



al-Farabi Kazakh National University



The Institute of Combustion Problems /
Committee of Science MES RK



Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and
Combustion / Russian Academy of Sciences

I S T C



М Н Т Ц

International Science
& Technology Center

Proceedings of the Joint IX International Symposium & International Conference

“Physics and Chemistry of Carbon Materials/Nanoengineering”

“Көміртекті материалдардың физикасы мен химиясы / Наноинженерия”

“Физика и химия углеродных материалов / Наноинженерия”



“Nanoenergetic Materials and Nanoenergetics”

“Наноэнергетикалық Материалдар мен Наноэнергетика”

“Наноэнергетические Материалы и Наноэнергетика”

September 13-15, 2016, Almaty, The Republic of Kazakhstan

**ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ И СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ
В КООКСИАЛЬНОМ ПЛАМЕНИ**

**Лесбаев Б.Т.^{1,2}, Приходько Н.Г.^{2,3}, Нажипкызы М.^{1,2}, Смагулова Г.Т.^{1,2}, Бексултан Ж.²,
Нургожаева А.², Устаева Г.С.^{1,2}, Мансуров З.А.^{1,2}**

¹ Институт Проблем Горения, Богенбай Батыра 172, Алматы, Казахстан

² Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, проспект аль-Фараби 7, Алматы, Казахстан

³ Алматинский Университет Энергетики и связи, ул. Байтурсунова 126, Алматы, Казахстан

*E-mail: lesbayev@mail.ru

В предлагаемой работе изучаются некоторые особенности коаксиального пламени а также процесс синтеза, наночастиц оксидов никеля и графена при организации коаксиального процесса горения спирта и пропана.

Введение

Получение целевых материалов в процессе сжигания углеводородов является одним из наиболее распространенных методов, используемых в крупносерийном производстве. Но, несмотря на многочисленные исследования, до сих пор остаются нерешенными вопросы, связанные с управлением процессами формирования продуктов горения. Это обстоятельство ограничивает перечень целевых материалов производимых в процессе горения углеводородов. Открытие радикалов (ОН, СН, С₂, НСО и т.д.) в пламенах, оказало существенное влияние на развитие теории горения и химической кинетики. Эти исследования продолжают по настоящее время, так как они предоставляют полноценные данные о процессах горения и о процессах формирования продуктов горения. В настоящее время достаточно полно изучены вопросы, связанные с процессами образования в пламени сажи, фуллеренов и углеродных нанотрубок [1]. В последние годы появились работы по разработке методов синтеза наноразмерных частиц оксидов металлов в пламенах [2]. Исследования, связанные с зарождением и ростом твердого углеродного продукта в пламени указывают, что их формирование происходит не мгновенно, а через ряд реакций между короткоживущими промежуточными частицами (радикалы, ионы, молекулы и т.д.) [3,4,5]. Состав, структура и свойства формирующихся конечных продуктов горения в пламени зависит от плотности, от концентрации и от природы образующихся промежуточных частиц. Эти параметры являются индивидуальными для каждого вида топлива в зависимости от его химического состава. Исходя из вышеизложенного, в предложенной работе поставлена цель изучения процесса получения наноразмерных углеродных материалов, наночастиц оксидов металлов при организации совместного коаксиального процесса горения пропана и спиртового раствора солей металлов.

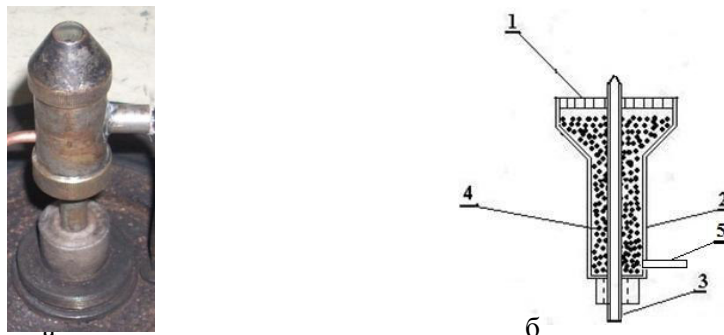
Экспериментальная часть

В целях создания коаксиального горения, обеспечивающего совмещение зон пламен различных газообразных топлив, была спроектирована и создана экспериментальная установка. Основным узлом установки горелка с коаксиальным расположением двух сопел. Конструкция позволяет подавать индивидуально в каждое сопло отдельное топливо. В горелке предусмотрена возможность сдвига сопел относительно друг друга по вертикальной оси, что позволяет регулировать концентрационную плотность и состав промежуточных частиц в совмещенной зоне пламен. Также система подачи топлива в среднее сопло, оснащена устройством для аэрозольного введения жидких растворов солей. В совмещенной зоне происходят реакции между промежуточными частицами пламен разных углеводородов, которые предопределяют формирование зародыша конечного стабилизирующегося продукта горения.

Схема горелочного устройства и его фото представлено на рисунке 1. Исследования проводили при одновременном горении двух топлив при различном их расположении друг относительно друга. В качестве топлив использовали пропан и этанол. Топливо разделяли

**IX МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ
«ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ / НАНОИНЖЕНЕРИЯ»
МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОЭНЕРГЕТИКА»**

по патрубкам 3 и 5. Горение топлива, подаваемого по патрубку 3, происходило в центре пламени топлива, подаваемого по патрубку 5.



а – фотография общего вида горелки, б – горелка в разрезе: 1 – перфорированный стабилизатор, 2 – корпус горелки, 3 и 5 – патрубки подачи топлива, 4 – шарики из инертного материала

Рисунок 1 - Фотография и схема горелочного устройства

От температуры в объеме пламени существует прямая зависимость процессов образования продуктов горения. Исходя из вышеизложенного были исследованы температурные профили пламен при горении, как чистых топлив (пропан, спирт,), так и при их совместном горении. При этом менялось расположение исходных топлив, пропан по краю, а спирт по центру, и наоборот. Также осуществлялся отбор проб из пламени при различном сочетании исходных топлив. Отбор проб осуществляли также при горении спирта с растворенными в нем солями металлов, который подавали по центру, а по краю подвали пропан. Полученные пробы исследовали на просвечивающем (JEM 1011), сканирующем (Quanta 3D200i) электронных микроскопах, на Раман-спектрографе (NTEGRA Spectra Raman, $\lambda = 473$ нм, сигнал с площади диаметром 80 нм).

Результаты и обсуждение

Процессы горения сопровождаются экзотермическими реакциями, которые приводят к разогреву системы и к скачкообразным изменениям градиента температуры в объеме пламени. В связи с этим при исследовании формирования стабилизирующихся продуктов в пламени важным являются сведения о температурном профиле пламени. В связи с этим были изучены температурные профили пламен отдельных топлив и температурные профили при организации совместного пламени при сочетании разных топлив по высоте пламени.

Температурный профиль диффузионного пламени пропана и этанола приведен на рисунке 2. В пламени пропана идет планомерное повышение температуры в пламени, которая стабилизируется на высоте 30 мм на максимальном уровне 825 °С и сохраняется до высоты 40 мм. Затем идет плавное снижение температуры пламени до высоты 55 мм до значения 725 °С. Выше 55 мм температура диффузионного пламени пропана колеблется от 725 до 825 °С и ее значение определяется процессом сгорания получающихся продуктов. На высоте пламени 90 мм процесс горения завершается и происходит плавное снижение температуры.

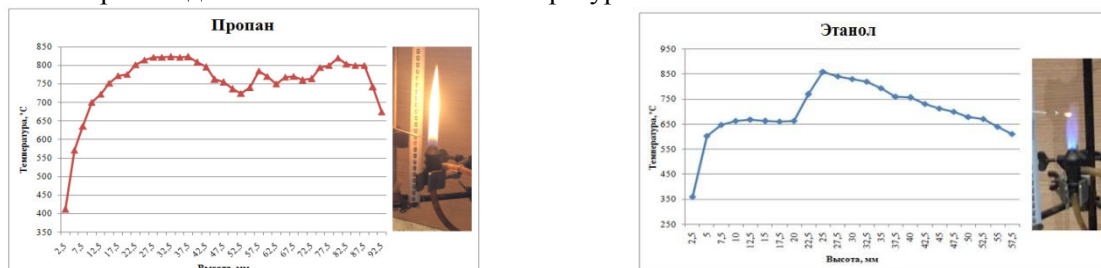


Рисунок 2 – Температурный профиль по высоте средней части диффузионного пламени пропана и этанола при расходе пропана 125 см³/мин и этанола 172,7 см³/мин

**IX МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ
«ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ / НАНОИНЖЕНЕРИЯ»
МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОЭНЕРГЕТИКА»**

Вид температурного профиля при горении чистого этанола показывает наличие различных зон. Резкое повышение температуры на высоте пламени от 21 мм до 26 мм характеризует наличие границы между внутренней и вторичной реакционными зонами, где, как правило, температура имеет наибольшее значение. Затем идет плавное снижение температуры пламени. При горении этанола максимальная температура пламени не превышала 860 °С на высоте 28,5 мм от стабилизатора горелки.

На рисунке 3 показан температурный профиль и вид пламени при организации коаксиального горения этанола и пропана, когда пропан подается посередине, а этанол по краю, а также когда этанол подается посередине, а пропан по краю пламени.

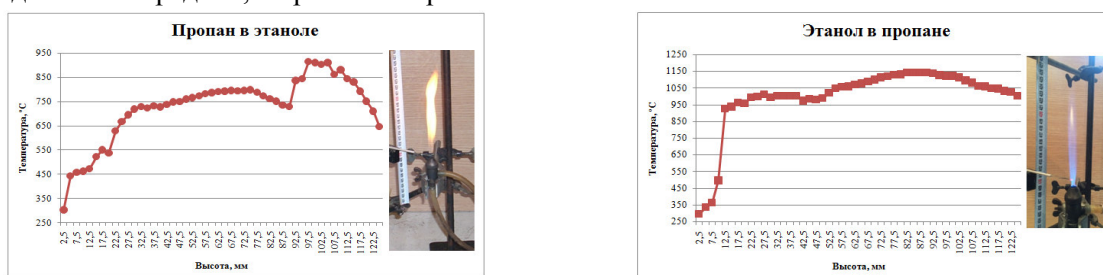


Рисунок 3 – Температурный профиль по высоте средней части совместного пламени пропана (расход 125 см³/мин) с этанолом (расход 129 см³/мин)

При процессе горения когда пропан подается посередине, а этанол по краю повышение температуры до 850°С наблюдается на высоте пламени 92-93 мм и достигает значения 915 °С при расстоянии 100 мм от поверхности горелки. При расположении исходных топлив когда этанол подается посередине, а пропан по краю пламени, температура пламени выше, чем при горении чистых топлив и достигает максимального значения 1150°С. Эти исследования показали, что при организации совместного горения разных топлив повышается общая температура пламени по всему объему. Особенно резкое повышение температуры наблюдалась в совместном пламени пропан-этанол в случае, когда спирт подавался в среднюю часть пламени. Максимальное повышение, составляет более 200°С.

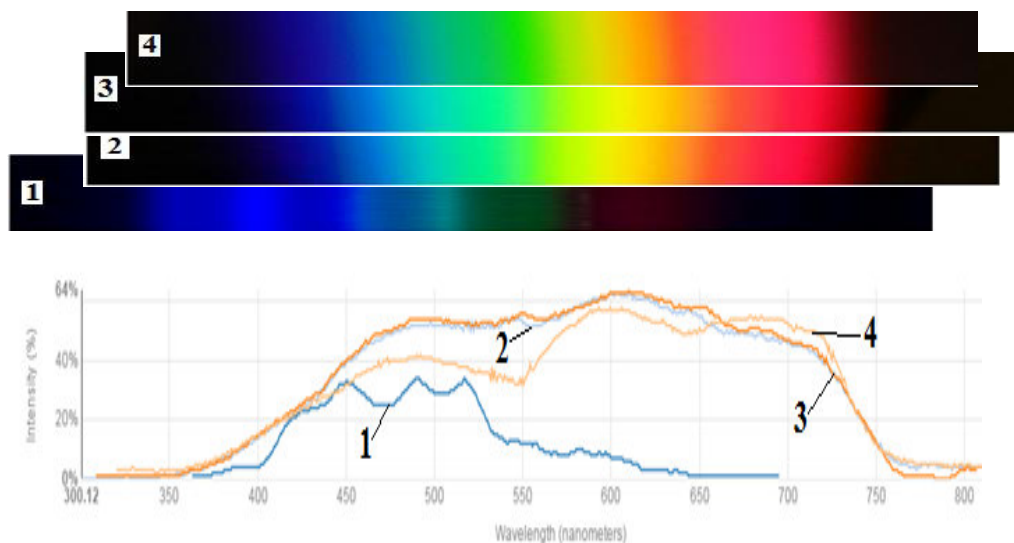
Как известно, в пламени углеводородного топлива наблюдается практически весь спектр видимого света – от фиолетового до красного. Существует соответствие между цветами спектра пламени и радикалами, обеспечивающих свечение. Для представления общей картины образования промежуточных частиц были исследованы спектры исследуемых пламен. Анализ спектров при совместном горении этанола с пропаном показал, что когда этанол подается по центру пламени пропана, спектр излучения расширяется в область синего и фиолетового излучения, а при подаче пропана по центру пламени этанола спектр практически повторяет спектр пламени чистого пропана, интенсивное свечение которых обеспечивается горячими сажевыми частицами. При горении чистого этанола и при совместном горении, когда этанол подается по центру пламени пропана, спектр излучения лежит, в основном, в области зеленого цвета, что характеризует наличие возбужденных молекулярных радикалов С₂ (полосы Свана). На рисунке 4 приведены спектры при совместном горении этанола с 5 % содержанием солей металлов Co(NO₃)₂ · 6H₂O, Ni(NO₃)₂ · 6H₂O и La(NO₃)₃ · 6H₂O в пропане.

Анализ спектров совместных пламен при горении этанола, с растворенными в нем солями металлов, в пропане (рисунок 4), показал, что наличие солей металлов в пламени приводит к переходу от пламен с зеленым свечением к ярко светящимся пламенам, свечение которых обеспечивается раскаленными сажевыми частицами и практически отсутствуют полосы С₂. Этот процесс, по-видимому, характеризуется полимеризацией С₂ в сажу. Можно сделать предположение, что наличие солей в пламени, приводящее к усилению сажеобразования, связано с возникновением свободных радикалов, вызывающих появление полимеризационных цепей.

На рисунке 5 показан электронно-микроскопический снимок и спектр энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDAX), образца полученного при коаксиальном горении пропана и раствора

**IX МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ
«ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ / НАНОИНЖЕНЕРИЯ»
МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОЭНЕРГЕТИКА»**

этанола с солью никеля с концентрацией 1 грамм на 250 мл.



1 – спектр коаксиального пламени этанола в пропане, 2 – спектр коаксиального пламени этанола с солью Co в пропане, 3 – спектр коаксиального пламени этанола с солью La в пропане, 4 – спектр альтернативного пламени этанола с солью Ni в пропане

Рисунок 4 – Спектры коаксиальных пламен и интенсивности свечения по длинам волн

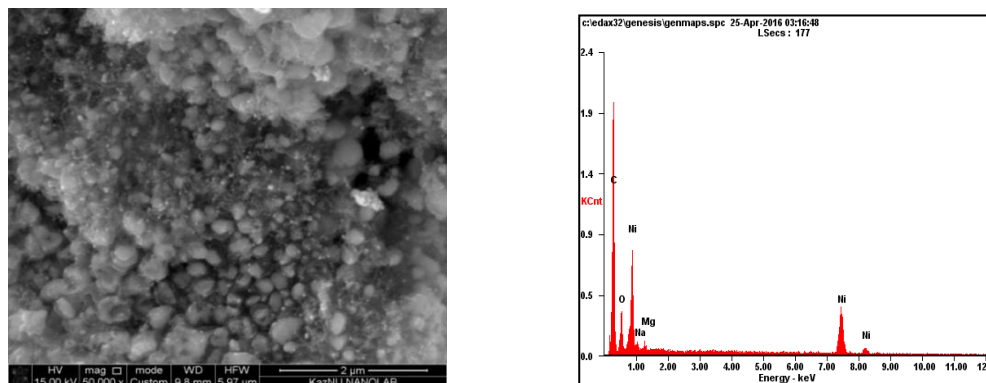


Рисунок 5 – Электронно-микроскопический снимок и спектр EDAX анализа, образца полученного при коаксиальном горении пропана и раствора этанола с солью никеля

Электронно-микроскопические исследования показывают, что коаксиальное горение пропана и раствора этанола с солью никеля приводит к образованию оксидов никеля округлой формы с разбросом по размерам 50-300 нанометров. Результаты химического анализа показывают содержание углерода 60%, содержание никеля 36% и содержания кислорода 6%. Магний и натрий присутствует в небольших количествах, их присутствие в образцах объясняется наличием в используемых топливах.

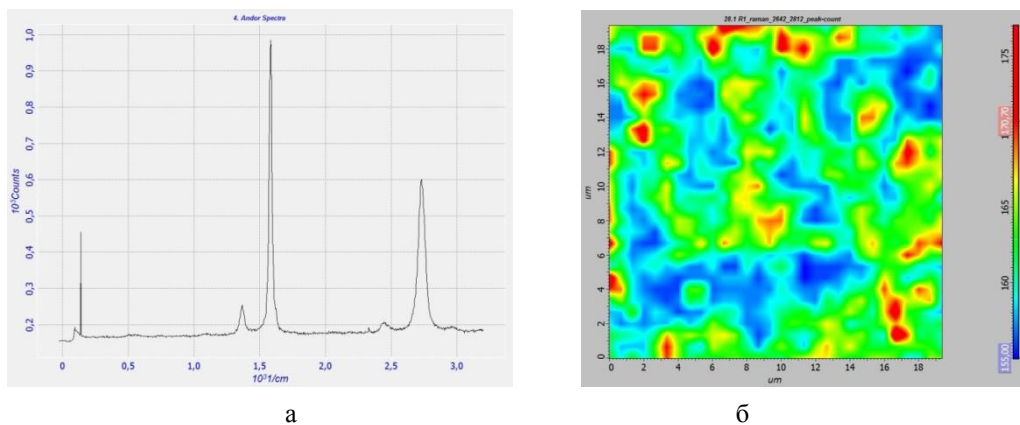
Исследования по образованию графеновых слоев проводились в альтернативном пламени пропана с этанолом (пропан подавался по центру) и этанола с пропаном (этанол подавался по центру). Установлено, что на подложке образуется 5-10 слоев графена ($I_G/I_{2D} = 1,64-2,05$), Раман-спектры и Раман-карта которых приведены на рисунке 6.

Проведенные исследования показали возможность получения графеновых слоев в альтернативном пламени пропана с этанолом при атмосферном давлении на никелевой подложке с малой дефектностью в пределах $I_D/I_G = 0,26 - 0,39$. Было установлено, что при подаче этанола по центру пламени формируется 5 слоев графена и менее, с дефектностью $I_D/I_G = 0,26$.

**IX МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ
«ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ / НАНОИНЖЕНЕРИЯ»
МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОЭНЕРГЕТИКА»**

REFERENCES

1. Мансуров З.А. Образование сажи полициклических ароматических углеводородов, фуллеренов и углеродных нанотрубок при горении углеводорода // Инженерно физический журнал. Том 84 – Минск, 2011. – С. 116-149.
2. Sahm T. et al. Flame spray synthesis of tin dioxide nanoparticles for gas sensing //Sensors and actuators B: Chemical. – 2004. – Т. 98. – №. 2. – С. 148-153.
3. Appel J., Bockhorn H., Frenklach M. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C 2 hydrocarbons //Combustion and Flame. – 2000. – Т. 121. – №. 1. – С. 122-136.
4. Height M. J. J.B Howard, J.W Tester, J.B Vander Sande. Flame synthesis of single-walled carbon nanotubes //Carbon. – 2004. – Т. 42. – №. 11. – С. 2295-2307.
5. A. D'anna, A Violi, A. D'alessio, A.F Sarofim. A reaction pathway for nanoparticle formation in rich premixed flames //Combustion and Flame. – 2001. – Т. 127. – №. 1. – С. 1995-2003.



а – пропан по центру пламени (десять слоев, $I_G/I_{2D} = 2,05$, $I_D/I_G = 0,39$), б – этанол по центру пламени (пять слоев, $I_G/I_{2D} = 1,6$, $I_D/I_G = 0,26$), в – Раман-карта графенов

Рисунок 6 – Раман-спектры и Раман-карта слоев графена, синтезированного на никелевой подложке в коаксиальном пламени пропана с этанолом

Abstract

In this paper we study some features coaxial flame and synthesis process, nickel oxide nanoparticles and graphene in the organization of the combustion process of the coaxial alcohol and propane.

**SCALABLE FUNCTION GROUP ENGINEERING
OF CARBON NANOTUBES BY IMPROVED ONE-STEP NITRENE CHEMISTRY**

YUSUF SULAIMON KEHINDE

MUSHIN LOCAL GOVERNMENT

No. 7 igbehinadun street, mushin, Lagos State, jamesjasper73@gmail.com

Abstract

A facile, green, low cost and efficient one-step technology to synthesize highly dispersible functional single-walled and multiwalled carbon nanotubes (f-SWNTs and f-MWNTs) up to supergrams is reported. Large-scale (up to hundreds of grams) synthesis of functional azides was developed at first, and various reactive groups (i.e., -OH, -NH₂, -COOH, and -Br) were then introduced onto the convex surfaces of CNTs in merely one reaction of nitrene addition under a relatively mild condition without causing significant damage to nanotubes. The contents of the functional moieties can be easily controlled by adjusting the feed ratio of the azide compounds to CNTs. In order to demonstrate the reactivity and functions of the immobilized organic moieties, different chemical reactions, including surface-initiated polymerizations, amidation, and reduction of metal ions, were performed on the functional CNTs, affording various CNT-polymer and CNT-Pt nanohybrids. The resulting materials were characterized by various measurements, such as TGA, Raman, XPS, FTIR, NMR, XRD, SEM, TEM, and HRTEM. The presented one-step methodology opens the avenue for industrial production of functional CNTs.