложки на структурообразование осаждаемых образцов. Исследования методами комбинационного рассеяния света и сканирующей электронной микроскопии показали, что при определённых условиях экспериментов происходит синтез микро-алмазов.

Введение

В последние годы наноалмазы используются во многих научно-технических областях благодаря уникальному набору физических, химических и трибологических характеристик. Высокая подвижность электронов, полевая электронная эмиссия и магнитные свойства позволяют применять их в электронике. Высокие трибологические и механические свойства

наноалмазов послужили основанием для синтеза жестких покрытий с целью создания широкого спектра абразивных материалов. Наноалмазные покрытия являются биологически совместимыми с человеческими тканями материалом и могут обеспечить улучшенную адгезию и малый износ протезов. Такой широкий диапазон возможностей технологических применений способствовал активному поиску новых, более эффективных и экономически выгодных методов синтеза и производства алмазных и алмазоподобных материалов [1].

На сегодняшний день разработаны несколько основных способов для получения алмазов, такие как различные виды физико-химического осаждения из газовой фазы (методы кристаллизации из водород-углеводородных смесей, активируемых высокочастотными и сверхвысокочастотными разрядами, плазмой на постоянном токе, термически при помощи накаливаемой нити из тугоплавкого металла) [1, 2]. Кроме того, применяются физические методики: ударно-волновой или детонационный синтез, кристаллизация при высоких давлениях и температурах, метод магнетронного распыления [3, 4].

В работе представлены результаты исследований методом комбинационного рассеяния света и сканирующей электронной микроскопии углеродных наноструктур, полученных в пламени кислородно-ацетиленовой горелки на поверхности никелевых плёнок, предварительно осажденных на кремниевые пластины.

Детали эксперимента

В качестве подложек и основы для никелевых пленок использовались пластины монокристаллического кремния (производитель Siegert Wafer GmbH, Германия) размерами 1×1 см с ориентацией [100] и [111]. Предварительно подложки проходили химическую очистку. Обработка проводилась в растворе смеси NH_4OH , H_2O_2 и дистиллированной воды в объемном соотношении 1:1:6.5, при температуре 20°C, в течение 10 мин, с применением звуковых волн частотой 850 кГц, мощностью 250 Вт. Далее проводилась промывка в дистиллированной воде и сушка.

Никелевые пленки осаждались на подложки из полированных пластин кремния методом магнетронного распыления на постоянном токе в установке ВУП-5М. Напыление проводилось в потоке рабочего газа Ar при давлении 10^{-2} мм.рт.ст. Скорость потока Ar составляла 6 см³/мин и регулировалась с помощью контроллера расхода газов MCV-500SCCM. Эксперименты проводились при постоянном напряжении на аноде-мишени (740 В), ток плазмы составлял 35 мА. Время экспериментов составляло 15, 30 и 60 минут.

Отношение концентраций $\text{C}_2\text{H}_2:\text{O}_2$ контролировалось стандартными контроллерами расхода газов MC-10SLPM-D (производитель "Alicat Scientific", США). Скорость подачи газов может варьироваться в пределах 0-10 л/мин. Диаметр сопла горелки в зависимости от насадки изменяется от 0.5 до 2.0 мм. Для равномерного распределения осаждаемой пленки было предусмотрено вращение держателя подложки. Скорость вращения подложки задается контроллером.

Была проведена серия экспериментов, в которой изменялись: расстояние от сопла горелки до подложки (от 3 до 6 мм, с шагом 1 мм), длительность напыления (15, 30, 45 и 60 мин). Угол наклона фронта пламени варьировался от 45 до 90° с шагом 15°, соотношение концентраций кислорода и ацетилена ($\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$) составляло от 0.76 до 0.96 с шагом 0.2. Наиболее интересные результаты экспериментов приведены ниже.

Полученные образцы были изучены методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и комбинационного рассеяния света (КРС). Исследование образцов проводилось в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа с помощью микроскопа Quanta 3D 200i и спектрометра NT-MDT Tegra Spectra (длина волны лазерного излучения $\lambda = 473$ нм).

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведен спектр и СЭМ изображения образца, полученного на никелевых пленках при $h = 3$ мкм. В области 1343.6 и 1607.2 см^{-1} расположены основные углеродные пики D и G , соответственно. Интенсивность D пика не так высока, что говорит о низкой дефектности образца. Пик, наблюдаемый в пределах 518.5 см^{-1} соответствует кремнию, что указывает на малую толщину полученных наноструктур. В высокочастотной области при 2680 и 2945 см^{-1} можно заметить группы второго порядка $2D$ и $D + G$, соответственно.

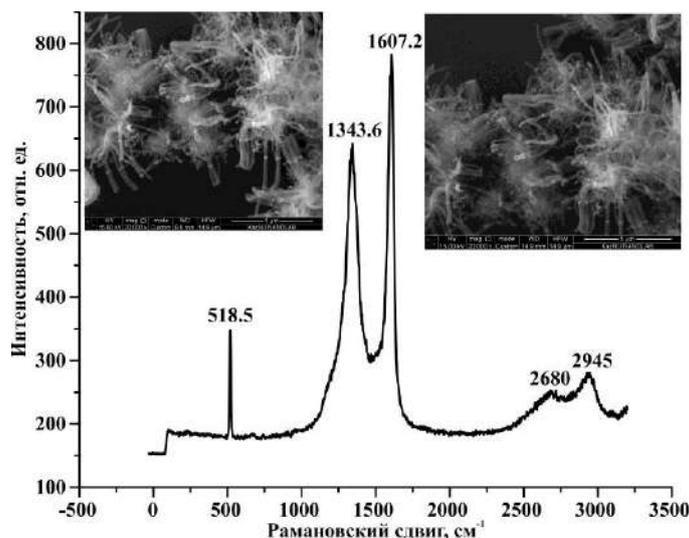


Рисунок 1 – Спектр КРС и СЭМ изображения наноструктур, полученных на плёнках Ni, выращенных на Si (111) при $h = 3$ мкм

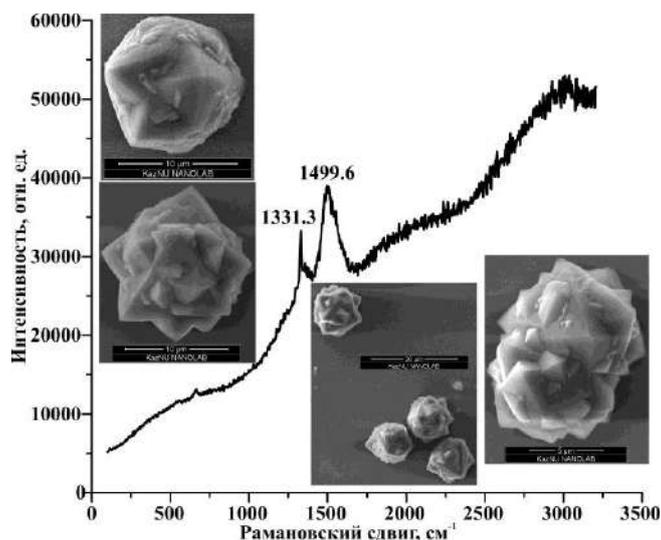


Рисунок 2 – Спектр КРС и СЭМ изображения наноструктур, полученных на плёнках Ni, выращенных на Si (100) при $h = 4$ мкм

Рамановский спектр следующего образца (рис. 2) демонстрирует присутствие характеристического алмазного пика (sp^3) в области 1331.3 см^{-1} . Пик в области 1499.6 см^{-1} ,

соответствующий G группе, смещен в низкочастотную область, что также указывает на высокое содержание sp^3 в образце. Исходя из спектра, можно говорить, что на этих образцах были синтезированы алмазные кристаллы. Это подтверждается СЭМ-изображениями.

Следующий спектр (рис. 3) также показывает углеродные пики в области 1630 и 1581.9 cm^{-1} . В пределах 2707.9 и 2933.6 cm^{-1} расположены группы второго порядка $2D$ и $D + G$, соответственно. В отличие от других образцов интенсивность D пика выше, чем у G пика, что указывает на наличие дефектов в структуре.

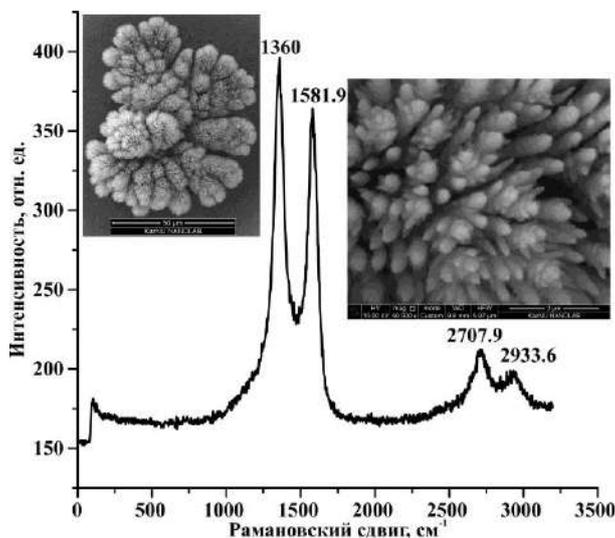


Рисунок 3 – Спектр КРС и СЭМ изображения наноструктур, полученных на плёнках Ni, выращенных на Si (111) при $h = 6$ нм

На СЭМ-изображениях видно, что образовавшиеся наноструктуры имеют шероховатую разветвлённую поверхность.

Заключение

В ходе исследований были проведены эксперименты по синтезу углеродных наноструктур методом кислородно-ацетиленовой горелки на никелевых плёнках. Согласно проведенному анализу методом КРС и СЭМ, некоторые полученные образцы обладают алмазной структурой, с чётко выраженными кристаллическими гранями и рёбрами.

Анализ результатов экспериментов показал, что на структуру образцов важное влияние оказывает угол наклона сопла горелки к подложке, соотношение концентраций кислорода и ацетилена и ориентация Si-подложки.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов Комитета Науки МОН РК №3816/ГФ4, №3823/ГФ4.

Литература

1. P.W. May. Diamond thin films: a 21st-century material // Phil.Trans. R. Soc. Lond., – 2000. – A 358, – P. 473-495.
2. Francisco C. B. Maia, Ricardo E. Samad, Jefferson Bettini, Raul O. Freitas, Nilson D. Vieira Junior & Narcizo M. Souza-Neto. Synthesis of diamond-like phase from graphite by ultrafast laser driven dynamical compression // Scientific Reports. – 2015. – Vol. 5, Article number: 11812.

3. Chengzhi Luo, Xiang Qi, Chunxu Pan, Wenge Yang. Diamond synthesis from carbon nanofibers at low temperature and low pressure // Scientific Reports. – 2015. – Vol. 5, Article number: 13879.

4. Mansurov B.Z., Aliyev B.A., Medyanova B.S., Kenzhegulov A., Tolegen A., Partizan G., Mansurova M.E., Mansurov Z.A. Diamond like carbon films prepared by magnetron sputtering technique // Proceedings of the Annual International World Conference on Carbon (Carbon 2015), Dresden, Germany, 12-17 July, – 2015.– P. 89.

ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Г.Р. Нысанбаева¹, К.К. Кудайбергенов¹, Е.К. Онгарбаев¹, З.А. Мансуров²

1Казахский национальный университет им. аль – Фараби, Казахстан, г.Алматы

2Институт проблем горения, Казахстан, г.Алматы

gulnur.83.29@mail.ru

Аннотация

В работе были получены сорбенты на основе рисовой шелухи путем термической обработки, для очистки вод от нефтепродуктов. В лабораторных условиях были проведены эксперименты по оценке воздействия рисовой шелухи в качестве сорбента.

Ключевые слова:рисовая шелуха, карбонизация, нефтесорбент

Введение

Разливы нефти при её добыче, а также аварийность систем трубопроводного, железнодорожного и автомобильного транспортирования нефти и нефтепроводов; все это обостряет проблему охраны окружающей среды. В перечень чрезвычайных ситуаций входит ликвидация нефтяных разливов. Сложность проблемы заключается не только в её масштабах, но и в разработке критериев и методов борьбы с этим сложным и непостоянным по-своему составу загрязнением. Нефть-это сложный комплекс веществ, состояний из 3000 ингредиентов, каждый из которых обладает индивидуальной растворимостью и биодegradацией [1].

В настоящее время одной из приоритетных современных задач по защите окружающей среды является поиск высокоэффективных сорбентов нефти и нефтепродуктов.

Требования, предъявляемые к разработке сорбентов, это:

- эффективность;
- величина относительной сорбции;
- экологическая чистота.

Методика и материалы исследования. Транспортные затраты на доставку (сырья, затраты на переработку, утилизацию, захоронение, экологическая безопасность процессов переработки использованных сорбентов) приводит к тому, что выгоднее всего в настоящее время использовать сорбенты растительного происхождения [2].

Экспериментальная часть

Исследования были выполнены с рисовой шелухой (РШ), полученной молотьюбой Казахстанского риса, выращенного в Кызылординской области. Процессы карбонизации образцов проводился в изотермических условиях. Модифицирование образцов проводили в реакторе (рисунок 1) в пропановой среде при температуре 500-800°C.



Рисунок 1 – Установка для карбонизации

Результаты и обсуждения

Образцы, карбонизованные при различных температурах, значительно отличались по внешнему виду. Так образцы, карбонизованные при низких температурах (500-800°C), визуалью отличались, имея скорее темно-бурую, чем черную окраску.

Влияние температуры карбонизации на потерю массы рисовой шелухи показано в таблице 1. Видно, что основное изменение массы РШ происходит в пределах температурного интервала 500-800°C. Таким образом, при карбонизации образца РШ происходит значительное уменьшение массы твердого вещества, что при высоких температурах эквивалентно увеличению пористости. Аналогичный характер течения процесса карбонизации наблюдается в работе [3], авторами которой установлено, что с возрастанием температуры получаемый древесный уголь все более обогащается углеродом.

Таблица 1. Изменение массы образцов рисовой шелухи в зависимости от температуры

| Образец | Рисовая шелуха | | | |
|-----------------------------------|----------------|------|------|------|
| Температура карбонизации, °С | 500 | 600 | 700 | 800 |
| Потеря массы Δm , % масс. | 41,1 | 50,3 | 60,5 | 64,8 |

Далее методом элементного анализа было исследовано влияние температуры карбонизации на изменение содержания углерода. Результаты представлены на рисунке 2. Из рисунка 2 видно, что с повышением температуры карбонизации содержание углерода в рисовой шелухи увеличивается. Основным компонентом рисовой шелухи карбонизации при 800°C, является оксид кремния и углерод. Результаты СЭМ/EDAX исследований показывают, что термообработка исходного сырья существенно изменяет состав и структуру полученных образцов, влияя на их сорбционную способность.

На рисунке 3 представлены СЭМ снимки рисовой шелухи после термообработки при разных температурах. Также можно увидеть белые частицы оксида кремния с разными формами на поверхности матрицы рисовой шелухи. В этом случае, матрицы состоят в основном из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина.

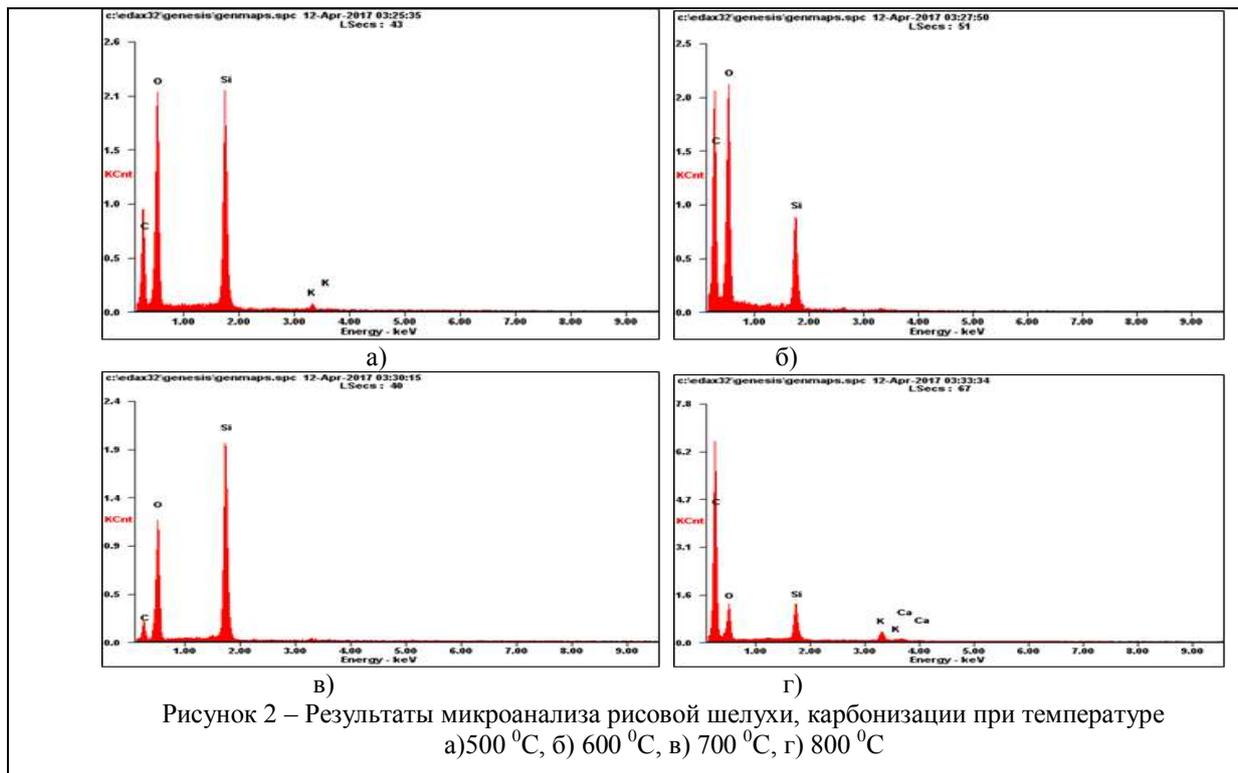
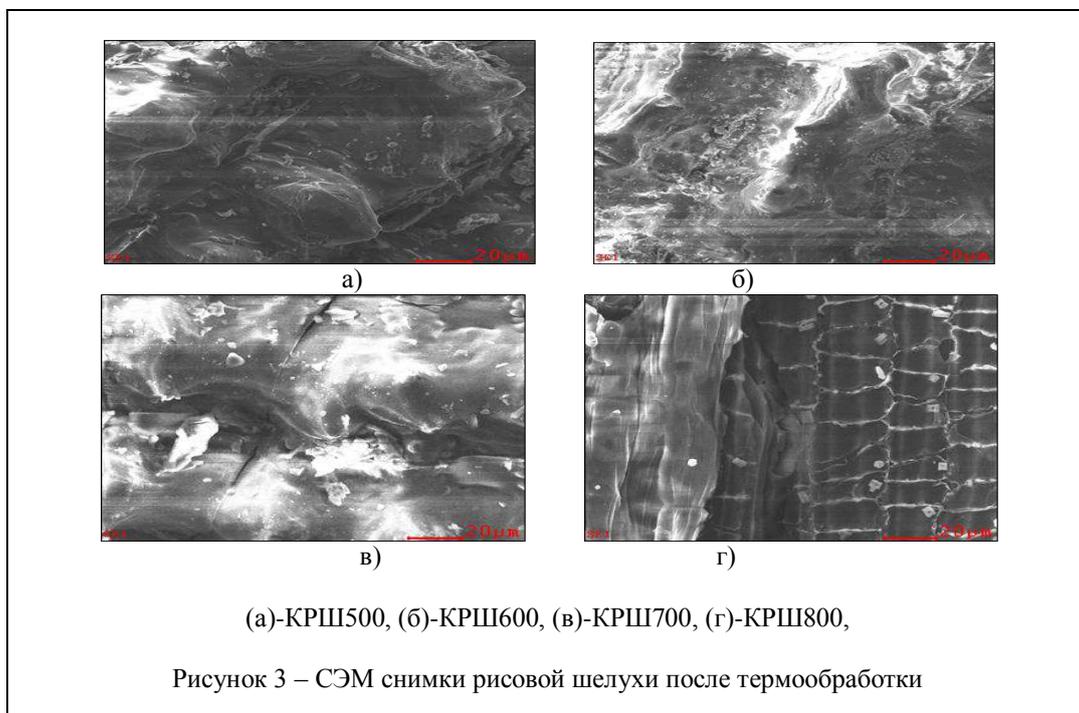


Рисунок 2 – Результаты микроанализа рисовой шелухи, карбонизации при температуре а) 500 °С, б) 600 °С, в) 700 °С, г) 800 °С



(а)-КРШ500, (б)-КРШ600, (в)-КРШ700, (г)-КРШ800,

Рисунок 3 – СЭМ снимки рисовой шелухи после термообработки

На рисунке 3 показано поперечное сечение РШ, карбонизации при 800⁰С. Результаты показывают, что КРШ800 имеет большое количество макропор, чем КРШ500, КРШ600, КРШ700. Можно предположить, что в данном случае макропористость сорбента развивается прежде всего вследствие структурных преобразований кремнистой основы. Возрастание макропористости структуры при термообработке связано с увеличением размеров блоков и

агрегатов кремнистой составляющей. А также, при высоких температурах карбонизации происходит выгорание органического углерода, препятствующего доступ к закрытой внутренней пористой структуре, чем и объясняется резкое увеличение объема макропор.

Заклучение

Таким образом, в работе предлагаются макропористые сорбенты на основе РШ, карбонизованные при температуре 800⁰С для удаления пленки нефти на поверхности воды. Кроме того, предлагаемый нефтесорбент получен с помощью простой и не требующей сложного оборудования технологии из дешевого и возобновляемого сырья, представляющего собой отход в виде рисовой шелухи.

Процессе исследования синтеза карбонизованных систем на основе рисовой шелухи установлены закономерности протекания этого процесса, определена их макроструктура различными методами физико-химического анализа (электронная микроскопия, элементный анализ) в зависимости от изменений температуры карбонизации.

2. Синтезированы и испытаны нефтесорбенты на основе карбонизованной рисовой шелухи для ликвидации разлива нефти и нефтепродуктов. Они рекомендуются для сбора разлитой нефти с поверхности воды.

Литература

1. Шарипов А.У., Бочкарев Г.П., Андресон Б.А. Методы борьбы с нефтяными загрязнениями пресных и морских водоемов. - М.: ВНИИОЭНГ, 1991. – С.50.
2. Квасников Е.И., Ключникова Т.М. Микроорганизмы - деструкторы нефти в водных бассейнах. - Киев: Наукова думка, 1981. – С. 132.
3. Емуранов М.М. Синтез многофункциональных наноматериалов из растительного сырья: дис. ... канд. хим. наук: 01.10.07. – Алматы, 2007.

СОЛНЕЧНЫЕ КОЛЛЕКТОРЫ С ПОКРЫТИЕМ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗОВАННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Н.Г. Приходько^{1,2}, Г.Т. Смагулова^{1,3}, Н.Б. Рахымжан¹, Б.Т. Лесбаев^{1,3},
М. Нажипкызы^{1,3}, Т.С. Темиргалиева^{1,3}, Н.К. Жылыбаева¹, В.В. Павленко^{1,3},
А.Т. Исанбекова^{1,3}, А.У. Алдияров^{1,3}, Г.К. Бексемуратова¹, З.А. Мансуров^{1,3}

¹Институт проблем горения, Казахстан, г. Алматы, ул. Богенбай батыра, 172

²Алматинский университет энергетики и связи, Казахстан, г. Алматы, ул. Байтурсынова, 126

³Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, Алматы, пр. аль-Фараби, 71

*E-mail: nik99951@mail.ru

Приведены результаты сравнительного исследования эффективности поглощения солнечной энергии солнечными коллекторами фирмы Argicus, промышленным коллектором производства Китай и коллектором с абсорбером из карбонизованной рисовой шелухи.

The results of a comparative study of the efficiency of solar energy absorption by the solar collectors of Argicus, the industrial collector of China production and a collector with an absorber from a carbonized rice husk are presented.

Основным элементом солнечного коллектора, определяющим его стоимость и эффективность работы, является материал абсорбера. Коллектор, имеющий абсорбер с повышенной эффективностью поглощения солнечной энергии, при одной и той же площади поглощения, будет давать больший теплосъем с единицы поверхности поглотителя. Применяемые в настоящее время селективные покрытия для солнечных коллекторов обладают хорошей поглощающей способностью, но достаточно сложны в изготовлении и нанесении данного состава на трубки коллектора.

Предварительные исследования показали возможность и перспективность использования углеродных структур на основе карбонизованного растительного сырья для поглощающего слоя солнечного коллектора. Отработка условий, метода нанесения и закрепления углеродного материала на трубке солнечного коллектора, позволит, в перспективе, использовать данный материал для коммерческого предложения.

Образцы поглощающего материала готовились в следующей последовательности. Исходный продукт карбонизовали при температуре 700-800°C в инертной среде. Общий вид рисовой шелухи (РШ) до карбонизации и после карбонизации приведен на рисунке 1.

После карбонизации полученный материал размалывали в наномельнице до порошка с преобладающим размером частиц в диапазоне 1-12 мкм. Общий вид порошка и оптическая фотография рисовой шелухи приведены на рисунке 2. Порошок смешивали с водой для снятия статического электричества и сушили в сушильном шкафу при температуре 120°C. Высушенные порошки просеивали на вибросите. Для покрытия применяли порошки фракции менее 160 мкм. Предварительно очищенные и обезжиренные стеклянные трубки покрывались слоем смеси жидкого стекла с порошком карбонизованной рисовой шелухи. Толщина покрытия не превышала 0,8 мм.



Рисунок 1 – Общий вид рисовой шелухи до карбонизации (а) и после карбонизации (б)

Был проведен анализ структурных и морфологических свойств порошка карбонизованной рисовой шелухи. Карбонизированный порошок РШ исследовали на Раман-спектрометре (NTEGRA Spectra Raman, $\lambda = 473$ нм, сигнал с площади диаметром 80 нм). Элементный состав РШ был определен на энергодисперсионном рентгеновском спектрометре (EDAX). Для установления структуры и морфологии РШ их исследовали на сканирующем (Quanta 3D 200i Dualsystem, FEI) электронном микроскопе. В результате анализа Раман-спектров порошка карбонизованной РШ было установлено, что он представляет аморфную структуру. Анализ элементного состава карбонизованных образцов рисовой шелухи показал, что процент содержания углерода у карбонизованных образцов рисовой шелухи (РШ2) составляет 82,3%. Это объясняется достаточно большим содержанием в карбонизованной РШ2 кремния (5,69%). Для повышения процентного содержания углерода исходный порошок рисовой шелухи выщелачивали в растворе NaOH.

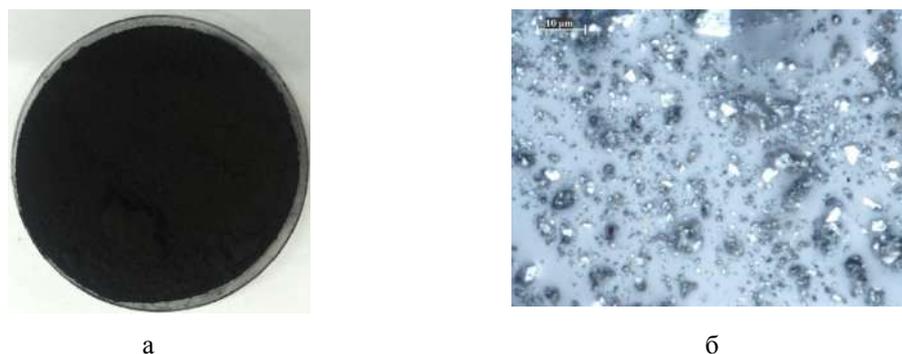


Рисунок 2 – Общий вид порошка карбонизированной РШ (а) и оптическая фотография (б)

После проведения выщелачивания процент содержания кремния в рисовой шелухе (РШЗ) резко уменьшается (0,74%), а процент содержания углерода повышается до 93,34%. Анализ СЭМ фотографий карбонизированных образцов рисовой шелухи показывает, что структура является пористой с развитой удельной поверхностью. Был проведен БЭТ анализ образцов. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты БЭТ карбонизированных образцов РШ для абсорбера солнечного коллектора

| Образец | Удельная поверхность, м ² /г | Удельный объем пор, см ³ /г | Средний размер пор, нм |
|---------|---|--|------------------------|
| РШ2 | 134,106 | 0,095 | 2,84 |
| РШ3 | 640,942 | 0,386 | 2,41 |

Испытания были проведены при сравнительной оценке эффективности различных вакуумных солнечных коллекторов: коллектора фирмы Argicus, коллектора промышленного производства (ПП) Китай и наших коллекторов с двумя видами карбонизированной рисовой шелухи (РШ2 и РШ3). Наружный диаметр внутренней стеклянной колбы равен 37 мм, внешней колбы 47 мм. Наружный диаметр внутренней стеклянной колбы коллектора фирмы Argicus равен 47 мм, внешней колбы 58 мм. Длина внешней вакуумной колбы солнечных коллекторов равна 550 мм при длине внутренней колбы 520 мм. При этом поглощающая длина равнялась 440 мм. Во внутренние трубки солнечных коллекторов наливали дистиллированную воду в количестве 400 мл (для солнечного коллектора фирмы Argicus 500 мл). Температура измерялась хромель-алюмелевыми термопарами, которые помещались внутрь колбы на половину высоты трубки и не соприкасались со стенкой колбы. Температура фиксировалась на дисплее прибора TP-KO1, который фиксирует одновременно четыре показания. Интенсивность солнечного излучения (Вт/м²) замеряли прибором PL-110SM (Solar Radiation Measuring Instrument). Замеры температуры воды и интенсивности солнечного излучения проводились через каждые две минуты. Исследования проводили в течение 30 минут. На рисунке 3 приведены фотографии солнечных коллекторов в процессе эксперимента.

Эффективность поглощения солнечного излучения оценивалась по температуре нагрева воды в течение эксперимента. Результаты проведенных испытаний представлены в таблице 1.



Рисунок 3 – Фотографии общего вида солнечных коллекторов в процессе испытания в реальных условиях:
1 – коллектор фирмы Apricus, 2 – коллектор ПП (Китай), 3 – коллектор с РШ2, 4 – коллектор с РШ3

Таблица 1 –Эффективность теплопоглощения различными коллекторами

| Вид покрытия | Фирма Apricus | ПП (Китай) | РШ2 | РШ3 |
|--|---------------|------------|--------|--------|
| Теплопоглощение покрытия, q , Дж/см ² | 98,3 | 94,92 | 107,36 | 109,32 |
| Теплопоглощение максимальное, $q_{\text{макс}}$, Дж/см ² | 247,71 | 247,71 | 247,71 | 247,71 |
| Эффективность, η , % | 39,68 | 38,32 | 43,34 | 44,13 |

Таким образом, было проведено испытание солнечного коллектора в реальных условиях и установлено, что абсорбер на основе РШ3 имеет более высокую поглощающую способность солнечной энергии, по сравнению с солнечным коллектором фирмы Apricus и китайским солнечным коллектором, что делает его перспективным материалом для применения в качестве абсорбера в солнечных коллекторах. Карбонизованная рисовая шелуха имеет развитую пористую структуру. Полости, как известно, представляют модель абсолютно черного тела, что является решающим фактором при применении карбонизованной рисовой шелухи в качестве абсорбента. Видимый диапазон солнечного света в процессе поглощения переходит в тепло. Вторым преимуществом пористой структуры является ее теплоизолирующие свойства, т.е. в задержке тепла в ИК спектре. Тем самым обеспечивается принцип тепличного эффекта.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И НАНОЧАСТИЦ ОЛОВА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА а-С:Н<Sn_x> ПЛЕНОК СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

А.П. Рягузов, Р.Р. Немкаева, Н.Р. Гусейнов

Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа

КазНУ им. аль-Фараби, г.Алматы, аль-Фараби, 71

e-mail: ryaguzov_a@mail.ru

Рассмотрен вопрос влияния термодинамических и кинетических условий синтеза на структуру и электронные свойства а-С:Н пленок модифицированных наночастицами Sn. Показано влияние наночастиц Sn на формирование структуры а-С:Н пленок и их свойства.

Известно несколько аллотропных модификаций атомного строения кристаллического углерода, такие как, графит, алмаз, карбин, фуллерен, нанотрубка, графен. Такое разнообразие углеродных структур характеризуется определенным пространственным расположением *sp* гибридизированных С-С связей. В тоже время немаловажный интерес вызывает структура и свойства аморфного углерода. Последние три десятилетия особое внимание привлекли пленки а-С и а-С:Н с алмазоподобной структурой как антифрикционные износостойкие покрытия, химически инертные к агрессивным средам.

Углерод один из немногих химических элементов, который не образует связи с достаточно большим количеством других веществ. Такая инертность позволяет в углеродной матрице создавать наночастицы этих веществ, которые в свою очередь могут проявлять существенно отличающиеся свойства, вызванные квантово-размерными эффектами по отношению к веществам макро-размеров. Так, например наночастицы серебра, золота и платины в углеродной матрице проявляют перколяционный механизм проводимости и плазмонный резонанс поглощения, основанные на квантовых состояниях электронной подструктуры наночастиц. Поэтому проведение исследований свойств наночастиц в углеродной матрице и их влияние на структуру и свойства углеродной матрицы является актуальной и важной задачей. Возможность управления электронными процессами аморфных углеродных пленок позволит расширить область их применения и создание новых устройств нано- и оптоэлектроники, сенсоров и др.

Олово относится к некарбидообразующим элементам и может существовать в двух полиморфных модификациях структуры. α -Sn – серое олово относится к полупроводникам. β -Sn – белое олово, пластичный металл. Таким образом, в зависимости от условий синтеза и концентрации олова может происходить формирование α или β модификации. Поэтому наночастицы олова будут по-разному влиять на формирование структуры углеродной матрицы и на ее электронные свойства.

В работе методом магнетронного плазменного распыления комбинированной мишени в атмосфере смеси газов $92\text{Ag}+4\text{CH}_4+4\text{H}_2$ на постоянном токе (DC) синтезированы пленки аморфного гидrogenизированного углерода модифицированные наночастицами олова. Чистота газов и графитовой мишени составляла 99.999%, олова – 99.98%. Проведены исследования влияния термодинамических и кинетических условий синтеза на структуру а-С:Н<Sn_x> пленок и на их электронные свойства. а-С:Н<Sn_x> пленки синтезировались при давлении 0.7 Па и температурах подложки 50, 150 и 250 °С. Удельная мощность (P_d) DC

плазменного разряда равнялась 2.0, 2.5 и 3.0 Вт/см². Синтез а-С:Н<Sn_x> пленок осуществлялся одновременно на кремниевые и кварцевые пластины. Толщина пленок составляла 50±15 нм. Методом энергодисперсионного анализа определялась концентрация олова, которая менялась в широком диапазоне от 0 до 7 ат. %.

На растровом электронном микроскопе (Quanta 200i 3D, FEI Company) были проведены исследования структуры поверхности пленок, синтезированных на Si(100) пластинках, которые показали, что наночастицы олова формируются в сферическую форму с размерами от 10 до 80 нм и в зависимости от концентрации их количество на единице площади отличается.

Методом комбинационного рассеяния света (КРС) на установке Ntegra Spectra (NT-MDT) с использованием лазера ($\lambda=473$ нм) были проведены исследования локальной структуры а-С:Н и а-С:Н<Sn_x> пленок синтезированных на SiO₂ пластинках. По спектрам КРС было определено, что увеличение температуры синтеза (T_s) приводит к графитизации структуры, добавление наночастиц олова дополнительно способствует смещению основного G пика в высокочастотную область и приводит к изменению наклона спектра, который характеризует фотолюминесценцию (ФЛ). Увеличение T_s приводит к уменьшению ФЛ, что по-видимому связано с увеличением sp^2 узлов и соответственно количества π электронов, которые участвуют в формировании плотности электронных состояний в зонах [1]. Наибольший наклон ФЛ наблюдаем в пленках синтезированных при $P_d=2.0$ Вт/см² и $T_s=50^\circ\text{C}$, при этом нужно отметить, что пленки синтезированные при данных условиях полимероподобные. Влияние наночастиц Sn на ФЛ можно предположительно объяснить формированием их в β модификацию структуры при $P_d \leq 2.5$ Вт/см² и температурах $T_s > 100^\circ\text{C}$. Т.е. концентрация наночастиц металлического олова существенно влияет на концентрацию электронов в зоне, которые участвуют в процессах излучательной рекомбинации. Увеличение P_d плазменного разряда приводит к увеличению sp^3 узлов и переходу структуры а-С:Н и а-С:Н<Sn_x> пленок к алмазоподобному строению. При $P_d = 3.0$ Вт/см² и $T_s=50^\circ\text{C}$ положение G пика определяется на частоте 1550 см⁻¹, согласно литературным данным [2, 3] такое положение G пика соответствует концентрации sp^3 узлов $\geq 60\%$, кроме этого наблюдаем увеличение интенсивности G полосы с увеличением концентрации Sn. Наклон кривой КРС, обусловленный ФЛ, в данных пленках уменьшается более чем в 3-5 раз, что связано с уменьшением количества π электронов. Наночастицы олова при данных условиях синтеза вероятнее формируются в α -Sn модификацию структуры, что может также быть причиной уменьшения ФЛ.

Положение максимума интенсивности фотолюминесценции в а-С:Н<Sn_x> пленках не зависит от условий синтеза и концентрации олова, и принимает значение ~ 615 нм (~ 2.0 эВ). Таким образом, можно заключить, что за ФЛ отвечает определенная конфигурация sp^2 и sp^3 узлов формирующая излучательный электронный переход в запрещенной зоне с энергией ~ 2.0 эВ. Электроны наночастиц олова с металлическими свойствами, преодолевая барьер на границе металл – диэлектрическая углеродная матрица, в дальнейшем принимают активное участие в фотолюминесценции. При достижении концентрации Sn ~ 3.0 ат. % ФЛ достигает насыщения, и дальнейшее увеличение олова приводит к уменьшению фотолюминесценции. Это связано, по-видимому, с существенным влиянием металлических наночастиц олова на распределение плотности электронных состояний в углеродной матрице и на увеличение sp^2 гибридных связей.

Важным вопросом является исследование влияния наночастиц олова на энергетическую щель оптической запрещенной зоны алмазоподобных а-С:Н пленок. В полупроводниках добавление примеси в небольших концентрациях не влияет на величину запрещенной зоны и с увеличением концентрации приводит к ее уменьшению. Олово не образует химической связи с атомом углерода и поэтому наночастицы олова не могут непосредственно

участвовать в формировании распределения электронных состояний в зонах. Оптические спектры пропускания и отражения изучали на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu, Япония). Было определено, что спектр поглощения подчиняется квадратичному закону Тауса. Все расчеты проведены для $\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ и $\alpha \cdot d \approx 1$. Наночастицы олова синтезированные при $P_d = 3.0 \text{ Вт/см}^2$ и $T_s \leq 50^\circ\text{C}$ в углеродной матрице обладают полупроводниковыми свойствами. В а-С:Н<Sn_x> пленках при концентрациях олова меньше 1 ат.% выявили интересную и важную особенность - увеличение оптической ширины запрещенной зоны. В а-С:Н пленке $E_g = 1,89 \text{ эВ}$, добавление наночастиц α -Sn увеличивает ширину запрещенной зоны на $\sim 0,2 \text{ эВ}$ и при дальнейшем увеличении концентрации Sn наблюдаем плавное уменьшение E_g . При концентрациях меньше 1 ат.% диаметр наночастиц α -Sn не превышает 10 нм и поэтому количество атомов олова менее 28000. При таком количестве атомов ширина запрещенной зоны наночастицы α -Sn увеличивается и может стать больше E_g в а-С:Н пленке, что приведет к перераспределению электронов между наночастицей и углеродной матрицей и изменению E_g в а-С:Н<Sn_x> пленке. В подтверждении этого предположения были получены а-С:Н<Sn_x> пленки при $P_d = 3.0 \text{ Вт/см}^2$ и $T_s = 250^\circ\text{C}$ и показано, что при концентрации Sn до 1 ат.% ширина запрещенной зоны увеличивается с увеличением олова. Т.е. структура наночастиц олова находится в α модификации и таким образом влияет на концентрацию и распределение состояний π электронов.

Доказательство влияния наночастиц олова на электронные свойства а-С:Н пленок показали исследования влияния удельной мощности на ФЛ при температуре синтеза 50°C . Увеличение P_d приводит к уменьшению интенсивности ФЛ примерно в 10 раз. Концентрация Sn для каждой мощности при ее увеличении принимает значение 1.21 ат.%, 1,01 ат.% и 0.87 ат.%. При этом отметим, что при равном изменении удельной мощности и изменении структуры а-С:Н пленки от полимероподобной до алмазоподобной при данных концентрациях Sn интенсивность ФЛ изменяется не равнозначно. В а-С:Н пленках без наночастиц олова интенсивность ФЛ уменьшается примерно в 5 раз. Это дополнительно доказывает о существенном влиянии наночастиц Sn на фотоэлектронные свойства а-С:Н<Sn> пленок.

Исследования зависимости оптической ширины запрещенной зоны от удельной мощности плазменного разряда подтвердили влияние наночастиц олова на распределение плотности электронных состояний. В а-С:Н пленках уменьшение P_d приводит к уменьшению E_g в диапазоне от 1.5 до 1.0 эВ, т.е. от аморфной алмазоподобной структуры до аморфной графитоподобной с высокой степенью содержания sp^2 узлов. Добавление наночастиц олова приводит к увеличению E_g с увеличением концентрации Sn и уменьшением удельной мощности DC разряда. При концентрации Sn $\sim 1.21 \text{ ат.}\%$ и $P_d = 2.0 \text{ Вт/см}^2$ - $E_g \approx 2.78 \text{ эВ}$, что характеризует полимероподобную структуру а-С:Н<Sn> пленки. Таким образом, можно заключить, что наночастицы олова не только влияют на структуру, но и на энергетический спектр электронов и плотность электронных состояний и как следствие на электронные свойства аморфных гидрогенизированных углеродных пленок.

Работа выполнена в рамках грантового финансирования 3219/ГФ комитета науки МОН РК.

Литература

1. Рягузов А., Немкаева Р., Гусейнов Н., Мамырбаева Д. Фотолуминесценция в пленках а-С:Н<Sn_x> синтезированных методом магнетронного распыления // Труды: Межд. научно-технич. и научно-метод. конф. «Современные технологии в науке и образовании», СТНО-2017, Рязань, -2017. том.4, -С.182-185.

2. A.C. Ferrari, J. Robertson Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon// Phys. Rev. B. -2000. – V. 61, - № 20. – P. 14095-14107.

3. A.C. Ferrari, J. Robertson Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond// Phil. Trans. R. Soc. Lond. A -2004. – V. 362, – P. 2477–2512.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ДОБАВОК НА КИНЕТИКУ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ УГЛЯ.

Н.М. Рахова, Ш.Е. Габдрашова, Д. Байсейтов, Д. Ешимбетова, А. Омарова, Ж. Таласова М.И. Тулепов, З.А. Мансуров

г. Алматы КазНУ им. аль-Фараби, Институт проблем горения, tulepov@rambler.ru

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал в области каталитической деполимеризации угля в жидкие углеводородные смеси. Оптимизация режимов гидрогенизации угля с учетом ввода катализаторов в реакционную среду на примере изучения реакций гидрирования органических соединений, моделирующих фрагменты структуры угля, установлено, что кислотные катализаторы ускоряют преимущественно разрыв С-С- связей, а гидрирующие катализаторы - разрыв С-О- связей. Осуществлен подбор катализаторов, обеспечивающих снижение давления водорода в процессе гидрирования угля до 10-15 МПа. Наибольший практический интерес представляют дешевые катализаторы на основе железа (например, соли железа, железосодержащие руды и концентраты). Их применение позволяет отказаться от дорогостоящей стадии извлечения катализатора из твердого шлама процесса гидрирования угля [1-2].

Необходимым условием для низкотемпературного активирования водорода является применение пастообразователя – донора водорода, содержащего насыщенные соединения с подвижным атомом водорода. Соединения подобного типа при нагревании в смеси с углем легко дегидрируются с выделением атомарного водорода, который способен взаимодействовать с углем и продуктами его деструкции [3-4].

Создание условий для низкотемпературного активирования водорода при невысоком давлении водорода достигается путем применения высокоактивного катализатора, что стало возможным благодаря разработке методов активирования катализатора.

Предотвращение рекомбинации продуктов деструкции угля путем введения в реакционную смесь ингибиторов радикальной полимеризации, в частности соединений ароматического характера.

Неактивированные железорудные катализаторы проявляют невысокую каталитическую активность в процессе гидрогенизации угля при $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{нач}}(\text{H}_2)=6,0\text{ МПа}$ в пастообразователе, состоящем на 30 % из гудрона и резиновой крошки конверсия угля 30 % (рисунок 1).

Максимальная степень конверсии угля (45 вес. %) наблюдалась для катализатора Балхашского концентрата (БК-1), содержащего в своем составе в основном гематит и характеризующегося максимальной удельной поверхностью в исходном состоянии. Конверсия угля в эксперименте без участия катализатора составляет в аналогичных условиях 25 вес. %.

Прослеживается некоторая корреляция между величиной удельной поверхности рудного катализатора и его активностью в гидрогенизации угля. Механообработка грубодисперсных катализаторов увеличивает в несколько раз их удельную поверхность и приводит к росту степени конверсии угля в процессе гидрогенизации. В то же время длительная механообработка катализатора БК-1, состоящего в исходном состоянии из достаточно мелких частиц, сопровождается снижением его поверхности и выхода жидких продуктов гидрогенизации угля.

Было установлено, что величина каталитической активности рудных катализаторов зависит не только от текстурных характеристик, но и от их химического состава. Так, активность модифицированных катализаторов, содержащих большее количество серы БК-3, выше, чем катализатора БК-2, содержащего в своем составе в основном магнетит, и гематитового катализатора БК-1, несмотря на более высокую дисперсность последнего.

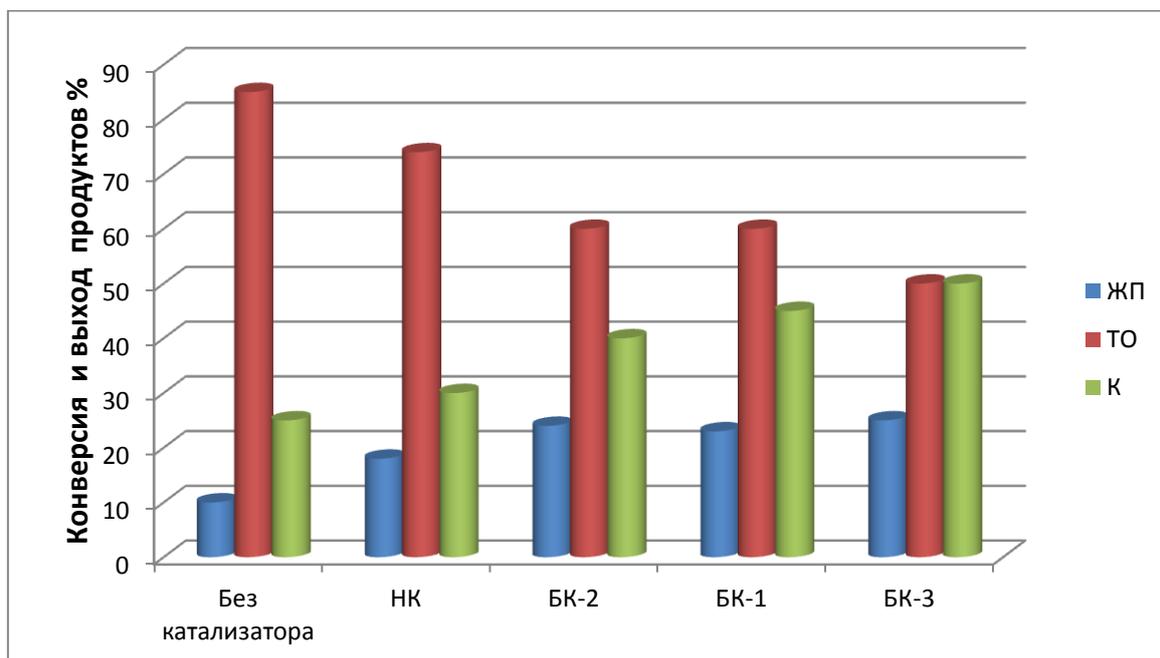


Рисунок 1 - Зависимость величины степени конверсии угля и выхода продуктов в процессе гидрогенизации угля при 430 °С и давлении 6,0 МПа при различных составах катализаторов.

ЖП – жидкие продукты, ТО – твердый остаток, К- конверсия, НК – неактивированный катализатор, БК-1 – Балхашский концентрат с большим содержанием гематита, БК -2 - Балхашский концентрат с большим содержанием магнетита и БК-3 Балхашский концентрат с большим содержанием серы до 15%

Повышенное содержание серы (15 %) в катализаторах БК -3 увеличивают их активность в гидрогенизации угля, причем наблюдаемый эффект был выше при совместной механохимической обработке рудных образцов с углем. Одной из причин возрастания активности является превращение оксидов железа в мелкодисперсный пирротит в условиях процесса гидрогенизации

Полученные результаты говорят о более высокой каталитической активности пирротитов по сравнению с оксидами железа в процессе гидрогенизации угля. Кроме того, наблюдаемое увеличение степени конверсии угля в присутствии серы из концентрата может быть связано с образованием сероводорода в ходе процесса. Как известно, последний способствует увеличению выхода жидких продуктов из угля в процессе его гидрогенизации. В то же время каталитическая активность может возрастать и вследствие образования в процессе механообработки катализатора «свежей», не окисленной поверхности. Данное

предложение подтверждается фактом существенного снижения активности модифицированного механообработкой катализатора БК-3 после его выдержки на воздухе в течении 10 суток.

Известно, что механическая обработка рудных материалов в мельницах-активаторах сопровождается не только уменьшением частиц измельчаемого материала, но и их интенсивным агрегированием с образованием агломератов, имеющих сложную структуру. При добавлении таких материалов к углемаслянной пасте при интенсивном перемешивании разрушение агломератов не происходит, что существенно снижает эффективность использования подобных каталитических систем. Разрушение агломератов может быть достигнуто обработкой органическими растворителями в определенных условиях и в среде воды.

Предварительно проведенные исследования показали, что основные показатели процесса гидрогенизации угля существенным образом зависят от способа введения катализатора в сырье (таблица 2). Было показано, что наиболее эффективным способом введения активированных катализаторов в сырье, позволяющие достичь максимальной глубины превращения угля, является диспергирование в углемасляную пасту суспензии, полученной при механообработке катализаторов в воде. В этом случае достигается степень конверсии угля 55 % вес, что более, чем в 2 раза превышает аналогичный показатель некаталитического процесса гидрогенизации (25 %).

Таблица 2 - Влияние способов введения модифицированных катализаторов в сырье и показатели процесса гидрогенизации угля при 430 °С и давлении 6,0 МПа (пастообразователь состоит на 30 % из гудрона и на 70 % угля)

| Катализатор | Способ введения | Степень конверсии угля, вес. % | Выход продуктов, % вес | | | | |
|-------------|-----------------|--------------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|--------------------|-----------------|
| | | | газ | Твердый остаток | фракция <180 °С | фракция 180-350 °С | фракция >350 °С |
| Б/к | | 25 | 11,7 | 85 | 6,4 | 7,2 | 10,2 |
| НК | порошок | 30 | 10,9 | 64 | 6,7 | 8,3 | 42,3 |
| БК-1 | порошок | 40 | 10,1 | 58 | 7,5 | 11,4 | 50,2 |
| | суспензия | 45 | 10,8 | 56 | 7,4 | 21,5 | 44,8 |
| БК-2 | порошок | 45 | 9,2 | 60 | 8,4 | 17,4 | 44,2 |
| | суспензия | 50 | 9,8 | 50 | 9,2 | 20,3 | 49,6 |
| БК-3 | порошок | 50 | 12,0 | 48 | 8,2 | 16,5 | 31,5 |
| | суспензия | 55 | 13,6 | 45 | 9,0 | 19,2 | 39,3 |

Таким образом, в настоящей работе разработан и подготовлен к опытной проверке процесс ожигения угля для производства котельного топлива и химических продуктов. Отличительной особенностью разработанного процесса является глубокое ожигение органической массы угля при невысоком давлении водорода с небольшими газообразованием и расходом водорода.

Литература:

- 1 Байкенов М. И., Хрупов В. А., Жубанов К. А. Синтетические продукты из твердого углеродсодержащего сырья. – Караганды: Изд-во КарГУ, 2004. 126с.
- 2 Ахметов С.А., Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
- 3 БильмеерФ. Введение в химию и технологию поли-меров. М.:Издатинлит, 1958. 298 с.
- 4 Лихоманенко В.А., Терещенко С.Е., Цветкова И.В., Пауков Н.А. Способ термохимической переработки органического сырья в топливные компоненты и установка для его осуществления. Пат. 2275416 РФ//Б.И. № 20050108735

ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРОФОБНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ГУБОК ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Султанов Ф.Р., Бакболат Б., Мансуров З.А.

Институт проблем горения, Казахстан, Алматы

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, Алматы

*fail_23@bk.ru

Была разработана недорогая методика получения супергидрофобных губок путем преобразования стандартных коммерчески доступных полиуретановых губок в гидрофобную. Полученные гидрофобные спонжи активно сорбируют органические жидкости, обладают отличными механическими свойствами.

С ростом добычи нефти и производства нефтепродуктов, а также при их транспортировке, потенциальный риск возникновения нефтяных разливов становится сильнее. Инциденты, такие как разлив нефти "Exxon Valdez" у побережья Аляски или разлив "BP Deepwater Horizon" в Мексиканском заливе, приводят внимание к тому факту, что практически все виды энергии связаны с риском для окружающей среды. В зависимости от обстоятельств, усилия по очистке разливов нефти и нефтепродуктов могут уменьшить или увеличить ущерб. В виду этого, существует явная необходимость в поиске новых очистных материалов для сбора и разделения больших количеств органических соединений с поверхности воды за короткое время, что является экологически выгодным. По сравнению с другими методами очистки, такими как горение или смешивания с диспергирующими агентами, использование гидрофобных и олеофильных материалов, является предпочтительным.

Возможность применения уже готового каркаса с определенной морфологией поверхности и пористостью, стенки которого можно покрыть углеродными наноматериалами, является интересным и перспективным направлением. Во-первых, это позволяет значительно снизить стоимость конечного продукта в виду снижения расхода используемых углеродных наноматериалов, во-вторых значительно снижается трудоемкость процесса получения данных сорбентов и, в-третьих, появляется возможность быстрого производства данных сорбентов.

В ходе работы была разработана недорогая методика «глубокого покрытия» («dip-coating» method, схематично представленный на рисунке 1) коммерчески доступных полиуретановых губок углеродными нанотрубками (УНТ) для создания супергидрофобных и при этом активно сорбирующих органические жидкости спонжей. Высокая сорбционная емкость таких спонжей позволяет ей поглощать, хранить и выпускать сорбированную жидкость посредством деформации-отжима. Предварительно очищенный посредством ультразвуковой обработки спонж помещался в дисперсию УНТ в этилацетате, выдерживался в ней определенное количество времени, после чего вынимался и высушивался до постоянной массы. Так как спонж сам по себе лиофильный, т.е. активно сорбирует как органические жидкости, так и воду, по мере впитывания этилацетата, УНТ так же осаждались и накапливались в его структуре. Данное действие проводилось n-ное количество раз с постоянным замером массы высушенного образца для определения степени загрузки УНТ в структуру спонжа.

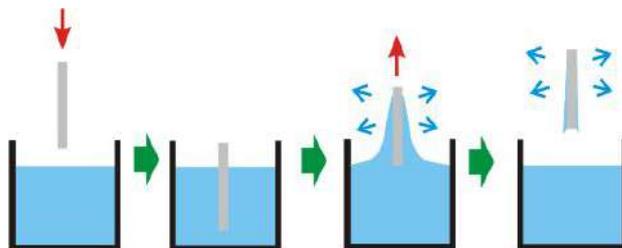
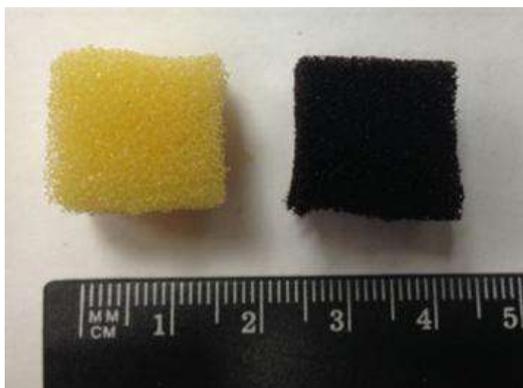


Рисунок 1 – Схема процесса глубокого покрытия (dip-coating)

Для многократного использования данных спонжей в сфере разделения органических жидкостей и воды, необходимым является прочное закрепление УНТ на поверхности стенок губки. Для этого в качестве «цементирующего» агента использовался водонерастворимый полимер - полидиметилсилоксан (ПДМС), в органический раствор которого погружался гидрофобный спонж, после чего при термическом нагреве в инертной среде происходила его полимеризация на стенках спонжа - закрепление углеродных наноматериалов на поверхности стенок губки.

На рисунке 2 представлен полиуретановый спонж до и после покрытия его стенок УНТ с последующей полимеризацией ПДМС на его поверхности. Из рисунка видно, что при покрытии стенок спонжа УНТ, его цвет изменился на черный.



слева - до обработки;
справа - после покрытия его стенок УНТ

Рисунок 2 - Фотография полиуретанового спонжа

Исследование механических свойств полученных спонжей показало, что спонж, покрытый углеродными нанотрубками представляет собой трехмерную структуру с отличными механическими свойствами (способностью к сжатию и восстановлению своей первоначальной формы многократное количество раз). Данные свойства обуславливает сам спонж, который может сжиматься и разжиматься многократно. Было установлено, что при механическом сжатии спонжа не происходит отделение углеродных наноматериалов от его поверхности, что говорит о полной полимеризации полидиметилсилоксана и, соответственно, «цементирования» углеродных наноматериалов на поверхности стенок губки.

Сорбционная емкость полученных супергидрофобных спонжей была изучена методом погружения предварительно взвешенного спонжа в органическую жидкость до полного его

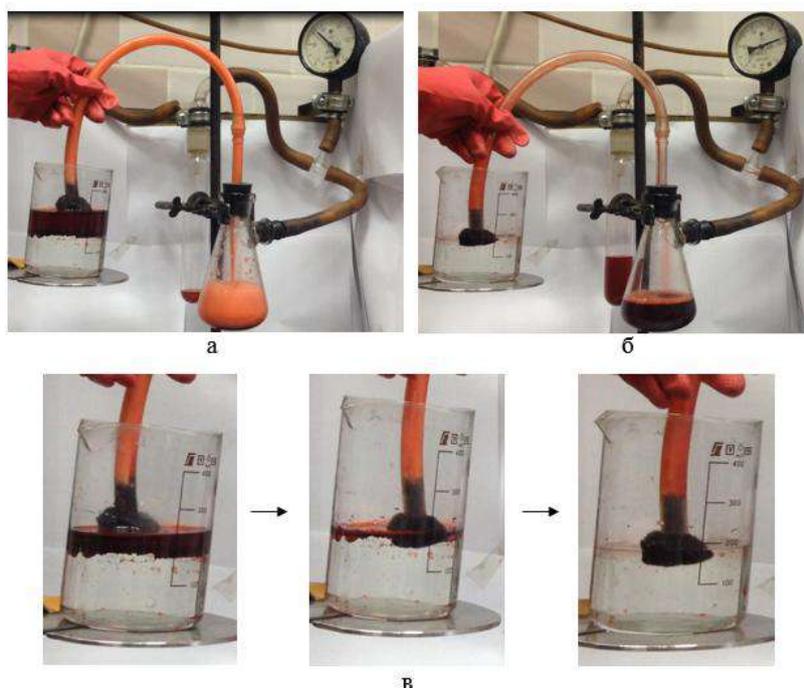
насыщения, после чего спонж вынимали, встряхивали и взвешивали. По разнице масс определяли количество адсорбированной органической жидкости (Таблица 1).

Обладая отличными механическими свойствами, способностью восстанавливать первоначальную форму после сжатия, спонжи отлично регенерируются отжимом. При отжиме, выделяется большая часть адсорбированной органической жидкости, до 92%. После отжима, данный спонж способен применяться повторно.

Таблица 1 – Сорбционная емкость полиуретанового спонжа, покрытых УНТ для ряда органических жидкостей (в пересчете на 1 г спонжа)

| Органическая жидкость | Среднее количество сорбированной органической жидкости, г |
|------------------------------|---|
| Ацетон | 65,2 |
| Бензин | 99,3 |
| Керосин | 91,5 |
| Моторное масло | 90,8 |
| Хлороформ | 115,2 |
| Нефть месторождения «Тенгиз» | 93,2 |

Для разработки технологии сбора нефтяных разливов более эффективным является использование данных материалов не как сорбентов, а как фильтров, которые при создании разности давлений способны пропускать сквозь себя органические жидкости, при этом отталкивая воду (Рисунок 3).



а – фотография процесса сбора окрашенного керосина с поверхности воды; б – окончание процесса сбора окрашенного керосина с поверхности воды; в – динамика непрерывного сбора окрашенного керосина с поверхности воды

Рисунок 3 – Фотографии процесса непрерывного сбора окрашенного керосина с поверхности воды с помощью фильтра на основе полиуретанового спонжа, покрытого углеродными нанотрубками

Полученные супергидрофобные спонжи на основе полиуретановой губки, покрытой УНТ, являются отличными фильтрами для непрерывного разделения воды и органических жидкостей. Другими словами, данный спонж способен разделять огромные количества органических жидкостей – в среднем в 23000 превышающий свой собственный вес – с поверхности воды, что делает их перспективными кандидатами в качестве фильтров, применяемых в сфере ликвидации нефтяных разливов.

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕН ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

^{1,2}Сейтжанова М.А. *, ^{1,2}Мансуров З.А., ²Танирбергенова С.К.

¹*Казахский национальный университет им. Аль-Фараби*

²*Институт проблем горения*

*E-mail: makpal_90.90@mail.ru

Аннотация

В настоящей работе предложен способ получения графена из рисовой шелухи (РШ). Полученные образцы исследовались с помощью рамановской спектроскопии. Полученные пики характеризуют присутствие графитовых и графеновых пленок в составе образца.

Введение

В последние годы графен становится все более популярным среди инженеров и исследователей из-за его необычных механических, термических, электрических и оптических свойств. К настоящему времени методами его роста графена являются главным образом каталитическое химическое осаждение из паровой фазы, термическая обработка SiC и восстановление оксида графена. Тем не менее, все еще есть место для методов, которые являются более простыми, экономически эффективными и масштабыными. В этом материале мы рассмотрим синтез и характеристику графена из сельскохозяйственных отходов, таких как рисовая шелуха. Графен, полученный из рисовой шелухи, обладает уникальной структурой с чистыми кромками, наноразмерными отверстиями и топологическими дефектами в углеродной решетке, что может вызвать новые физико-химические свойства [1]. Предполагается, что графен из рисовой шелухи открывает возможность разработки различных приложений за счет его недорогого, простого и масштабируемого производства.

Материалы и методы

В качестве исходного материала мы использовали рисовую шелуху (РШ), которая представляет собой отходы сельскохозяйственных отходов и КОН. В данной работе КОН используется в качестве типичного химического реагента для индуцирования пористости в углеродных материалах, включая углеродные нанотрубки, графен и углеродные волокна, что улучшает их электрохимические характеристики [2-3]. Получение слоев графена проводилась следующим образом: РШ высушивали 12 часов при 115°C и затем смешивали с измельченным КОН в разных соотношениях. Смесь прессовали в огнеупорном тигле и покрывали керамической ватой и углеродным порошком, чтобы предотвратить окисление воздуха при высокой температуре. Тигель нагревали в муфельной печи до температуры 1123 К и активировали в течение 2 часов. Образцы несколько раз промывали дистиллированной водой и сушили при 373 К в течение 24 часов (рис.1). Выход продукта составил ~ 10 мас.%.



Рисунок 1 – Изображение исходной рисовой шелухи (а) и полученного графена (б)

Для определения оптимальной температуры для получения графена, мы взяли три образца рисовой шелухи и поместили их в муфельную печь при температурах 650°C, 750°C, 850°C без добавления КОН (образцы №1-3). Из этих образцов мы обнаружили, что при температуре 650°C и 750°C рисовая шелуха превратилась в белый цвет, что по существу означает, что угля там нет. В то время при температуре 850°C карбонизованная рисовая шелуха была черной (рис.1), исходя из этого, мы карбонизировали рисовую шелуху с добавлением КОН в соотношении 4:1 (образец № 4) и 1,5:1 (образец № 5) при температуре 850°C.

Карбонизованная рисовая шелуха обладает сложной структурой, однако имеет характерную макроструктуру и текстуру поверхности. На рисунке 2 представлены снимки СЭМ образцов карбонизованной рисовой шелухи.

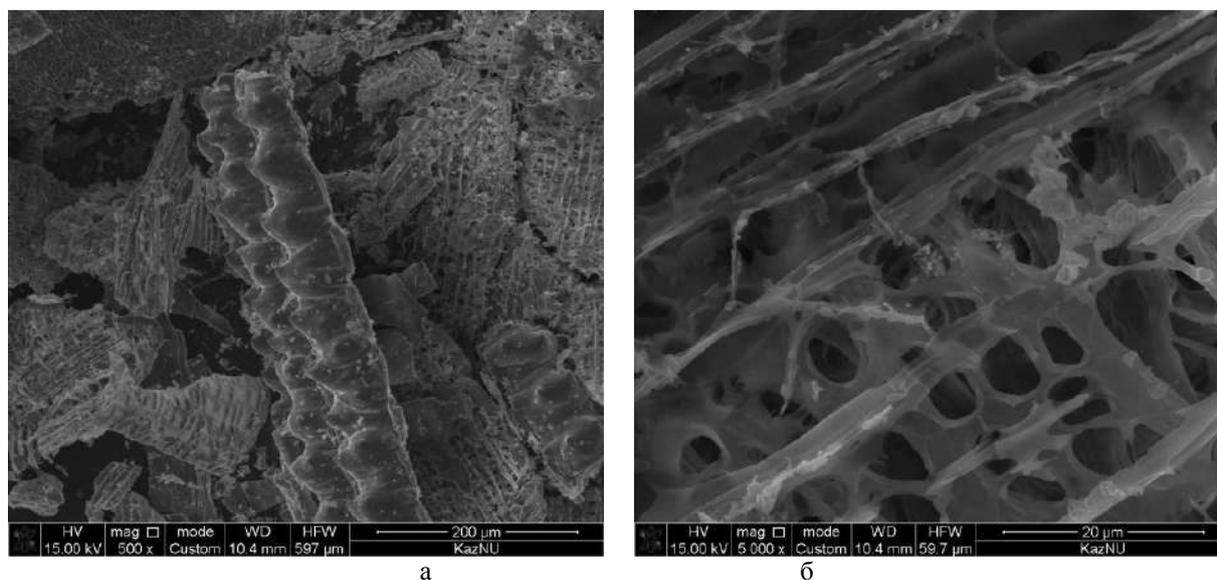


Рисунок 2 – SEM-изображения образца №4 (а) при 200 мкм и увеличенном виде 10 раз (б)

Использованные методики в целом не влияют на макроструктуру образцов, однако карбонизация увеличивает удельную поверхность, как это было показано в предыдущих исследованиях [4].

Результаты и обсуждение

Быстрый и точный способ определения количества слоев графена имеет большое значение для ускорения исследования этого материала. Хотя метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) является наиболее понятным способом определения количества слоев

графена, но он требует много времени. Рамановская спектроскопия (рамановская спектроскопия) в настоящее время является наиболее эффективным способом определения количества слоев графена без разрушения его кристаллической решетки.

Результаты спектров комбинационного рассеяния были получены установкой под названием Solver Spectrum (NT-MDT) на физическом факультете КазНУ им аль-Фараби. Рамановские спектры были получены при возбуждении синим лазером с длиной волны 473 нм, время накопления сигнала составлял 30 секунд. Спектральное разрешение решетки составляет 4 см^{-1} .

Рамановские спектры образцов, полученных без добавления КОН показало, что в полученных образцах не показаны данные, соответствующие графену.

Карбонизированная рисовая шелуха с добавлением КОН в соотношении 1,5:1 при температуре 850°C имеет ярко выраженные пики (G и 2D) при параметрах 1580 см^{-1} и 2680 см^{-1} (рис. 3).

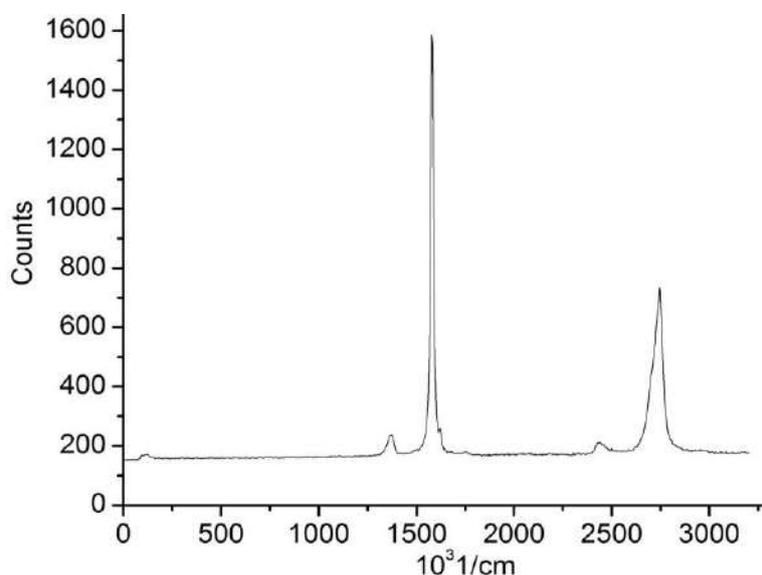


Рисунок 3 - Рамановские спектры образца № 5

Вывод

Таким образом, мы продемонстрировали простой, экономически эффективный и масштабируемый метод получения графена со стабильными и атомарно гладкими краями посредством активации РШ с КОН. Детальное наблюдение рамановской спектроскопии показало, что полученные образцы состояли из графена с краевой структурой и монослойного гофрированного графена с доменами в несколько нанометров в дополнение к топологическим дефектам и наноразмерным порам. Наши выводы подтвердились, что из РШ можно получить графен с высокой стоимостью быстрым, надежным, масштабируемым и экономически эффективным способом. Кроме того, присутствие чистых и стабильных краев в нашем РШ-полученном графене имеет уникальные физико-химические свойства, которые делают их пригодными для изготовления высокопроизводительных устройств накопления и преобразования энергии на углеродной основе (например, суперконденсаторов и систем хранения водорода), и следующего поколения фильтры для воды и различные нанокompозиты.

Литература

1. А. К. Geim, К. S. Novoselov, Nat. Mater. 2007, 6, 183.

2. **Hiroyuki Muramatsu, Yoong Ahm Kim, Takuya Hayashi** Synthesis and characterization of graphene from rice husks TANSO Journal **Vol. 2016** (2016) **No. 275** p. 182-190
3. J. Wang , S. Kaskei , J. Mater. Chem. 2012 , 22 , 23710
4. Jandosov J.M., Howell C.A., Kerimkulova A.R., Chenchik D.I., Mansurov Z.A., Mikhalovsky S.V., Kosher B.K., Santanu R. Synthesis, surface functionalisation and physico-chemical properties of nanoporous carbon adsorbents and composites for biomedical use and environment protection // Совместный IX Международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов\ наноинженерия» Международная конференция «Наноэнергетические материалы и наноэнергетика» 13-15 сентября, 2016. Алматы, 2016. – С. 10.

СОЗДАНИЕ ГИДРОФОБНОГО ПЕСКА НА ОСНОВЕ СИЛИКОНОВЫХ ОТХОДОВ

**Сұлтахан Ш.^{1,2}, Нажипқызы М.^{1,2}, Лесбаев Б.Т.^{1,2}, Приходько Н.Г.^{1,2}, Тұрғанбай А.¹,
Рахметуллина А.^{1,2}, Тореханова Б.¹, Жаленова А.¹, Мансуров З.А.^{1,2}**

¹ *Институт Проблем Горения, Богенбай Батыра 172, Алматы, Казахстан*

² *КазНУ им. аль-Фараби, проспект аль-Фараби 7, Алматы, Казахстан*

**E-mail: shynggyskhan.1@gmail.com*

Аннотация

В данной работе представлены результаты по созданию гидрофобного материала обладающего супергидрофобным свойством на основе материала полученного утилизацией отходов твердых силиконовых изделий. Исследовано ее устойчивость к разным температурным режимам и воздействию воды с течением времени.

Введение

Материалы с гидрофобными свойствами в наше время нашло очень широкое применение. В основном гидрофобные материалы применяют для гидроизоляции.

В отличие от гидрофобных материалов, имеющих влагозащитающий эффект, супергидрофобные материалы имеют водоотталкивающий эффект. Супергидрофобный эффект называемый «эффектом лотоса», который основывается гидрофобной поверхностью со сложным рельефом.

Экспериментальная часть

При сгорании силиконовых изделий, остается зола, состоящая в основном из частиц микронных размеров диоксида кремния. При высоких температурах сгорания полученная зола теряет гидрофобные свойства, за счет процесса выпаривания из состава золы кремния придающего ему гидрофобный эффект. Для того чтобы при горении сохранять остаточное количество кремния в составе золы необходимо контролировать температуру горения силиконовых отходов. Для этого силиконовые отходы измельчались до ~5мм и поджигались горелкой до схватывания пламени. Оставшиеся после сгорания зола использовалось в качестве гидрофобизирующего агента.

В качестве сыпучего материала, был выбран строительный песок с дисперсностью 0,1-0,5мм. Далее предварительно отсеянный и высушенный до 0,05% влажности песок смешивался с гидрофобным агентом (ГА) в соотношениях ГА : песок: 1:100; 1,5:100; 2:100 в мельнице. Время обработки зависело от дисперсности песка и соотношений веществ.

Определение гидрофобного свойства полученного гидрофобного песка проводился методом «лежащей капли», суть которого заключается в измерении угла смачивания на линии раздела фаз. Проводилось прибором KRUSS (рисунок 1). При этом гидрофобность определяемая углом смачивания, при следующих соотношениях (ГА:песок) 1:100; 1,5:100; 2:100; 3:100 составляло 157,8°; 162,4°; 161,5°; 160,9°.

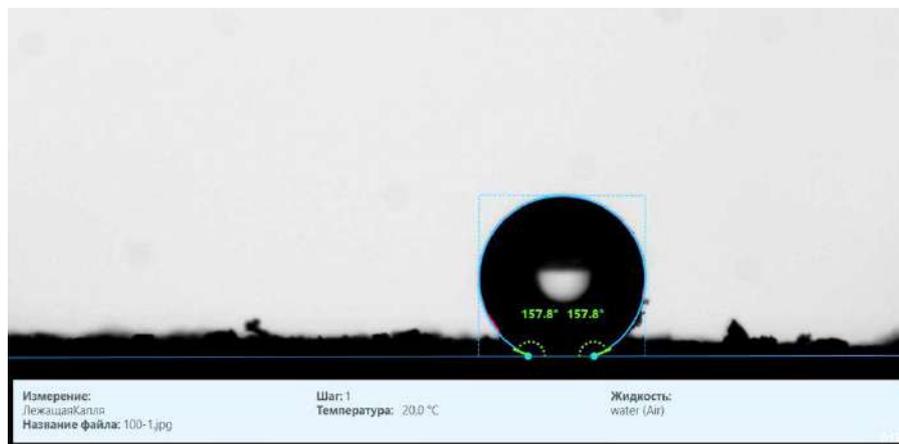


Рисунок 1 – Измерение угла смачивания с помощью прибора KRUSS

Полученные образцы гидрофобного песка исследовали на электронном микроскопе (СЭМ). На рисунке 2 показан снимок гидрофобного песка. Из анализа полученных данных видно, что частички гидрофобной золы разной формы, закрепляются на поверхности песчинок покрывая всю ее площадь, и придают песку гидрофобный эффект.

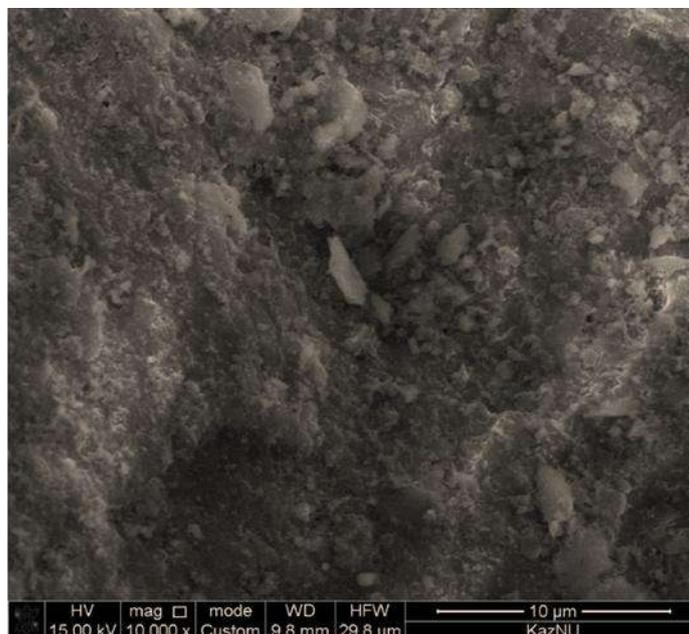


Рисунок 2 – СЭМ изображения гидрофобного песка

Гидрофобные свойства песка сохраняются при его нахождении под водой и при холоде -24°C в течение месяца.

Гидрофобный песок исследовался с помощью рентгенофазового анализа, для определения типа кристаллической решетки, рисунок 3.

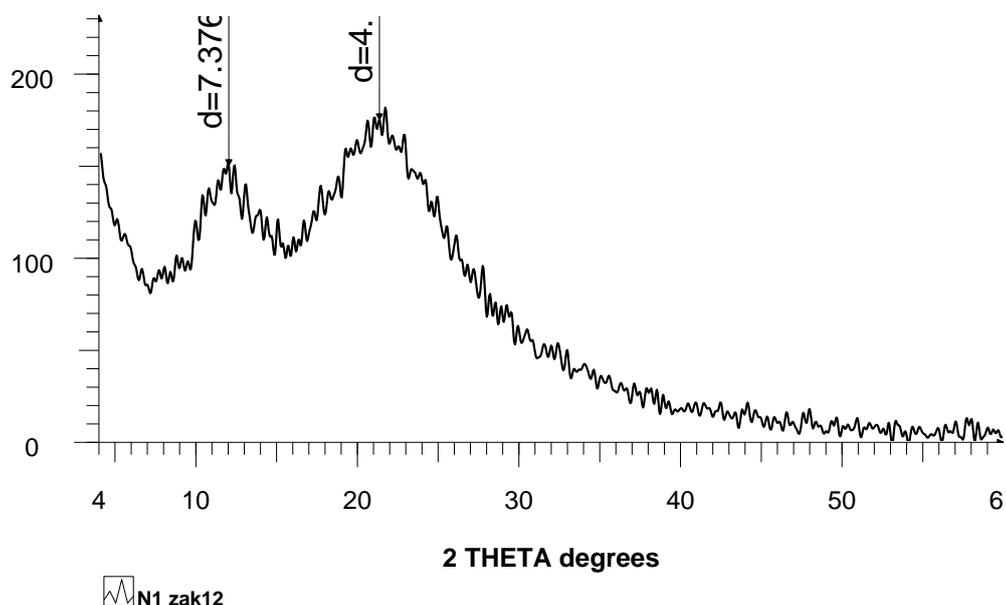


Рисунок 3 – Спектры рентгенофазового анализа

Исследования показало, что тип кристаллической решетки гидрофобного агента являлась гало, которое показывает аморфную фазу.

Заключение

Полученный таким образом песок обладает гидрофобным свойством и сохраняет свои свойства при низких температурах. Не смачивается водой, и устойчив к ее воздействию при длительных сроках.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ПАРОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ В РЕАКТОРЕ К ПСЕВДОКИПАЮЩИМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Г.Т. Смагулова, Н.Б. Есболов, Н.В. Терюкалова, З.Н. Курбанова, З.А. Мансуров

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. Аль-Фараби 71, Алматы Казахстан

Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра 172, Алматы, Казахстан

smagulova.gauhar@inbox.ru

В наши дни технология достигла такого уровня совершенства, что микрокомпоненты становятся всё менее используемыми в современной технике, и начинают постепенно вытесняться наноконпонентами. Углеродные нанотрубки (УНТ) были открыты относительно недавно, в 1991 г. Возможно, что на основе УНТ можно придумать что-то новое, и улучшить множество вещей, которые используются в повседневной жизни. На сегодняшний день, ожидания от УНТ очень высоки. Уже сегодня УНТ синтезируются в полупромышленном масштабе и используются на практике для создания новых материалов с улучшенными

свойствами, но несмотря на это, ещё далеко до момента, когда УНТ станут мощным инструментом в руках человека.

В нашей работе синтез УНТ проводился методом химического осаждения (Chemical Vapor Deposition). Схема CVD с вертикальным реактором представлена на рисунке 1. Структура данной установки аналогична структуре CVD установки с горизонтальным реактором, отличие лишь в расположении печи с кварцевой трубкой (рабочей камеры) и в наличии керамических пористых таблеток внутри рабочей камеры, которые фиксируют область псевдо-кипения подвижного слоя. Как видно из рисунка 1, CVD реактор состоит из вертикально расположенной печи (1) и кварцевой трубки (2) вдоль ее оси, стрелками указано направление потока транспортных газов водорода, азота и ацетилена (3). Внутри кварцевой трубки расположены керамические пористые перегородки (4), которые контролируют псевдо-кипящий подвижный слой. в области изотермической зоны и панель управления транспортными газами ротаметры (5).

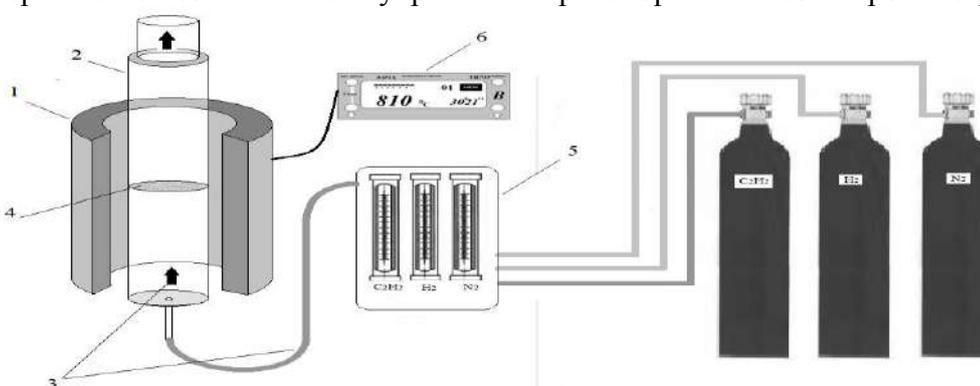


Рисунок 1 – Схема установки CVD реактора с псевдокипящим слоем катализатора

Синтез УНТ реализуется простым пропусканием углеводородов чаще всего ацетилена в потоке аргона при высокой температуре с использованием катализаторов различной природы. В данной работе был использован порошковый катализатор (Ni, средний диаметр частиц 50 nm). Температура синтеза 780 °С, время синтеза - 20 минут.

Таблица 1 – Массовый выход УНТ в реакторе с псевдокипящим слоем катализатора

| № | Расход азота, см ³ /мин | Расход ацетилен, см ³ /мин | Катализатор | масса (kat), г | τ, мин | T, °С | Выход УНТ, г |
|---|------------------------------------|---------------------------------------|-------------|----------------|--------|---------|--------------|
| 1 | 946 | 95 | Ni, 50 nm | 3,86 | 10 | 780-817 | 0,6 |
| 2 | 946 | 95 | Ni, 50 nm | 3,9 | 20 | 780-817 | 1,1 |
| 3 | 946 | 95 | Ni, 50 nm | 3,50 | 20 | 780-816 | 0,86 |
| 4 | 946 | 95 | Ni, 50 nm | 3,4 | 20 | 780-816 | 0,8 |
| 5 | 946 | 95 | Ni, 50 nm | 2,32 | 20 | 790-816 | 0,64 |

В таблице 1 представлены данные по массовому выходу УНТ. Как видно из полученных данных оптимальным временем синтеза является 20 мин, а средний массовый выход составляет 0,8 г. В данных экспериментах был использован один и тот же катализатор, как видно из данных после 5-го синтеза эффективность катализатора снижается и выход УНТ составляет 0,64 г.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНОГО БАЛАНСА НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ГАЗОГЕНЕРАТОРНОГО СОСТАВА

**С. Турсынбек, Д.А. Байсейтов, Бисенова А., Ю.В. Казаков, М.И.Тулупов,
З.А. Мансуров**

*Казахский Национальный Университет имени аль-фараби, Алматы, Казахстан
E-mail: chem_sabyt.777@mail.ru*

Аннотация

Изучено влияние кислородного баланса на скорость горения газогенераторного состава.

Введение

На сегодняшний день представляют интерес газогенераторные составы на основе нитрата аммония [1,2]. Нитрат аммония – наиболее дешевый и изготавливаемый в массовых масштабах. При разложении нитрата аммония в зависимости от условий, в которых протекает процесс, получают различные газообразные продукты [3]:



или



В данной работе исследуются газогенераторные составы на основе нитрата аммония. Изучается влияние кислородного баланса на скорость горения газогенераторного состава.

Экспериментальная часть

Методы определения скорости горения пиросоставов базируются на фиксации времени начала и конца горения столбика состава определенной длины. Эта фиксация осуществляется визуально (при атмосферном давлении), при помощи термопар, фоторегистра или кинокамеры.

Определяли скорость горения газогенераторных составов на основе $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{B}$. Масса изготовленной смеси составила 30 г.

Составы готовились с различным соотношением компонентов:

95 % NH_4NO_3 + 5 % В

90 % NH_4NO_3 + 10 % В

93 % NH_4NO_3 + 7 % В

97 % NH_4NO_3 + 3 % В

Гранулированная аммиачная селитра (АС), порошок бор(аморфный). Компоненты взвешиваются на электронных весах и тщательно перемешиваются в фарфоровой ступке.

Составы закладывается в толстостенную трубу, с диаметром 1,5 см, с высотой 30 см. Горение инициировалось с верхней части трубы с инициирующим составом (50 % Mg+50 % бездымный порох). Время сгорания составов фиксируются секундомером. Скорость горения составов определяется делением высоты трубы на время сгорания составов.

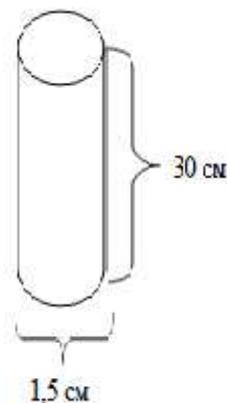


Рисунок 1- Металлическая труба для измерения скорости горения

Результаты и обсуждения

По соотношению 95 % АС: 5 % В . Время горения состава составила 15 секунд, далее рассчитываем скорость горения:

$$u = \frac{l}{t}$$

$$u = \frac{30}{15}; u=2 \text{ мм/сек}$$

Расчет кислородного баланса пиротехнического состава:

Состав: NH_4NO_3 95%; В 5%.

Расчеты ведутся исходя из массы ВВ равной 1 кг.

Тогда имеем следующий состав газогенератора:

$$M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 80 \text{ г / моль}$$

$$M(\text{B}) = 11 \text{ г / моль}$$

$$\frac{950}{80} \text{NH}_4\text{NO}_3 + \frac{50}{11} \text{B}$$

Определяем мольные доли компонентов газогенератора, путем деления весовой части компонента на его молекулярную массу. В результате чего получили следующее выражение:

$$11,88 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 + 4,5 \cdot \text{B} .$$

Подсчитываем число моль каждого элемента в смеси:

$$V_{\text{ч.м}} = 4,5 \cdot 1 = 4,5$$

$$H_{\text{ч.м}} = 11,88 \cdot 4 = 47,52$$

$$O_{q.M} = 11,88 \cdot 3 = 35,64$$

$$N_{q.M} = 11,88 \cdot 2 = 23,76$$

$$B_{q.M} = a, H_{q.M} = b, O_{q.M} = c, N_{q.M} = d.$$

Рассчитываем кислородный баланс пиротехнического состава по формуле:

$$Kб = \frac{[c - (2 \cdot a + b/2)] \cdot 16 \cdot 100}{M_{\text{св}}} = \frac{[35,64 - (2 \cdot 4,5 + 47,52/2)] \cdot 16 \cdot 100}{1000} = 4,6\%$$

Таблица 1 – кислородный баланс и скорость горения в разных соотношениях АС

| Массовое соотношение АС, % | Кислородный баланс, % | Скорость горения, мм/с |
|----------------------------|-----------------------|------------------------|
| 97 | 10,77 | 2,3 |
| 95 | 4,6 | 2 |
| 94 | 1,2 | 1,8 |
| 93 | -1,76 | 0,9 |

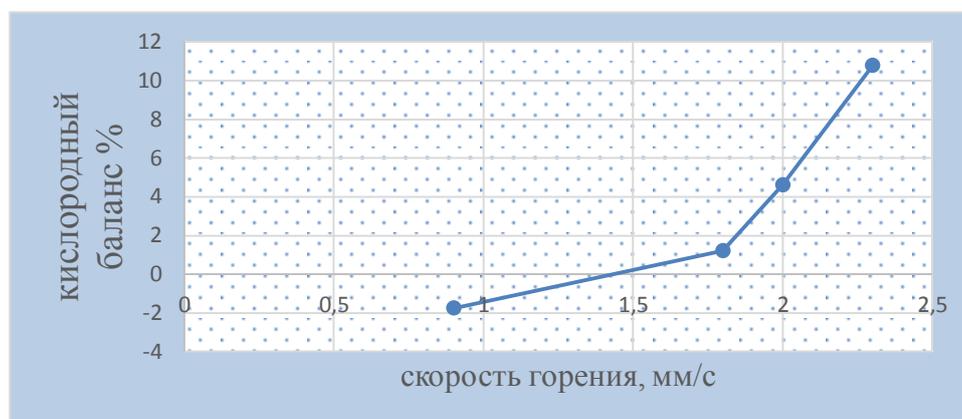


Рисунок 2- Зависимость скорости горения от кислородного баланса

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что эти газогенераторы горят стабильно и имеют экзотермическую способность с выделением большого количества энергии. В количестве меньше 94 % АС кислородный баланс и скорость горения уменьшается одновременно.

Заключение

В ходе исследовательской работы были проведены эксперименты и расчеты. По результатам проведенного исследования было показано то, что скорость горения газогенераторного состава зависит от многих факторов, в том числе и от кислородного баланса выбранного состава.

Литература

1. Скиба В.Г., Давыдова И.В. О применении химических газогенераторов давления при добыче блочного камня // Добыча, обработка и применение природного камня: Сб.науч.тр. – Магнитогорск: МагГТУ, 2006. – С.76-78.
2. Д.А.Байсейтов, М.И.Тулупов, Ю.В.Казаков, Ш.Е.Габдрашова, С.Тұрсынбек, З.А.Мансуров. Разработка газогенераторных химических патронов в режиме дефлаграционного горения и невзрывчатой разрушающей смеси // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия химии и технологии. – 2015. №1. – С. 85-91.
3. А.А.Шидловский. Основы пиротехники. – М: Машиностроение, 1964 г. М. – 339 с.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

Темиргалиева Т.С.¹, Нажипкызы М.¹, Сугуру Н.²

¹*Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан*

²*Университет Васеда, 3-4-1 Окубо, Токио, Япония*
tolganay.o1@mail.ru

Аннотация

В данной работе представлены результаты исследования электродов на основе активированных углеродов полученные из рисовой шелухи, абрикосовой косточки, кокосовой скорлупы и углеродных нанотрубок.

Введение

Исследования в области электрохимических источников энергии в настоящее время являются наиболее динамично развивающимися направлениями автономной энергетики. Они нашли широкое применение в различных радиоэлектронных устройствах, аппаратуре связи, оповещения и измерения, для энергопитания объектов авиационной, морской, космической и медицинской техники. Среди существующих источников энергии наиболее совершенными и перспективными являются литиевые, которые имеют высокие удельные энергетические параметры и представляют интерес для энергоснабжения самых разнообразных объектов энергопитания, а также, суперконденсаторы.

Поскольку хранение электрического заряда в электрохимических конденсаторах осуществляется не только на поверхности электродов, но и в межэлектродном пространстве, они характеризуются более низкими значениями плотностей энергии по сравнению с батареями. С другой стороны, поскольку протекание реакции зарядки-разрядки не ограничено ионной проводимостью (диффузией) в объем электрода, электрохимические конденсаторы могут работать с высокими скоростями, давая высокую удельную мощность. Кроме того, электродные материалы конденсаторов не вступают в окислительно-восстановительные реакции, обеспечивая незначительный износ электродов и сохраняя хорошие показатели в процессе эксплуатации.

Согласно диаграмме Рэйгона отражающей рабочие характеристики электрохимических систем, конденсаторы характеризуются более высокими значениями плотности мощности по сравнению с батареями, но значительно уступают им в значении плотности энергии. Интерес к электрохимическим конденсаторам обусловлен их способностью мгновенно аккумулировать больших мощностей, что неподвластно Li-ионным батареям [1].

В работах [2] была разработана методика создания гибридных электродов на основе активированных углеродов и FWCNT (Few wall carbon nanotubes), без добавления связующего материала. Активированный углерод (АУ) электрод применяется в качестве электродного материала благодаря высокой удельной поверхности и низкой себестоимости. Высокая удельная поверхность АУ около 1000-3500 м²/г и его пористая структура позволяет накоплению зарядов на поверхности электрод/электролит [3].

Экспериментальная часть

При изготовлении электродного композитного материала для суперконденсаторов использовали активированные углероды (АУ) полученные в Институте Проблем Горения из абрикосовой косточки (AS-FWCNT) и рисовой шелухи (RH-FWCNT) и активированный углерод марки УР-80F (Kuraray Chemical Co., Осака, Япония) полученный из кокосовой скорлупы, а также FWCNT (Few wall carbon nanotubes) [4].

Для приготовления АУ-FWCNT электродов, 4,5 мг активированного углерода (AS, RH, УР-80F) размешивали с 0,5 мг FWCNT в соотношении 9:1. Затем в полученную смесь добавляли этиловый спирт и в течение 20 мин обрабатывали ультразвуком. После проведения процессов фильтрации и сушки было получено гибкий, ультралегкий гибридный электрод (Рисунок 1).



Рисунок 1. Фотография гибридного электрода на основе активированного углерода и углеродных нанотрубок

Морфологические, структурные характеристики полученного материала исследовали Сканирующим электронным микроскопом (SEM, Hitachi S-4800, Tokyo, Japan). Электрохимические характеристики углеродных электродов измеряли методом циклической вольтамперометрии. Для измерения собирали трех электродную ячейку, в качестве электролита применяли неорганический водный электролит 1М Na₂SO₄.

Результаты и обсуждения

На рисунке 2 представлены СЭМ изображения гибридных электродов на основе активированных углеродов и углеродных нанотрубок.

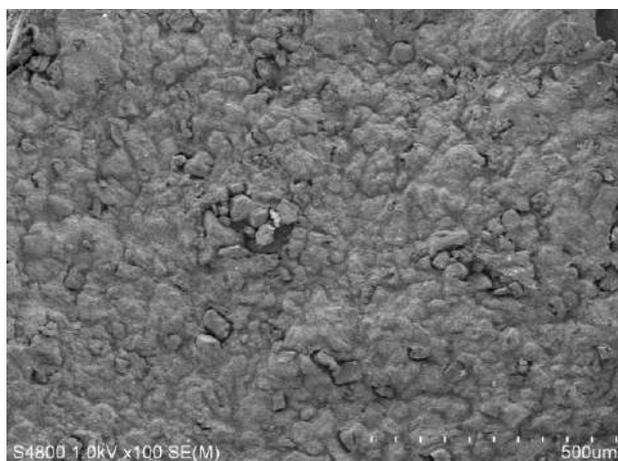


Рисунок 2. СЭМ изображения RH-FWCNT электрода

Как видно из рисунка 2, углеродные нанотрубки образовали пленку и покрыли частицы активированного углерода, что способствует получению гибкого электрода.

По результатам исследования электрохимических характеристик изготовленных электродов на основе углеродных материалов, гибридный электрод AS-FWCNT показала высокую удельную емкость чем, RH-FWCNT, YP-80F-FWCNT. Максимальная удельная емкость AS-FWCNT составляла 130 Ф/г, тогда как, удельная емкость стандартного электрода YP-80F-FWCNT и RH-FWCNT была равна 106 Ф/г.

Заключение

В результате проведенных исследований была разработана технология создания гибридных электродов на основе активированных углеродов и углеродных нанотрубок. По результатам исследования электрохимических характеристик электродов на основе углеродных материалов, гибридный электрод AS-FWCNT показала высокую удельную емкость чем RH-FWCNT, YP-80F-FWCNT электроды.

Литература

1. A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, *Journal of Power Sources*, 2006, **157**, 11–27.
2. R. Quintero, D. Y. Kim, K. Hasegawa, Y. Yamada, A. Yamada, S. Noda, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 16101-16111.
3. L. L. Zhang, R. Zhou and X. S. Zhao, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 5983.
4. D. Y. Kim, H. Sugime, K. Hasegawa, T. Osawa, S. Noda, *Carbon*, 2011, **49**, 1972.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Чичкань А.С.^{1,2}, Пузынин А.В.¹, Чесноков В.В.^{2,1}, Исмагилов З.Р.^{1,2}

¹Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, г. Кемерово

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

zinfer1@mail.ru

Аннотация

В результате обработки однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в смеси 40%NH₃-C₂H₄ при температурах 600 и 700 °С получены композиты «азотсодержащая углеродная «шуба»-ОУНТ». Измерены удельные емкости исходного и функционализированных углеродных нанотрубок. Показано, что значение удельной емкости (200 Ф/г) для образца N-ОУНТ 700°С примерно в два раза выше, чем для исходных ОУНТ.

Суперконденсаторы сочетают в себе быструю зарядку и высокую емкость хранения энергии. Во внедрённых суперконденсаторах на базе активированных углей плотность энергии равна 4-5 Вт·ч/кг, тогда как в свинцово-кислотных аккумуляторах в интервале 26-34 Вт·ч/кг [1], поэтому задача увеличения плотности энергии при сохранении количества циклов и высокой мощности является актуальной. Однослойные углеродные нанотрубки являются перспективным материалом для создания суперконденсаторов, так как обладают высокой удельной поверхностью и хорошей стабильностью в различных средах. Кроме того, существует возможность повысить удельную емкость ОУНТ за счет модифицирования углеродной поверхности атомами азота.

В настоящей работе электроды суперконденсатора готовили из 80% масс. ОУНТ и 20% масс. ацетиленовой сажи (электропроводящая добавка). Далее в полученный порошок добавляли несколько капель водного раствора H_2SO_4 (1М) и помещали полученную суспензию в ячейку суперконденсатора [3].

Установлено, что значение удельной емкости для углеродных нанотрубок, допированных азотом (N-ОУНТ), увеличивается с увеличением температуры обработки в смеси 40% NH_3 -1% C_2H_2 - C_2H_4 . Это связано с тем, что вклад фарадеевских процессов, отвечающие за псевдоемкость увеличивается с увеличением содержания азотсодержащих функциональных групп. Значение удельной емкости (200 Ф/г) для образца N-ОУНТ 700°C примерно в два раза выше, чем для исходных ОУНТ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-10043).

Литература:

1. Pat. 5856262 USA (1999)
2. Zhang J.-R., Chen B., Li W.-K., Zhu J.-J., Jiang L.-P. Electrochemical behavior of amorphous hydrous ruthenium oxide/active carbon composite electrodes for super-capacitor. // International Journal of Modern Physics B. 2002. V.16. №28-29. P. 4479–4483.
3. Mateyshina Y., Ulihin A., Samarov A., Barnakov S., Uvarov N. Nanoporous carbon-based electrode materials for supercapacitors. // Solid State Ionics 2013. V.251. P. 59–61.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ SiO_2 И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ

Головченко Н.Ю., Байракова О.С., Головченко О.Ю., Акназаров С.Х.

КазНУ, Институт проблем горения

Для исследования кинетики восстановления волны горения системы диоксид кремния – алюминий (SiO_2 -Al) стехиометрического состава после механоактивации и с использованием подогревающей добавки были получены температурные профили термометрическим способом.

Расшифровка термограммы с использованием калибровочной кривой для вольфрам-рениевой (W-Re) термометры:

- определены виды профиля для всех образцов. По виду профиля все полученные волны горения относятся к типу "а" (простой профиль)

- определена температура возгорания для всех образцов:

- 1) образец в стехиометрическом соотношении, без обработок – 950 °С;
- 2) активированный 10 минут – 770 °С; активированный 20 минут - 700 °С;
- 3) активированный 30 минут – 600 °С температура воспламенения;
- 4) образец с подогревающей добавкой – 400 °С.

Максимальная температура горения образцов системы диоксид кремния –алюминий (SiO_2 -Al) - без обработки – 1650 °С, с обработкой 10 минут – 1500 °С, 20 минут – 1530 °С, 30 минут – 1550 °С, с подогревающей добавкой - 2280 – 2300 °С.

При проведении экспериментов из трех подобранных видов сырья (кварц, кварцевый песок и кварцит), так как они содержат в своем фазовом составе диоксид кремния (SiO_2), нами были использованы кварц (минерал) и кварцевый песок, так как они удовлетворяют требованиям, предъявляемым к сырью для получения технического кремния (Si) по полученным данным проведенного входного анализа используемого сырья. В таблице 1 представлены характеристики структуры волны горения кварца (SiO_2).

Таблица 1 – Влияние предварительной механоактивации на характеристики структуры волны горения системы кварц-алюминий (SiO_2 -Al)

| Кварц-алюминий | Скорость распространения фронта | Температура воспламенения | Температура горения | Вид профиля | Общая длина волны | Время горения вещества в волне | Время реакции в волне |
|-----------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------|-------------|-------------------|--------------------------------|-----------------------|
| | V, см/с | T, K (± 100) | T, K (± 100) | | | | |
| Неактивированный | 0,25 | 1175 | 1975 | a | 5,75 | 3,7 | 0,19 |
| Активированный 10 мин | 0,21 | 875 | 1825 | a | 5,09 | 3,9 | 0,20 |
| Активированный 30 мин | 0,20 | 855 | 1775 | a | 4,89 | 3,21 | 0,4 |

Максимальная температура горения образцов при определении кинетики процесса восстановления диоксида кремния (SiO_2) после механической обработки снижается, но не значительно, по сравнению с неактивированным образцом. Скорости горения после активации также близки к скоростям неактивированной системы. Для стехиометрического состава массовая скорость горения неактивированного образца составляет 1,2 г/с, а обработанного в течение 10 минут – 1,1 г/с.

Одним из факторов, влияющих на скорость горения смеси диоксид кремния – алюминий (SiO_2 - Al) в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) является определение влияния крупности компонентов шихты на скорость горения. При проведении экспериментов по влиянию крупности шихтовых материалов на скорость горения системы используемые порошки (кварц и алюминий) рассеивались по фракциям. Размеры частиц кварца лежат в пределах от 0,12 до 0,056 мкм, алюминия – 0,71-0,315 мкм. Была измерена массовая скорость горения системы диоксид кремния – алюминий (SiO_2 -Al). Для проведения экспериментов образцы готовились одинаковой массы.

В таблице 2 приведены результаты о влиянии крупности шихтовых материалов на время горения системы диоксид кремния – алюминий (SiO_2 -Al).

Таблица 2 – Зависимость времени горения системы кварц-алюминий (SiO_2 -Al) от степени измельчения

| Крупность кварца, мкм | Время горения, сек | | | |
|-----------------------|-------------------------|-------|-------|-------|
| | Крупность алюминия, мкм | | | |
| | 0,08 | 0,162 | 0,315 | 0,630 |
| 0,08 | 37,0 | 48 | 68 | 105 |
| 0,120 | 39 | 62 | 84 | 120 |
| 0,63 | 40 | 81 | 110 | - |

Для определения влияния флюсующих добавок (флюсы) на скорость горения использовались самые распространенные в металлотермии флюсы - оксид кальция (CaO) и плавиковый шпат (CaF₂). Скорость горения измерялась термодинамическим способом хромель-алюминиевыми термопарами. Результаты проведенных экспериментов о влиянии флюсующих добавок на скорость горения приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Влияние флюсующих добавок на скорость горения

| Конц.оксида кальция (известь, CaO) % | Массовая скорость горения, г/с | Плавиковый шпат (фторид кальция, CaF ₂), % | Массовая скорость горения, г/с |
|--------------------------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|
| 0 | 0,5 | 0 | 0,5 |
| 5 | 0,2 | 5 | 0,58 |
| 10 | 0,15 | 10 | 0,72 |
| 15 | 0,06 | 15 | 0,81 |
| 20 | - | 20 | 0,61 |
| 25 | - | 25 | 0,38 |

Применение извести (CaO) в качестве флюса снижает скорость горения шихты. С увеличением концентрации извести в шихте 15% и выше приводит к затуханию процесса горения. Причиной является высокая температура плавления оксида кальция (CaO) 2853 К за счет чего происходит поглощения тепла реакции, и как следствие, снижение температуры и скорости процесса.

Из проведенных экспериментов было установлено, что при восстановлении диоксида кремния (SiO₂) алюминием (Al) у компонентом шихты наиболее предпочтительной является одинаковая крупность частиц и восстановителя (Al), и восстанавливаемого оксида (SiO₂). Определено влияние флюсующих добавок на скорость восстановления диоксида кремния и выявлено, что наиболее высокая скорость горения наблюдалась при введении в состав шихты плавикового шпата (CaF₂), скорость горения составляла 0,8-1,6 г/с с концентрацией 15-18 % CaF₂ от количества алюминия. Исследовано влияние механоактивации на скорость алюминотермического восстановления диоксида кремния (SiO₂). Установлена зависимость скорости горения от количества восстановителя – максимальная скорость горения при стехиометрическом соотношении компонентов составляет 0,8 г/с или 31,4 см/с; крупности оксида и восстановителя – при крупности 0,120 мкм и 0,63 мкм скорость горения максимальна. Установлено, что скорости горения образцов после активации близки к скоростям горения неактивированной системы. Для стехиометрического состава неактивированного образца массовая скорость горения – 0,8 г/с, а обработанной в течение 10 минут – 0,78 г/с. Определена скорость горения кварца (минерал, содержащий SiO₂) в зависимости от количества подогревающей добавки (селитра). При добавлении селитры в концентрации от 25 до 50 % от количества диоксида кремния (SiO₂) скорость процесса лежит в пределах 7,1 до 12,5 г/с.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КРУПНОСТИ ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СТЕПЕНЬ ВЫХОДА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ И ВЛИЯНИЯ ФЛЮСУЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

Акназаров С.Х., Байракова О.С., Головченко О.Ю., Головченко Н.Ю.

КазНУ, Институт проблем горения

Изучено влияние крупности шихтовых материалов на степень выхода металлического кремния. Исследовано влияние флюсующих добавок на процесс восстановления кремния. Подобран флюс. Произведена корректировка состава шихты. Получен кремний.

При проведении восстановительной плавки с использованием восстановителя различной крупности может изменяться не только скорость проплавления шихты, но и выход металла.

Для определения влияния крупности на выход кремния проведены эксперименты с использованием восстановителя разной крупности: 0,08; 0,162; 0,315; 0,630 мм. Было установлено: максимальное извлечение кремния при крупности алюминия 0,120-0,630 мм. Крупности кварца 0,08; 0,120; 0,63 мм.

На выход металлов и сплавов и фазовое разделение металла и шлака зависит от вязкости образующегося шлака. Для снижения вязкости шлака в шихту вводятся флюсы: оксид кальция (CaO) и фторид кальция (CaF_2 , плавиковый шпат). Исследовалось влияние оксида кальция (CaO) и плавикового шпата (CaF_2 , фторид кальция).

Определено влияние оксида кальция (CaO) на выход кремния. Количество флюсующих добавок для оксида кальция бралось от 10 до 50 % от количества оксида кремния, хлористого натрия от 5 до 30% от количества оксида, плавикового шпата от 6 до 24% от количества алюминия. Во всех экспериментах вес кварца, крупность кварца и крупность алюминия одинаковы. Плавка проводилась в одинаковых условиях в чугунном тигле.

Установлено, что добавка оксида кальция (CaO) снижает скорость процесса и не способствует фазоразделению и выходу кремния. Флюорит снижает температуру возгорания шихты. Добавка плавикового шпата (CaF_2 , фторид кальция) в шихту способствует увеличению скорости проплавления до определенной концентрации в шихту и способствует улучшению фазоразделения и выходу кремния.

В качестве флюса при выплавке технического кремния выбран плавиковый шпат (CaF_2 , фторид кальция).

Проведены эксперименты по получению кремния. Компоненты шихты взвешивались, тщательно перемешивались и засыпались в чугунный тигель, объемом 500 грамм, шихта уплотнялась. Сверху размещался запал. После прохождения процесса и остывания, продукты реакции выгружались. Слиток отделялся от шлака и взвешивался.

В таблице 1 приведены результаты экспериментов по влиянию крупности кремния и скорость процесса.

Кварц состоял из смеси фракций реакции 0,63, 0,120 и 0,08 мкм.

Таблица 1 – Зависимость выхода кремния от крупности восстановителя

| Фракция восстан., в мкм | Шихта | | Выход, г | Расчет выход, г | Выход к расчет, % | Скорость горения, г/сек |
|-------------------------------|--|--------------------------|----------|--------------------|----------------------|-------------------------------|
| | компонент | вес, г | | | | |
| 0,08 | кварц селитра Al CaF ₂ | 150 75 129,7 20 | 43,38 | 48,04 | 91,33 | 14,3 |
| 0,630 | кварц селитра Al CaF ₂ | 150 75 129,7 20 | 45,94 | 48,04 | 95,63 | 10,3 |
| 0,120 | кварц селитра Al CaF ₂ | 150 75 129,7 20 | 45,4 | 48,04 | 94,5 | 13,0 |
| 0,06 | кварц селитра Al CaF ₂ | 150 75 129,7 20 | 43,33 | 48,04 | 90,2 | 15,1 |
| 0,90 | кварц селитра Al CaF ₂ | 150 75 129,7 20 | 40 | 48,04 | 83,3 | 9,1 |
| 1,25 | кварц селитра Al CaF ₂ | 150 75 129,7 20 | 37,8 | 48,04 | 78,68 | 8,4 |

Исследовано влияние масштабного фактора на выход сплава. Установлена зависимость выхода кремния от количества шихтовых материалов (шихты). Чем больше объем реагирующей шихты, тем ниже тепловые потери и выше энергетичность шихты, что способствует более высокому выходу целевого элемента (Si, кремний).

Проведена корректировка состава шихты: содержание компонентов, %: кремнезем (кварц) – 41,85; подогревающая добавка (селитра) – 16,72; алюминий – 33,49; флюс (CaF₂ (фторид кальция, плавиковый шпат) – 7,94.

На основании результатов проведенных установлен оптимальный состав шихты и параметры процесса. Определено, что максимальный выход кремния составляет при крупности кварца 0,36 мм и при крупности алюминия 0,5-0,4 мм. Максимальное развитие реакций наблюдается при одинаковой крупности восстановителя и восстанавливаемого оксида. Снижен расход подогревающей добавки и соответственно, количество алюминия. Определено оптимальное количество вводимого флюса (CaF₂, фторид кальция, плавиковый шпат, флюорит) в состав шихты, обеспечивающее максимальный выход кремния. Добавка флюса (CaF₂, фторид кальция, плавиковый шпат) в шихту составляет 18-20 % от количества оксида. Произведен расчет материального баланса плавки. Проведены плавки с шихтой этого состава полученный сплав анализировался на элементное содержание методом РСА. Элементный состав полученного кремния, %: кремний (Si) - 95,60; алюминий (Al) - 1,3; железо (Fe) - 0,34; кальций (Ca) - 0,23; марганец (Mn) - 0,05; титан (Ti) - 0,0057; медь (Cu) - 0,02; кислород (O) - 2,37. Полученный кремний соответствует по составу кремнию марки Кр3.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

Байракова О.С., Головченко Н.Ю., Головченко О.Ю., Акназаров С.Х.

КазНУ, Институт проблем горения

Механическая активация исходных смесей – самый простой способ интенсификации химических реакций. Исследовано влияние механоактивации на протекание процесса восстановления кремнезема в режиме СВС.

Проведена механоактивация кварцевого песка, которая проводилась на двухбарабанной планетарной центробежной мельнице «Пульверизетте», скорость вращения опорного диска 380 об/мин. Использовались следующие режимы обработки: соотношение Твердое: Шары (Т:Ш) =1:10, стаканы и мелющие тела (шары) – стальные; время обработки: 5, 10, 15, 20 минут.

Проведен термодинамический анализ неактивированной и активированной смеси, масса образцов составляла 500 мг; ДТА (дифференциальный термический анализ) – 250, ТГ (потеря веса) – 250, ДТG – 500, чувствительность – 50, Т_{МАХ} (максимальная температура) – 1000 °С, V_{НАГРЕВА} (скорость нагрева) – 20⁰/мин, V_{ЛЕНТЫ} (скорость ленты) – 2,5 мм/мин.

Термодинамический анализ проведен для определения химических реакций и физических превращений при объемном нагревании смеси.

Проведен анализ полученных термограмм. Установлено, что после механоактивации смеси 20 минут. Существенных отличий на термограмме совместно активированных образцов от термограммы не активированной смеси нет. Максимальная температура экзоэффекта не активированной смеси – 870 °С, активированной–985 °С.

Из ДТА (дифференциальный термический анализ) видно, что для активированного образца при нагревании самораспространяющийся высокотемпературный синтез не инициируется.

Из механоактивированного кварцевого песка готовилась шихта для алюминотермического восстановления в режиме СВС. Установлено: шихта из механоактивированного кварцевого песка 15 минут. Горит с более низкой скоростью (4 – 4,3 г/с) по сравнению с шихтой этого же состава не активированной, выход целевого элемента ниже. При активации 5-10 минут. Скорость проплавления шихты близка к скорости процесса для шихты не активированного кварцевого песка.

Проведена плавка шихты из совместно активированного кварцевого песка с алюминием. При горении совместно активированных кварцевого песка и алюминия 15 минут скорость горения снизилась, образовавшийся королек не расплавился и не растекся, а остался в виде стоячей «капли» (рисунок 1). Часть корольков осталась в расплаве.

Проведен фазовый анализ образцов корольков полученных из активированного кремния и смеси, а также анализ шлака. Содержание кремния в полученных корольках составляет: 70-71%, остальное алюминий и незначительное содержание фазы FeAlSi. В шлаке большая доля фаз SiO₂ (оксида кремния) и Si (кремний).

Проведена механоактивация смеси алюминия (Al) и кварцевого песка при режимах обработки: время 5, 10, 15, 20 минут; Твердое: Шары (Т:Ш)=1:10. Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 1.



Рисунок 1 – Королек, полученный после 15-ти минутной механоактивации (кварцевый песок + алюминий)

Таблица 1 – Зависимость скорости горения шихты от времени механоактивации

| Состав активированной шихты | Время активации, мин | Скорость горения, г/сек | Выход кремния, г |
|-----------------------------|----------------------|-------------------------|------------------|
| Кварцевый песок | 5 | 4,42 | 38,7 |
| | 10 | 4,0 | 39,0 |
| | 15 | 3,3-4,02 | 37,0 |
| Кварцевый песок с алюминием | 5 | 4,75 | 36,5 |
| | 10 | 3,24 | 35,9 |
| | 15 | 2,97 | 35,6 |
| Неактивированная шихта | - | 7,5-8,0 | |

Понижение скорости шихты связано с аморфизацией поверхности кварца. Согласно календарного плана проведены укрупненные эксперименты в тиглях объемом 3 литра с неактивированной шихтов из кварца, вес которой составлял 965г. и 2413г.

Тщательно перемешанные компоненты шихты засыпались в тигель и уплотнялись, сверху засыпался запал, на который помещалась нихромовая спираль. Шихта поджигалась нихромовой спиралью электроимпульсом через латр. Шихта и тигель не подогревались. Наблюдалась высокая скорость горения с небольшим разбросом расплава по стенкам тигля.

Состав шихты из кварцевого песка для укрупненных экспериментов, %:

Кварцевый песок 43,11

Селитра 14,23

Алюминий 34,04

Плавиновый шлак 86,21

После проведения процесса и остывания тигля продукты плавки выгружались и разделялись на фазы(шлак и сплав). Выход полученного металлического кремния при проведении укрупненных экспериментов составляет 96 % от теоретического. Содержание кремния в сплаве составляет 95,6-96,0 %.

На рисунке 2 и представлены полученные образцы после проведения укрупненных экспериментов.



а – сплав из шихты 965 г.; б – сплав из шихты 2413 г.

Рисунок 2 – Фото полученных образцов укрупненных экспериментов

Установлено, что совместная механоактивация кварцевого песка и алюминия привела к снижению скорости процесса и снижения температуры горения системы, что является причиной низкого выхода кремния. Получены образцы технического кремния с содержанием кремния (Si) - 95,6-96,0 %, что соответствует марке технического кремния КРЗ по данным РСА.

РАСЧЕТ СОСТАВА ШИХТЫ ИЗ ИСПОЛЬЗУЕМОГО СИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛИЧЕСТВА ВОССТАНОВИТЕЛЯ НА ПОЛНОТУ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КРЕМНИЯ

Цветикович М.Д., Головченко Н.Ю., Байракова О.С., Головченко О.Ю.

КазНУ, Институт проблем горения

Шихту для производства технического кремния рассчитывают, исходя из условий: содержания диоксида (SiO_2) в сырье, необходимого количества восстановителя (Al) для реакции восстановления. Для расчета шихты большое значение имеет правильное количественное распределения оксидов и восстановленных элементов между готовым продуктом (технический кремний) и шлаком. Обычно это распределение принимается на основе экспериментальных данных. Химический состав сырьевых материалов: кварца, восстановителя, флюсующей добавки (флюс, CaF_2) приведен в таблице 1.

Исходя из состава используемого сырья (SiO_2) и состава восстановителя (алюминия, Al) рассчитан состав шихты. При увеличении количества алюминия в шихте растет поверхность соприкосновения реагентов и скорость их проплавления, расход тепла на участие в процессе определенного избытка восстановителя может компенсироваться уменьшением тепловых потерь вследствие сокращения времени плавки (а также тепловым эффектом растворения алюминия в получаемом металле или сплаве). Однако, при

значительном превышении количество алюминия может наблюдаться снижение скорости проплавления шихты вследствие уменьшения удельной теплоты и температуры процесса.

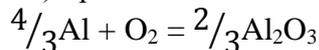
Таблица 1 – Химический состав исходных материалов

| Материал | Содержание компонентов, % | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|---------------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|------|------------------|---|------------------|-------------------|---|------|-----|-----|------|------|
| | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | CaO | Al ₂ O ₃ | MgO | TiO ₂ | O ₂ ⁺ N ₂ | CaF ₂ | CaCO ₃ | S | Al | Si | Fe | Ti | Cu |
| Кварц | 98,1 | 0,91 | - | 0,31 | 0,27 | 0,4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Кварцевый песок | 98,9 | 0,043 | 0,107 | 0,90 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Алюм ПА-4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 99,5 | 0,3 | 0,3 | 0,03 | 0,02 |
| Алюм АПВ | - | - | - | - | 0,2 | - | 0,2 | - | - | - | 97,2 | 1,0 | 1,3 | - | 0,1 |
| Плав. шпат | 3,0 | - | - | 1,8 | - | - | - | 94,2 | 1,0 | - | - | - | - | - | - |

Для выбора подогревающей добавки и ее количества приведен расчет теплового баланса процесса. В качестве подогревающей добавки выбрана натриевая селитра. При расчете теплового баланса учитывался приход тепла (окисление алюминия) и расход тепла (восстановление оксидов), а также потери на нагрев тигля, перегрев шлака и металла, плавление шлака и др. Для определения необходимого удельного теплового эффекта проведен приблизительный расчет теплового баланса плавки на 1 кг используемого сырья (SiO₂). Ниже приведен расчет теплового баланса.

Приход тепла:

а) при окислении алюминия по реакции



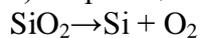
$$\Delta H = -262200 \text{ кал}$$

Для алюминия ПА-4

$$\frac{0,504 \cdot 0,97 \cdot (-262200)}{4/3 \cdot 27} = 3560,686 \text{ кал}$$

Расход тепла:

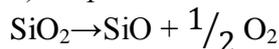
а) по реакции



$$\Delta H = 206500 \text{ кал}$$

$$\frac{0,981 \cdot 0,7 \cdot 206500}{60,6} = 2361,03 \text{ кал}$$

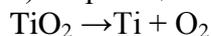
б) по реакции



$$\Delta H = 17283 \text{ кал}$$

$$\frac{0,981 \cdot 0,3 \cdot 17283}{60,6} = 83,96 \text{ кал}$$

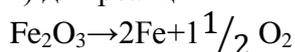
в) по реакции



$$\Delta H = 21900 \text{ кал}$$

$$\frac{0,04 \cdot 0,5 \cdot 21900}{80} = 0,73 \text{ кал}$$

г) для реакции



$$\Delta H = 128000 \text{ кал}$$

$$\frac{0,091 \cdot 0,99 \cdot 128000}{159,7} = 72 \text{ кал}$$

Всего на диссоциацию оксидов расходуется 2449,77 ккал.

Суммарный тепловой эффект приблизительно равен:

$$-3560,686 + 2449,77 = 1110,916 \text{ ккал}$$

Кроме перечисленных выше реакций, на которые расходуется тепло, необходима дополнительная энергия:

на нагрев сплава до 2200 °С

$$0,574 \cdot 67,5 = 38 \text{ ккал};$$

на расплавление сплава

$$0,574 \cdot 67,5 = 38 \text{ ккал};$$

на нагрев сплава выше точки плавления (на 50 °С)

$$0,574 \cdot 0,13 \cdot 50 = 3,731 \text{ ккал};$$

на плавление и нагрев шлака до 2230 °С

$$0,856 \cdot 500 = 467 \text{ ккал (500 теплосодержание шлака при высоких температурах)}.$$

Всего по статьям расходуется 638 ккал.

С учетом тепловых потерь по выше перечисленным статьям величина теплового эффекта процесса будет:

$$1110,916 - 638 = 472,92 \text{ ккал.}$$

Для проведения процесса в самопроизвольном режиме не хватает 756,64 - 472,9 = 282,74 ккал.

Установлено, что тепла выделяемого при окислении расчетного количества алюминия на восстановление оксидов до температуры процесса не достаточно. Недостающее тепло вводится в систему реакцией восстановления селитры с алюминием. Рассчитанное количество селитры: 220 г. на 1 кг. кремнезема (используемого сырья, содержащего SiO₂). Точное количество подогревающей добавки определяется экспериментально.

При приготовлении шихты из кварцевого песка количество алюминия изменялось от 90 % до 115 % от теоретически необходимого. Навеска кварцевого песка составляла 100гр. Количество алюминия при стехиометрическом соотношении компонентов составляет в шихте, %: вес шихты 247,2 г., алюминий ПА-4:

песок кварцевый 40,48

селитра 19,4

алюминий 34,06

плавиковый шпат 6,06

В таблице 2 приведены результаты проведенных экспериментов по установлению влияния количества восстановителя в шихте на выход кремния.

Введение алюминия приводит к увеличению скорости проплавления шихты, хотя избыток алюминия не участвует в восстановительных процессах и по существу является балластной добавкой.

Произведен расчет состава шихты из используемого сырья, содержащее диоксид кремния (SiO₂). Также произведены расчеты состава шихты с подогревающей добавкой. Проведены эксперименты по получению технического кремния (Si) внепечным способом. Исследовано влияние количества подогревающей добавки на выход целевого металла (кремния, Si).

Таблица 2 – Влияние количества алюминия в шихте на выход кремния

| Наименование компонента | Содержание компонента шихты, % | Скорость горения, г/с | Расчет выхода кремния, г | Практ. вес крем., г | Выход кремн. в % к расчет. | Количество в шихте в % от теор. |
|--|--------------------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------------------|
| кварц,песок селитра алюминий CaF ₂ | 40,48 19,4 34,06 6,06 | 9,24 | 32,04 | 30 | 93,63 | 100 |
| кварц,песок селитра алюминий CaF ₂ | 40,32 20,01 34,37 5,3 | 11 | 32,04 | 30,9 | 96,44 | 101 |
| кварц,песок селитра алюминий CaF ₂ | 41,23 18,56 35,1 5,11 | 12,0 | 32,04 | 29,61 | 94,1 | 103,2 |
| кварц,песок селитра алюминий CaF ₂ | 40,98 18,44 36,45 | 7,9 | 32,04 | 27,26 | 85,1 | 107 |
| кварц,песок селитра алюминий CaF ₂ | 42,86 19,29 2,49 5,36 | 6,86 | 32,04 | 25,4 | 79,27 | 90 |

Было определено оптимальное количество селитры (NaNO₃), обеспечивающее выход металлического кремния из кварца 72 % из навески шихты массой 150 г. (65 г. NaNO₃). Было установлено, что большее количество приводит к бурному течению процесса и разбросу расплава. При содержании селитры в шихте меньше 65 г. процесс не обеспечивается достаточным количеством тепла, что приводит к неполному фазоразделению и потерями кремния (Si) в шлаке. Анализ образцов рентгеноспектральным методом показал наличие в образце кремния, железа (Fe) в количестве 1,8 %; алюминия (Al) – 1,77 %; кальция (Ca) – 0,14 %; что незначительно превышает по железу (Fe) и алюминию (Al) допустимые нормы. Содержание кальция (Ca) значительно ниже допустимого (1,3 %).

Получены образцы из кварца (минерал, SiO₂) с содержанием кремния (Si) 93-94% по данным PCA.