

Chapter 7

POSTER PRESENTATIONS

TABLE of CONTENTS

1. Coal tar processing into nanomaterials <u>Imangazy A., Smagulova G.T., Kerimkulova A.R., Zakhidov A.A.</u>	4
2. Al-based mixtures for flameless ration heaters <u>Kaliyeva A.M., Tileuberdi Ye., Galfetti L., Ongarbayev Ye.K., Mansurov Z.A.</u>	6
3. The study of the morphological structure of nanocarbon materials after chemical activation <u>Nyissanbayeva G.R., Kudaibergenov K.K., Ongarbayev Ye.K., Mansurov Z.A., Capua R., Alfe M., Gargulio V.</u>	9
4. Возможно ли управлять химическими реакциями на углеродных и родственных цепях с помощью солитонов? <u>Оксенгендлер Б.Л., Никифорова Н.Н., Тураева Н.Н., Карпова О.В., Нечипоренко Ю.Д.</u>	15
5. Investigation of the effect of activated carbon (from plant raw material) based on metal oxides for pyrotechnical purposes <u>Yelemessova Zh.K., Lesbayev B.T., Ruiqi Shen</u>	17
6. Electrical conductivity study of porous carbon composite derived from rice husk <u>Supiyeva Zh., Pavlenko V., Büsenbayev M., Béguin F., Mansurov Z.</u>	20
7. Synthesis of SiC nanostructures on the surface of copper films <u>Kenzhegulov A.K., Suyundykova G.S., Mansurov B.Z., Medyanova B.S., Partizan G., Aliev B.A.</u>	23
8. High Mass-Loading Sulfur-Composite Cathode for High Performance Lithium-Sulfur Batteries <u>Baikalov N., Almagul M., Kurmanbayeva I., Bakenov Z.</u>	27
9. Металлическая углеродная сажа. <u>Жаксылыкова А.Н., Курманбаева Г.Г., Нургаин А., Жапарова А.А., Нажипкызы М., Лесбаев Б.Т., Приходько Н.Г.</u>	28
10. Synthesis of solid high-energy compounds <u>Seisenova A.B., Aknazarov S.KH., Juan Maria Gonzalez-Leal, Golovchenko O.YU., Bairakova O.S., Kapizov O.S.</u>	30
11. Functionalization of carbon based wound dressings with antimicrobial phytoextracts for bioactive treatment of septic wound <u>Akimbekov N.Sh., Abdieva G.Zh., Ualieva P.S., Zhusipova D.A., Digel I., Tastambek K.T., Zhubanova A.A.</u>	33
12. Silica based anode from local agricultural waste for LiB <u>Sadykova A., Mentbayeva A., Adi A., Kurmanbayeva I., Bakenov Z.</u>	36
13. Особенности формирования структуры пленок $\alpha\text{-C}\langle\text{Pd}_x\rangle$ и ее влияние на величину запрещенной зоны в зависимости от мощности плазменного разряда <u>Рягузов А.П., Немкаева Р.Р., Гусейнов Н.Р.</u>	40
14. Исследование агрегативной устойчивости водонефтянных эмульсий при добыче высоковязких нефтей <u>Салахов Р.Х., Хамидуллин Р.Ф.2, Бодыков Д.У.1, Сейтжанова М.А.</u>	44
15. Парамагнитные характеристики рисовой шелухи при ее термодеструкции <u>Рябикин Ю.А., Байтимбетова Б.А., Лебедев И.А., Серикканов А.С., Дмитриева Е. А.</u>	47
16. Зависимость сигнала эпр углеродной пленки от температуры на некоторых подложках <u>Рябикин Ю.А., Байтимбетова Б.А., Лебедев И.А., Серикканов А.С., Дмитриева Е. А.</u>	50
17. Изучение воздействия электрогидравлического эффекта на высоковязкую нефть <u>Бодыков Д.У., Сейтжанова М.А., Салахов Р.Х., Мансуров З.А.</u>	53
18. Применение композиционного материала, упрочненного углеродными нанотрубками в пиротехнических замедлителях	

X International Symposium
 «THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF CARBON AND NANOENERGETIC MATERIALS»
X халықаралық симпозиумы
 «ФИЗИКА ЖӘНЕ ХИМИЯ КӨМІРТЕКТІ ЖӘНЕ НАНОЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР»
X Международный Симпозиум
 «ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ И НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ»

Габдрашова Ш.Е., Тулепов М.И., Элоуади Б.	57
19. Графен и природные образования Шабанова Т.А., Ауелханкызы М., Глаголев В.А.	61
20. Selective hydrogenation of acetylene using different carriers Tanirbergenova S.K., Tairabekova S.Zh., Tugelbayeva D.A., Zhylybaeva N.K., Naurzbayeva G.M., Moldazhanova G.M., Mansurov Z.A.	65
21. Diatomite: Origins and Uses. Zhaparova A., Nurgain A., Zhalgasbaikyzy A., Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Prikhodko N.G., Mansurov Z.A.	69
22. Угольные брикеты с зажигательными составами. Рахова Н.М., Пустовалов И.А., Султанова З.Л., Сасыкова Л.Р., Спанова Г.А., Абдракова Ф.Ю., Тулепов М.И., Мансуров З.А.	72
23. Подбор горючего цементатора, позволяющего произвести качественное горение некондиционных углей. Рахова Н.М., Пустовалов И.А., Султанова З.Л., Сасыкова Л.Р., Спанова Г.А., Абдракова Ф.Ю., Тулепов М.И., Мансуров З.А.	77
24. Study of soot precursor formation in hydrocarbon flames Auyelkhankyzy M., Slavinskaya N.A., Lesbayev B.T., Prikhodko N.G., Mansurov Z.A.	82
25. Применение 3D принтинга для изготовления изделий Султахан Ш.Т., Наурзбаева Г., Нажипкызы М., Мансуров З.А.	85
26. The most efficient solid fuel for rocket launching Serikbayev B., Tureshova G.	87
27. Методы снижения пробивной способности фронта пламени в шахте Мансуров З.А., Тулепов М.И., Казаков Ю.В., Абдракова Ф.Ю., Султанова З.Л., Ахинжанова А.С., Шалтыкова Д., Мадиев С.	90
28. Synthesis of WS ₂ crystals by the chemical vapor deposition (CVD) method on a SiO ₂ substrate Beissenov R., Shaikenova A., Muratov D., Mansurov Z.A.	95
29. Исследование формирования пористого анода для применения в твердооксидных топливных элементах Умирзаков А.Г., Бейсенов Р.Е., Мереке А.Л.	99
30. О моделях колматационно-суффозионной фильтрации дисперсных систем Хамзина Б.С., Байкадамов Б.А.	103
31. Sorption interactions of heavy metals with biochar in soil remediation studies Kerimkulova M.R., Mansurov Z.A., Kozybaeva F.E., Oshakbayeva Zh.O., Kerimkulova A.R., Azat S.	107
32. Изготовление 3D-пористого анода на основе оксида титана, оксида кобальта для фотокаталитического расщепления воды. Мереке А.Л., Умирзаков А.Г., Бейсенов Р.Е., Рахметов Б.А., Муратов Д.А., Айтмукан Т.	111
33. Разработка медленногорящего замедлительного состава Габдрашова Ш.Е., Тулепов М.И., Казаков Ю.В., Элоуади Б.	116
34. Получение огнеупорных материалов на основе карбида кремния в режиме самоспекания Сатбаев Б.Н., Аймабетова Э.О., Есболов Н.Б., Фоменко С.М., Абдулкаримова Р.Г.	120
35. Исследование изменений микроструктуры периклазовых огнеупоров при знакопеременных тепловых нагрузках Акишев А.Х., Фоменко С.М., Бекджанова М.Т., Коркембай Ж.	126
36. Синтез сверхпроводящего композита на основе диборида магния в режиме твердофазного горения Толендиулы С., Фоменко С.М., Мансуров З.А., Мартиросян К.С.	131
37. Управление процессом горения организацией коаксиального пламени Лесбаев Б.Т., Приходько Н.Г., Нажипкызы М., Смагулова Г.Т., Рахымжан Н., Устаева Г.С., Мансуров З.А.	135
38. Nanocomposite systems based on silicon dioxide, obtained by mechanical and ultrasonic treatment Mofa N.N., Chernoglazova T.V., Sadykov B.S., Oserov T.B., Shabanova T.A.	138
39. Получение и применение наноструктурированных сорбентов на основе природного графита Аманжолова Д.М., Кудайбергенов К.К.	142
40. Газовый сенсор на основе наноразмерного диоксида титана для обнаружения толуола Темиргалиева А.Н., Лесбаев Б.Т.	145
41. Primer explosive synthesis in vicro-segmented flow Ruiqi Shen, Yinghua Ye, Peng Zhu, Shuangfei Zhao, Wei Zhang, Yong Yang	149

X International Symposium
 «THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF CARBON AND NANOENERGETIC MATERIALS»
 X халықаралық симпозиумы
 «ФИЗИКА ЖӘНЕ ХИМИЯ КӨМІРТЕКТІ ЖӘНЕ НАНОЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР»
 X Международный Симпозиум
 «ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ И НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ»

42. Получения нано-размерных волокон для фотокаталитических покрытий на основе титаната стронция Бакболат Б., Даулбаев Ч. Б., Султанов Ф.Р., Кутербекоев К.А., Бекмырза К.	150
43. Применение плазматрона с нанокуглеродным покрытием электродов в плазменно-топливных системах В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко, В.Г. Лукьященко, К.А. Умбеткалиев	153
44. Влияние деформации углеродных цепей на их реактивную способность: псевдоцеллюзная модель К.М.Мукимов, Б.Л.Оксегендлер, Л.Акопян, Ф.Искандарова	157
45. Application of diatomite for energy storage devices Turganbay A.B., Zhaparova A., Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Mansurov Z.A.	160
46. Nickel hydroxide modified activated rice husk for supercapacitor electrode material Seidl C., Yeleuov M., Temirgaliyeva T., Smagulova G., Lesbayev B., Ustayeva G., Prikhodko N., Mansurov Z.	163
47. Electroducting smart-textile Mansurov N.B., Smagulova G.T.	165
48. Testing composite material based on nano-particulate magnetite and carbonized rice husk for CO ₂ sorption Zhumagaliyeva A., Gargiulo V., Doszhanov Ye., Alfe M.	168
49. Изучение характеристики горения газогенераторных составов на основе нитрата натрия Турсынбек С., Байсейтов Д.А., Тулепов М.И., Казаков Ю.В., Абдракова Ф.Ю., Мансуров З.А.	171
50. Creation of coatings based on hydrophobic soot Hamidreza Pourghazian Esfahani, Alireza Pourghazian Esfahani, Gulim G. Kurmanbayeva, Assel N. Zhaksylykova, Aigerim R. Seitkazinova, Meruyert Nazhipkyzy, Zulkhair A. Mansurov	175
51. Влияние углеродных нанотрубок на упруго-прочностные свойства углепластика А. М. Ермаханова, М. Б. Исмаилов, Нелюб В.А.	179

COAL TAR PROCESSING INTO NANOMATERIALS

^{1,2}A.M. Imangazy, ^{1,2}G.T. Smagulova, ^{1,2}A.R. Kerimkulova, ³A.A. Zakhidov

¹Institute of combustion problems, Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

³University of Texas at Dallas, Richardson, USA

kazpetrochem@gmail.com

Abstract. Experiments on the extraction of technogenic nanofibers from coal carbonization products, namely, coal tar are under development. In particular, the technology for producing nanofibers from coal tar using electrospinning method under research.

In 2017, according to the BP Statistical Review of World Energy, the coal production in Kazakhstan was 47,9 million tonnes of oil equivalent whereas coal consumption was only 36,2 million tonnes of oil equivalent. Theoretically remained 11,7 million tonnes of oil equivalent may be processed into nanomaterials [1].

The main importer of Kazakh coal remains Russia, but the development of the energy sector of the Russian Federation assumes a gradual transfer of consumption by the Ural power plants from Ekibastuz coal to Kuznetsk coal. The increase in export volumes of Ekibastuz coals in the Russian direction is not forecasted, due to the adoption of a program for the development of the Russian coal industry for the period up to 2030, by order of the Russian government. According to this program, it is planned to replace the consumption of Kazakh (Ekibastuz) coals by Russian power stations with Kuznetsk coal and the transition of individual Russian power plants to gas [2].

At a joint seminar of the Institute of Combustion Problems and the Kazakhstan Highway Research Institute, Professor Mansurov Z.A. and Teltayev B.B. proposed the idea of processing local coals into the products with high added value, such as nanofibers, which are widely used in medicine, biotechnology, power engineering, filtration systems, composite materials, etc.

The interest in nanofibers production caused by the fact that the mechanical properties of these materials, such as tensile strength, bending and compression, the elastic moduli increase with decreasing fiber diameter and accomplish a theoretical limit when reaching the nanoscale level.

Coal tar pitch is a solid product of coal tar processing with the yield of 50-60 wt%. Pitch is a homogeneous and thermoplastic substance of black color with a brilliant wrinkled fracture [3].

The advantages of the electrospinning method is that, unlike normal, mechanical extrusion of fibers from a solution, it does not show high requirements for the chemistry of the process, does not require high temperatures for fiber solidification, and therefore, allows the creation of fibers from long and complex molecules. Electrospinning is a complex, profitable and simple method for manufacturing nanofibers.

Currently, at Institute of Combustion Problems, a new technology for producing nanofibers from coal tar using electrospinning method under development. In connection with the release of a huge amount of non-sold coals, it opens the possibility of developing new deep processing of local coal technologies in Kazakhstan and construction of new enterprises near the coalfields, which in

X International Symposium
«THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF CARBON AND NANOENERGETIC MATERIALS»
X халықаралық симпозиумы
«ФИЗИКА ЖӘНЕ ХИМИЯ КӨМІРТЕКТІ ЖӘНЕ НАНОЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР»
X Международный Симпозиум
«ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ И НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ»

turn will smooth out export restrictions, reduce social tension, and bring new branch of nanotechnology to our country.

References:

- [1] The BP Statistical Review of World Energy, June 2018, P. 38-39
- [2] «Samruk-Energo» JSC, <https://www.samruk-energy.kz/ru/>
- [3] Coal tar // The Big Soviet Encyclopedia (in 30 tons) / Ch. Ed. A. M. Prokhorov. - 3rd Ed. - Moscow: «Soviet Encyclopedia», 1973. – Vol. XI. - P. 258. - 608 p.

Scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), specific surface area (SSA) measurement, and volumetric techniques are considered for an extensive characterization of the powder morphology (particle size, shape, and texture), structure, and composition (active metal content).

To obtain powder mixtures for flameless heaters, mixtures of virgin materials were subjected to grinding in a ball mill with a variation the processing time (50 min, 65 min, 150 min). The list of the ingredients used for the work can be found in Table 1.

Table 1 – Formulation selected for mechanical activation

Powder	Modified Ref. Formulation
Al (spherical)	5 %
Al (Flake)	70 %
MnO ₂	15 %
SiO	10 %

The powders produced by ball milling were characterized in terms of apparent density, absorbed PCA with respect to the sample mass (if any), granulometry, metal content and oxidation behavior at low heating rate. Some powder features are reported in Table 2. Activated powders exhibit a different color with respect to the reference material suggesting a significant inclusion of MnO₂ and SiO into the Al matrix. The color change is also symptomatic of a reduction of the particle size as testified by both the apparent density and the absorbed PCA. In case of very small particles, characterized by a significant specific surface area (SSA), the extraction of the PCA by standard drying procedure is extremely complex. In this respect, it should be noticed that higher the milling time is, and lower the apparent density is. Correspondingly, increasing the milling time, the powder color switches to dark tonalities. All these behavior becomes dramatic with the powder activated through the innovative technique.

Table 2 – List of the activated powders and main properties

Powder Label	Color	Absorbed PCA, % w.t.	Apparent density, g/cm ³
AS-Al_MnO ₂ _SiO-MM	Brown	-	1.18
AS-Al_MnO ₂ _SiO-50	Grey	0.0	0.62
AS-Al_MnO ₂ _SiO-65	Dark Grey	6.3	0.50
AS-Al_MnO ₂ _SiO-150	Dark Grey	16.7	0.38

Powder granulometry has been tested through a MALVERN MASTERSIZER 2000 laser granulometer employing the dry unit SCIROCCO. Three measurements for each samples have been carried out and averaged. Results are reported in Figure 2.

Mechanical activation promoted a significant reduction of the particle average size as testified by Figure 2. In Figure 2, the red line identifies the reference material. Its distribution is characterized by a single peak near 70 μm, with a relatively long tail towards small diameter values (lower than 10 μm). This feature is related to the presence of a significant mass fraction of nanometric metal oxides. After the mechanical activation, the peak becomes less evident and moves towards lower particle size value increasing the milling time.

Thus, using a small amount of PCA dramatically affects the activation process, which leads to a significant increase in its effectiveness. The use of mechanical activation can lead to the production of nanometer pyrophoric materials with extremely high reactivity.

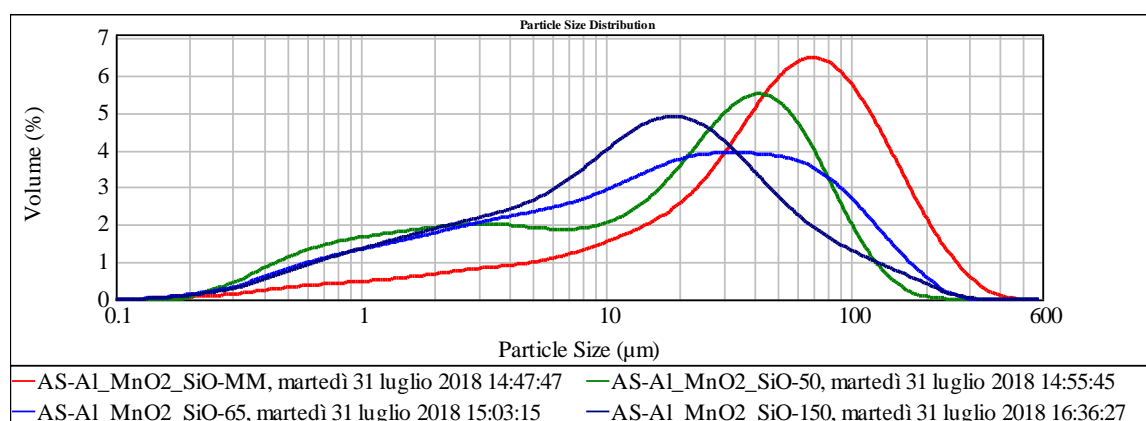


Figure 2 – Particle size distributions of the four tested powders

References

1. James Richard Allan Pollock. Flameless heating composition. Patent Application Publication [US9150772B2](#) (Oct. 23, 2014).
2. Paravan, C., Maggi, F., Dossi, S., Marra, G., Colombo, G., and Galfetti, L. 2016. Pre-burning characterization of nano-sized aluminium in condensed energetic systems. In: *Energetic Nanomaterials*, edited by V.E. Zarko and A.A. Gromov, Elsevier, pp. 341-368.
3. Kaliyeva A.M. Flameless chemical heaters // Conference of young scientists dedicated to the 30th anniversary of the Institute of Combustion Problems. Almaty, Kazakhstan, 2017.

THE STUDY OF THE MORPHOLOGICAL STRUCTURE OF NANOCARBON MATERIALS AFTER CHEMICAL ACTIVATION

**G.R. Nyssanbayeva¹, K.K. Kudaibergenov¹, Ye.K. Ongarbayev¹,
Z.A. Mansurov², R. Capua³, M. Alfe³, V. Gargulio³**

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

³Institute of Research for Combustion-CNR, Naples, Italy

gulnur.83.29@mail.ru

Abstract

We have developed nanocarbon materials from natural graphite and rice husk by heat treatment. Samples were characterized by SEM-EDAX, FTIR, and ICP MS.

Introduction

Oil and oil-derivative are the most dangerous water contaminants in Kazakhstan. The oil pollution causes serious environmental problems to aquatic organisms and humans due to the high toxicity of many oil components. The removal of oil and oil-derivative from wastewater by adsorption on solid sorbents is one feasible option to purify waters. To this aim we have prepared solid carbon-based sorbents by heat treatment of natural graphite and rice husk. The aim of my internship at IRC-CNR was the characterization of these materials and the collection of preliminary data about their oil adsorption capacity.

Experimental section

Natural graphite (NG) of the Zavalievsky deposit of Ukraine has been used (Zavalievsky Graphite Ltd., Ukraine, Kiev). Natural flake graphite, grade GTO-92, consist of 92.8 wt.% in carbon. Rice husk (RH) has been recovered from a deposit of the filed Kyzylorda in Kazakhstan.

Sample preparation and post-treatment

Synthesis. EG has been produced at al-Farabi University of Kazakhstan by a heat treatment method (Fig.1). This is a very simple method in which a mechanical mixture of natural graphite and crystalline zinc nitrate hydrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) has been heated in air in a muffle furnace for 20 minutes at variable final temperature[1].

The RH carbonization has been performed at the Institute of Combustion Problems in Kazakhstan. 15 g of RH were carbonized in a home-made reactor under argon atmosphere at different temperatures for 1 h[2].

Washing. The samples have been purified at the IRC-CNR of Naples. 0.3 g of EG 600(70/30) and CRH 600 have been stirred with 50 mL of distilled water for 30 minutes and filtered on a Millipore FHUP 0.45 μm filter membrane. The solid has been recovered and allowed to dry at 105 °C overnight[3].

Base leaching. Base leaching treatment was performed in order to remove Zn oxide impurities from the graphitic surface. This treatment was performed on the two EG samples obtained with 70:30 ratio at 500 and 600 °C. These samples have been selected since they exhibited the highest carbon content among the EG samples obtained by using zinc nitrate as activation agent. The base treatment was performed on 0.4 g of material by adding 50 mL of 5M sodium hydroxide (NaOH) solution under stirring at the temperature of 90 °C for 2 h. After cooling to room temperature, the solid was recovered by filtration and washed until neutrality (about 200 ml of water)[4].

Results and discussion

The results of the washing process are reported in Table 1.

Table 1 – Washing results

Name of samples	Water, ml	Time of mix, min	Yield, %
EG600(70/30)	50	30	93.5
CRH 600	50	30	94.2

The results of ICPMS analyses of the liquids recovered after washings are reported in the table below (Table 2).

Table 2 – ICP-MS results (quantities are expressed in ppm)

sample	EG 600(70/30)	CRH600
Na	67.45	165.8
Mg	522.1	936.6
K	236.3	15830
Ca	707.5	1047
Mn	13.82	46.6
Fe	<10	<10
Co	<10	<10
Ni	<10	<10
Cu	<10	<10
Zn	1636	5.648
As	<10	<10
Sr	4.096	11.64
Zr	<10	<10
Mo	0.6923	0.6515
Cd	0.7217	0.6565
Ba	1.515	0.703

The results of base leaching are reported in Table 3. It is worth of note that after this purification step about 40% of material (inorganic matter) was removed.

Table 3. base leaching results

Name of samples	NaOH, mL	Time of stirring, h	Yield, %
EG500 (70/30)	50	2	62.6
EG600(70/30)	50	2	61.0

The SEM imaging revealed that inorganic matter is present in EG350(70/30) sample, probably zinc or iron oxides (Fig. 1).

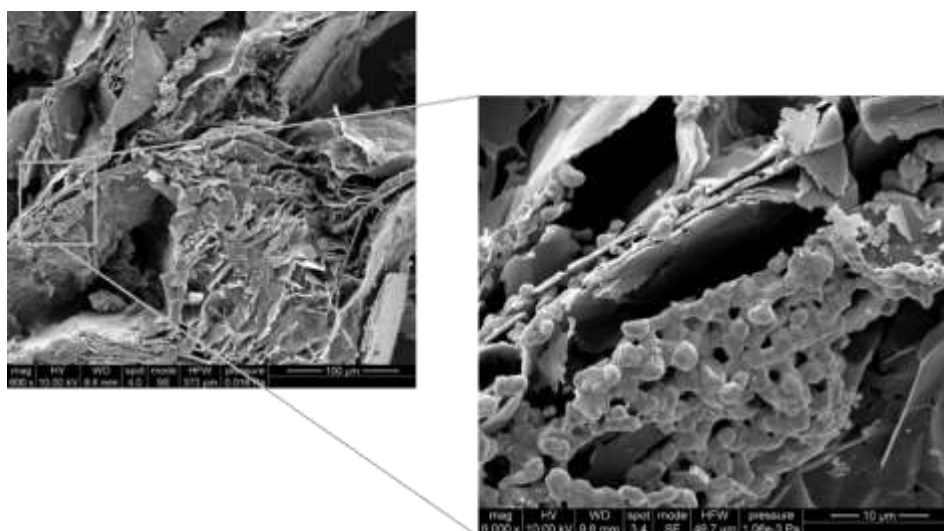


Figure 1 – SEM images of expanded graphite (EG350(70/30)) before NaOH treatment.

SEM imaging was also performed on the expanded graphite after base leaching. The samples appear overall more homogeneous (Fig. 2).

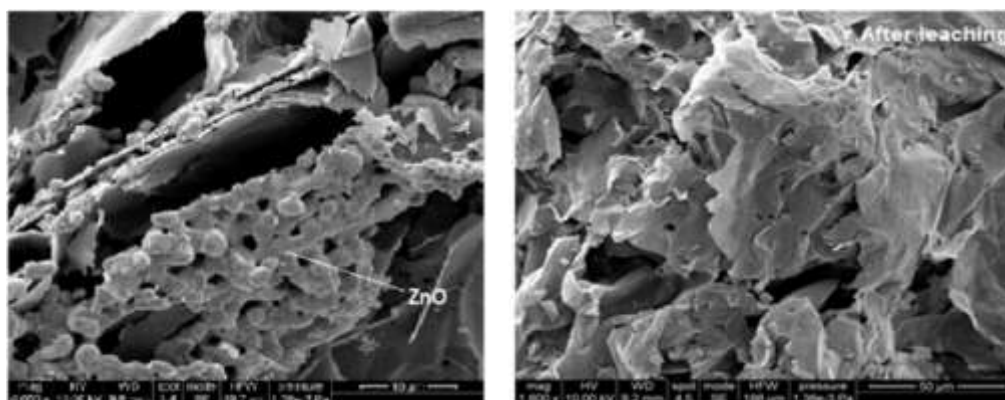


Figure 2 – SEM images of expanded graphite (EG350(70/30)) before (left panel) and after (right panel) leaching by NaOH

SEM imaging on raw rice husk and carbonized rice husk at 600°C(CRH600) are reported in fig.3

Overall it can be observed that the carbonization process does not significantly alter the macroscopic morphology of the RH.

The FTIR spectra of EG 500(70/30) before and after base treatment are reported in figure 20. NG spectrum is also reported for comparison.

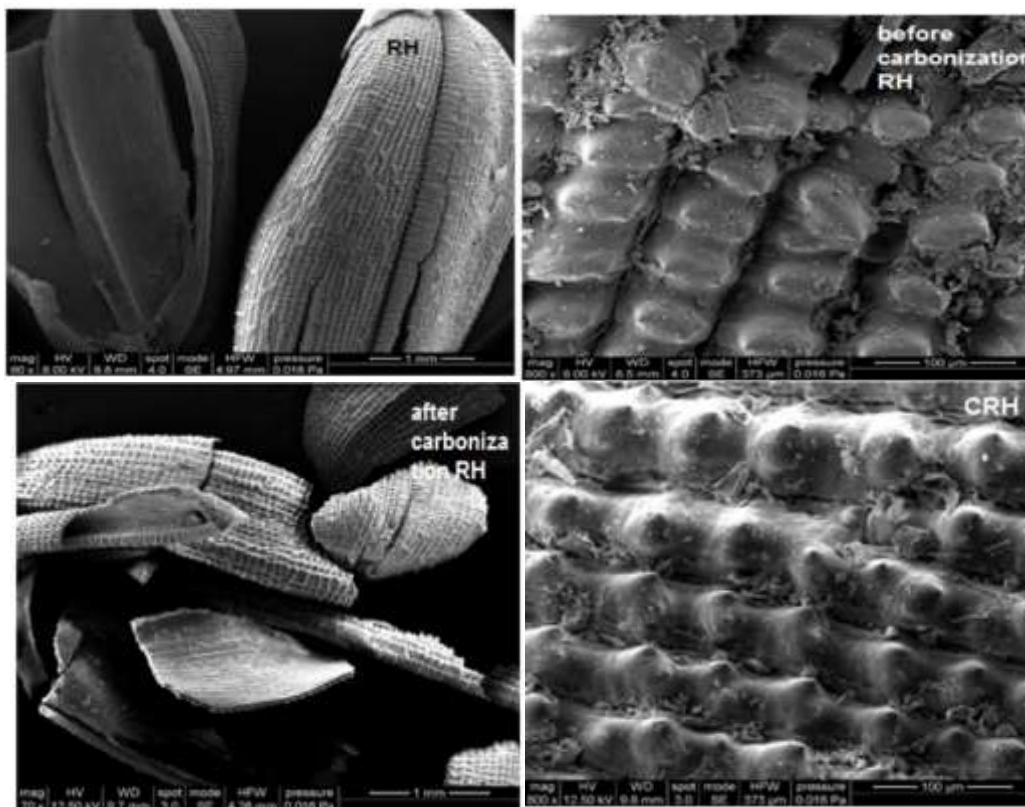


Figure 3 – SEM images Rice husk (RH) and carbonized Rice husk (CRH600) at different magnifications

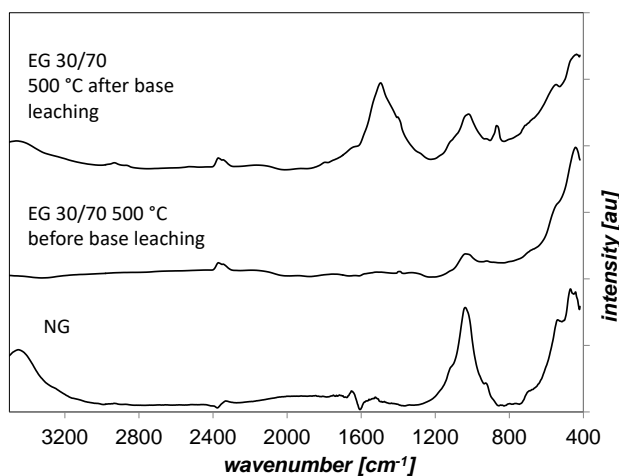


Figure 4 – FTIR spectra of NG and expanded graphite (EG500 (70/30) after and before base treatment.

The base treatment causes a dramatic change in the shape of the EG spectrum: in the spectrum of the purified sample, the signals ascribable to zinc oxide around 470 cm⁻¹ disappeared while the signals due to the carbonaceous network around 1600 and around 1100 cm⁻¹ appeared.

The same results have been found for the EG 500(70/30) sample treated with NaOH. The spectra are contrasted in Fig. 5

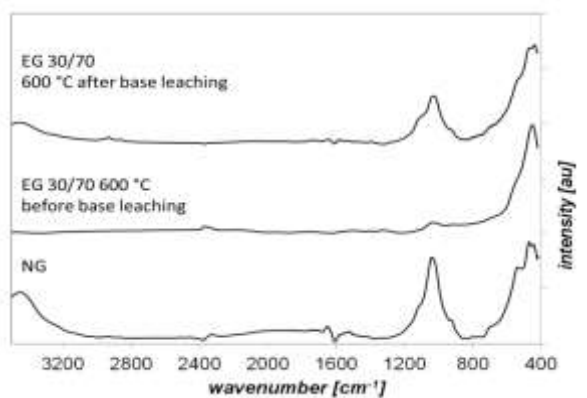


Figure 5 – FTIR spectra of NG and expanded graphite (EG600 (70/30)) after and before base treatment

The FTIR spectra of carbonized rice husk samples are reported in Fig. 22 All the spectra are similar and exhibited an intense peak at 1100 cm⁻¹ ascribable to SiO₂ (Si-O linkage stretching mode).

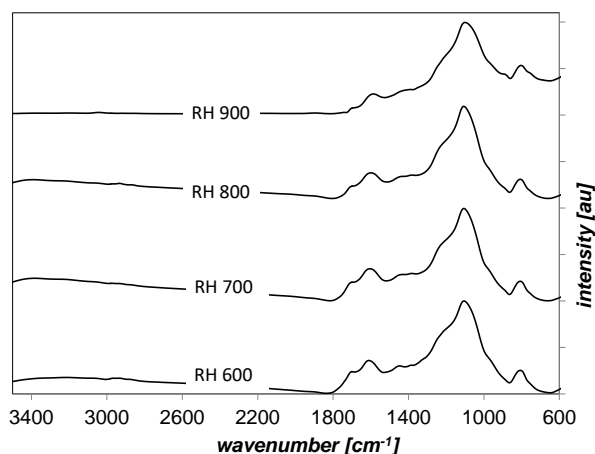


Figure 6 – FTIR spectra of RH carbonized at different temperatures.

Overall, the CRH samples were characterized by broad shaped spectra with signals in regions typical of ring vibrations in large condensed aromatic skeletons: C=C stretching around 1600 cm⁻¹, overlapped C-C, C-H stretching between 1500-1100 cm⁻¹, aromatic C-H out of plane bendings between 700-1000 cm⁻¹ [Silverstain].

Conclusions

In this work expanded graphite (EG) and carbonized rice husk (CRH) were obtained by heat treatment at different temperatures and by using different activating conditions. Samples were purified and characterized by SEM-EDAX, FTIR, and ICP MS.

References

[1] Г.Р. Нысанбаева, К.К. Кудайбергенов, Турешова Г.О., Е.К. Онгарбаев, З.А. Мансуров, С.Б. Любчик Сорбенты на основе терморасширенного графита/ / IX Международный Беремжановский съезд, Алматы, 2016.- С. 366-374.

[2] Нысанбаева Г.Р., Кудайбергенов К.К., Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А. Получение нефтесорбента на основе рисовой шелухи путем термической обработки//IX Международный симпозиум «ГОРЕНИЕ И ПЛАЗМОХИМИЯ», 13-15 сентябрь, - Алматы, 2017. - С. 144-147.

[3] Md Shahinoor Islam. Kerry N. McPhedran. Selamawit A. Messele. Yang Liu. Mohamed Gamal El-Din Isotherm and kinetic studies on adsorption of oil sands process-affected water organic compounds using granular activated carbon. Chemosphere 202 (2018) P.716-725

[4] Abba Chetima. Abdoul Wahabou. Gaston Zomegni. Abdoul Ntieche Rahman. Divine Bup Nde Bleaching of neutral cotton seed oil using organic activated carbon in a batch system: Kinetics and adsorption isotherms. MDPI journal (2018) P.6-22

ВОЗМОЖНО ЛИ УПРАВЛЯТЬ ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ НА УГЛЕРОДНЫХ И РОДСТВЕННЫХ ЦЕПЯХ С ПОМОЩЬЮ СОЛИТОНОВ?

**Б.Л. Оксенгендлер¹, Н.Н. Никифорова¹, Н.Н. Тураева², О.В. Карпова³,
Ю.Д. Нечипоренко⁴**

¹Институт Ионно-лазерных и плазменных технологий, Ташкент, Узбекистан,
oksengendlerbl@yandex.ru , ²Webster University, USA

³Туринский политехнический университет в г. Ташкенте, Узбекистан

⁴Институт молекулярной биологии РАН, Москва, Россия ,

Предлагается новый метод управления реакционной способностью полимерных цепей, основанный на том, что при прохождении солитона по цепи в его нониусе локально изменяется электронный спектр. Это приводит к изменению реакционной способности как по Коулсону (несимметричный солитон), так и по Берсукеру (симметричный солитон).

Важной особенностью углерода является его мультивалентность, о которой обычно говорят как о мультигибридации его электронных состояний, и именно это является основой многочисленных типов структур, построенных на его основе. Важнейшей из таких структур является квазиодномерные молекулярные цепи, как в неживой [1], так и в живой природе [2]. Вместе с тем ясно, что одной квазиодномерной структуризации недостаточно для реализации множества явлений, и к ней необходимо добавить представление о химических реакциях, происходящих при атаке углеродных цепей малыми молекулами. Чрезвычайно важно, что квантовая химия таких химических реакций – это принципиально нанохимия, поскольку в химический процесс вовлекаются как атакующие малые молекулы, так и локальные области цепей, электронная структура которых на самом деле является не локальной, а квазилокальной в большинстве случаев наномасштабной.

Алгоритм теоретического расчета такой химической реакции, если обобщать подходы Дьюара, Бейдера, Фукуи и Берсукера [3], состоит в росписи электронной структуры совместной системы (атакующей молекулы + квазилокальной области цепи), а затем применение выбранных представлений вышеозначенных исследований авторов. Это обстоятельство наталкивает на мысль о том, есть ли принципиальная возможность управлять электронными структурами совместной системы каким-то систематическим образом. По нашему мнению, такая счастливая возможность имеется, и это пропускание солитонных возбуждений по углеродным (да и не только таким) цепям при актах атаки малыми молекулами. Поясним сказанное на схемах [2]. Согласно развитым представлениям, солитоны на молекулярных цепях делятся на симметричные и ассиметричные (рис.1 [2]). При прохождении симметричного солитона (рис.1а) происходит квазипродольное сжатие цепи, что приводит к деформации электронного спектра цепи в области сжатия (нониуса). Это немедленно модифицирует электронную структуру совместного состояния , так что

уменьшение энергетического расстояния между высшей занятой и низшей свободной молекулярными орбиталями на время прохождения солитона существенным образом уменьшает барьер химической реакции (от k_0 к k):

(1)

где k_0 – вибронная константа, k – «упругость барьера реакции».

Очевидно, что при некотором k барьер вообще зануляется.

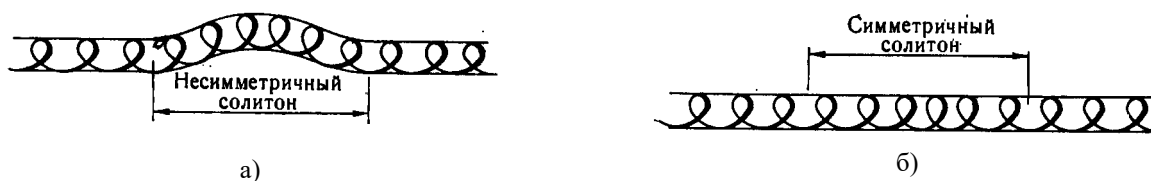


Рис. 1 [2]. Распространение несимметричного (а) и симметричного (б) солитонов по спиральной белковой молекуле.

В случае несимметричного солитона (рис.1а) более подходящим является описание химической реакции в рамках подхода Коулсона [5]. Видно, что в нониусе солитона активные орбитали раздвигаются, уменьшая между собой перекрытие и тем самым увеличивая индекс реакционной способности Коулсона, что немедленно стимулирует протекание химической реакции при атоме кониуса солитона между молекулами.

Принципиально важно отметить, что обсуждаемый метод стимулирования химических реакций на цепях при пропускании через них солитонов эффективен только тогда, когда: 1) происходит молекулярная атака на нониус; 2) реакция успевает произойти до того, как нониус убегает с места атаки. Оба этих условия математически могут быть записаны как указано ниже:

1) Вероятность попадания P (L – размер нониуса, n – плотность атакующих молекул, ρ – линейная плотность солитонов на цепях);

2) $t < L/v$ (t – время элементарного акта реакции, v – скорость солитона).

Нам представляется, что предлагаемая идея вполне может быть оправдана, как в неорганическом, так и в органическом мире живой природы. Причем в последнем случае крайне любопытно опробовать идею на механизмах сокращения расстояния между углеродными цепями [2], а также на внутренних клеточных структурах [6], учитывая то обстоятельство, что, по мнению ряда ученых [2], при распаде АТФ на концах цепей возникают солитонные возбуждения. Не эти ли события регулируют химические реакции в живых системах?

Литература

1. A.J. Heeger. Nobel lecture: Semiconducting and metallic polymers: 4th generation of polymeric materials. *Rev. Mod.Phys.* 63 (2001) 681-700.
2. А.С. Давыдов. Квантовая механика и биология. Киев, Наукова Думка. 1979.
3. B.L. Oksengendler, B.Askarov, J. Azimov et al. Nanopolymers in the light of modern aspects of the condensed state theory. *Uzb. Chem.J.*, Special Issue (2017), 167-185.

X International Symposium
«THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF CARBON AND NANOENERGETIC MATERIALS»
X халықаралық симпозиумы
«ФИЗИКА ЖӘНЕ ХИМИЯ КӨМІРТЕКТІ ЖӘНЕ НАНОЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР»
X Международный Симпозиум
«ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ И НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ»

4. И. Б. Берсукер. Эффект Яна-Геллера и вибронные взаимодействия в современной химии. Москва, Наука 1987.
5. С.А. Coulson. Valence. Oxford University Press, London, 1952.
6. Л. Галль. Материя и жизнь. Санкт Петербург, Амфора, 2015.
7. Л.Якушевич. Нелинейная физика ДНК. Институт компьютерных исследований, Регулярная и хаотическая динамика, 2007

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF ACTIVATED CARBON (FROM PLANT RAW MATERIAL) BASED ON METAL OXIDES FOR PYROTECHNICAL PURPOSES

^{1,2} Zh.K. Yelemessova., ^{1,2} B.T. Lesbayev., ³ Ruiqi Shen

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty

²Institute of Combustion Problems, Almaty

³Nanjing University of Science and Technology, China

yelemessova.zh@gmail.com

The raw material for producing activated carbon is fossil fuels, bitumen, petroleum coal and plant biomass, the latter being a renewable source. As a starting biomass, it is advisable to use hardwoods, walnut shells and fruit stones. In this regard, the production of activated carbons from plant biomass, such as walnut shells and rice husk, is an affordable alternative to the use of fossil fuels.

There are many methods for producing activated carbons, based on natural and synthetic precursors. Data can be conditionally divided into physical activation where gas-oxidant and chemical activation are used, for which various chemical reagents are used. When the carbonaceous precursor contains a large number of alkali metal derivatives, the activated carbon can be obtained by simultaneous carbonization and self-activation.

Metal-oxide frameworks based on activated carbon (metal-oxide frameworks (MOFs)) - one of the interesting directions in a wide field of application. The porous crystalline structure attracts attention due to its high specific surface characteristics and the possibility of changing their physicochemical properties by introducing metal centers. However, the process for preparing these bulk polymers is expensive and multistage. In this connection, it is of interest to search for alternative methods of obtaining bulk materials, one of which are structures based on multilayer graphenes. A promising, simple and economical method is the method of obtaining graphene oxide structures from plant wastes such as rice husk or walnut shells [1-3].

As a result of the study of activated carbon in pyrotechnics with metal-graphene oxide frameworks:

1. Determination of evaporation ($T=55-220^{\circ}\text{C}$) of water droplets and activated carbon in a thermal substrate: a) complete evaporation of pure water – 12 sec; b) 99% water:1% activated carbon (after mechanic activation) – 8 sec.

2. Measurement of the evaporation rate of droplets at room temperature on a teflon substrate: a) total evaporation of 100% methanol - 190 sec, evaporation rate - 0.021ml/s; b) total evaporation of 99% methanol:1% activated carbon based on metal - 125 sec, evaporation rate - 0.032 ml /s.

3. Also, the use of activated carbon based on various metal oxides in pyrotechnic compositions, the combustion temperature and the burning rate were determined.

References

1. Li, S., Wang, Y., Qi, C., Zhao, X., Zhang, J., Zhang, S. and Pang, S., 2013. 3D energetic metal-organic frameworks: Synthesis and properties of high energy materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(52), p.14035-14037.

X International Symposium
«THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF CARBON AND NANOENERGETIC MATERIALS»
X халықаралық симпозиумы
«ФИЗИКА ЖӘНЕ ХИМИЯ КӨМІРТЕКТІ ЖӘНЕ НАНОЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР»
X Международный Симпозиум
«ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ И НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ»

2. Burrell, J.W., Gadipelli, S., Ford, J., Simmons, J.M., Zhou, W. and Yildirim, T., 2010. Graphene oxide framework materials: theoretical predictions and experimental results. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(47), pp.8902-8904.

3. Seo, J.S., Whang, D., Lee, H., Im Jun, S., Oh, J., Jeon, Y.J. and Kim, K., 2000. A homochiral metal–organic porous material for enantioselective separation and catalysis. *Nature*, 404(6781), p.982.

ELECTRICAL CONDUCTIVITY STUDY OF POROUS CARBON COMPOSITE DERIVED FROM RICE HUSK

Supiyeva Zh.^{1,2*}, Pavlenko V.³, Biisenbayev M.¹, Béguin F.³, Mansurov Z.^{1,2}

¹Institute of Combustion Problems, Bogenbay Batyr str. 172, 050012 Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, 71 al-Farabi Ave., 050040 Almaty, Kazakhstan

³Poznan University of Technology, Berdychowo 4, 60-965 Poznan, Poland

E-mail: zhazyra@mail.ru

Introduction

Annual manufacture of various types and brands of activated carbons (ACs) is equal to millions of tons, wherein the main consumers are petrochemical, food, mining and pharmaceutical industries. Other advanced application of the activated carbons is to produce on their basis the electrode materials for energy storage systems, mainly for electrochemical supercapacitors¹ as well as for capacitive deionization technology utilized for a desalination of water.

The selection of carbon precursor is based on the available quantity, value, and cost required for imparting this material the appropriate functional features. Since the rice is the biggest food source for most humankind, the wide application of the rice husk (RH) might have a great practical importance. Moreover the huge amounts of this waste by product accumulate on the rice mills without any efficient utilization and recycling.

The decrease in density resulting from more stringent activation conditions reduces the volumetric capacity which is most important for practical applications. For these reasons the present work represents the high yield method for preparation of ACs from RH with predominant microporosity combining moderate proportion of mesopores providing facilitated charge propagation at high scan rates.

Materials and Methods

The cleaned and dried RH was derived from local farms of Almaty region, Kazakhstan, and subjected for carbonization at 500 °C ±10 °C in the nitrogen atmosphere. Carbonized RH was mixed with potassium hydroxide by use the weight proportion of 1:2 (precursor to KOH) and activated at different temperatures under nitrogen atmosphere. The resulting mixture was subjected to washing by distilled water until the neutral pH. Carbons obtained on the basis of RH by use of chemical activation are described by the index “RH-CA”, the number in the titles corresponds to the temperature of isothermal treatment. The index of “RH(P)-CA” corresponds to the AC derived by use of preliminary grinded RH.

The nitrogen adsorption isotherms were determined with an Autosorb-1 (Quantachrome instruments, UK) in the range of relative pressures from 0.005 to 0.991 realized at -196 °C.

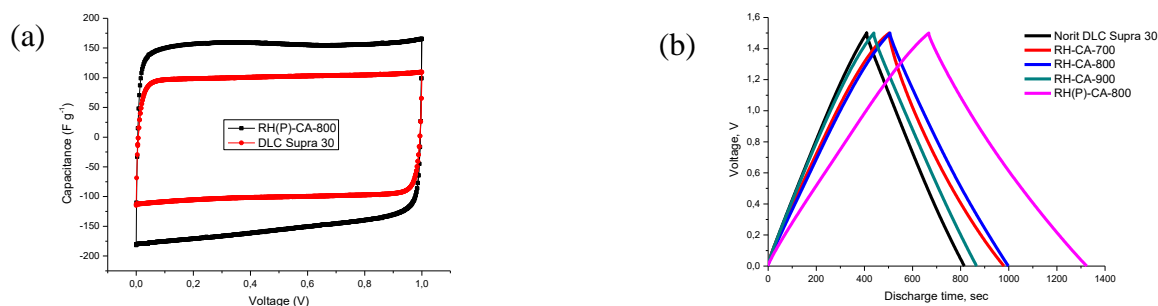
For evaluating the electrochemical performance in supercapacitors of carbons prepared from RH the composite electrodes were used. The electrochemical investigations were conducted by using the multichannel potentiostat/galvanostat VMP-3 (BioLogic Instruments, France).

Results and Discussion

The low-temperature nitrogen isotherms corresponding to resulting ACs belong to Type I (according to IUPAC), a characteristic of microporous materials. The existence of hysteresis loop presented on each isotherm indicates the presence of mesopores that have diameter larger than 2 nm. The specific surface area calculated by BET and DFT have a maximum attributed to 800 °C used as activation temperature. The change in the activation temperature toward a decrease or increase resulted in a drop in this value. Thereby, this temperature is found to be the most adequate for the high temperature treatment of carbonized rice husk during its activation by KOH.

It is established that application of powdered RH leads to formation of AC with sufficiently higher developed porosity. The specific surface area (SSA) calculated by BET for ACs obtained through activation at 800 °C was 35-55% higher when the powdered RH is used compared to non-grinded RH precursor. In particular, the resulting SSA values were equal to 1519 m²/g compared to 2315 m²/g calculated by BET and also 1555 m²/g versus 2001 m²/g calculated by DFT respectively as it shown in Table 1. Wherein the volume of micropores in RH(P)-CA-800 increases significantly, while the volume of mesopores remains moderate and even lower compare to RH-CA-800.

The cyclic voltammograms (CVs) in 1 mol/l Li₂SO₄ for the RH derived AC and Norit DLC Supra 30 used for comparison are presented in Figure 1a. The AC/AC cell assembled with RH-CA-800 is represented by rectangular CVs, typical for a quasi-ideal electrical double-layer capacitor and shows the good charge propagation properties. The comparative galvanostatic charge-discharge curves for two-electrode AC/AC cells in 1 mol/l Li₂SO₄ using carbons prepared from RH are represented in Figure 1b.



(a) cyclic voltammetry at 2 mV/sec; (b) Galvanostatic charge-discharging

Figure 1 – Electrochemical measurements of 2E cells:

The cell assembled with carbonized RH activated with KOH at mild temperature (700 °C) displays more resistive character and worse symmetry of charge-discharge curve. Meanwhile all the systems display moderate ohmic drops at current load of 200 mA/g. Finally, one can see that the values of gravimetric capacitance corresponded to KOH-activated RH is much higher than the commercially available carbon Norit DLC Supra 30.

Conclusions

Our present study revealed that when the RH is used in a powdered form the overall specific surface area became enhanced in the range of 35-55%, which means that one of the most important factors is the control of the size of precursor particles subjected to impregnation or direct activation.

Acknowledgment

The Ministry of Education and Science of Republic of Kazakhstan is acknowledged for the financial support of this study.

References

1. E. Frackowiak, F. Beguin. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* 39 (6) 937-950.

SYNTHESIS OF SiC NANOSTRUCTURES ON THE SURFACE OF COPPER FILMS

A.K. Kenzhegulov², G.S. Suyundykova^{1,2}, B.Z. Mansurov^{1,2},
B.S. Medyanova^{1,2}, G. Partizan^{1,2}, B.A. Aliev¹

¹Al-Farabi Kazakh National University, Faculty of Physics and Technology,
050040, al-Farabi ave., 71, Almaty, Kazakhstan

² Center for Innovative Technologies of the Institute of Combustion Problems, Polezhaeva str. 20, Almaty, Kazakhstan

Abstract. The results of microwave plasma assisted synthesis of silicon carbide nanostructures by the method of CVD are shown in the paper. The porous and polished silicon plates with orientations [100] and [111] were used as substrates, the copper buffer layer was a catalyst. The experiments were carried out at temperatures of 600 and 700 °C. The results of studies of the samples by X-ray diffraction analysis (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) are presented. As a result of the experiments, recommendations for more efficient growth of silicon carbide nanofibers were developed.

Introduction

SiC nanostructures have become an important field of research due to their potential use as nanostructured composite materials [1]. SiC nanostructures (NS) possess high chemical resistance, thermal stability, mechanical strength and hardness, controlled by electrical conductivity and low density [2-4]. Due to these properties, SiC is considered as promising material for use in reinforcing materials, such as composites, biomaterials, high-temperature semiconductor devices used in aggressive conditions [5,6].

In recent times, various forms of SiC have been successfully synthesized, including SiC nanostructures [7], nanorods [8], nanofibers and nanotubes [9, 10]. The different methods are used to synthesize SiC fibers, such as electrospinning [11], carbothermic reduction process [12], etc. Despite this, the search for a simpler and more efficient method for the growth of SiC nanostructures will still be relevant. The process of microwave assisted chemical vapor deposition (MW-CVD) [13] is the most suitable and widely used method for obtaining fibers of various shapes with a high-purity composition and pronounced orientation.

Experimental

Silicon plates (Siegert Wafer GmbH, Germany) with orientation [100] and [111] were used as substrates. Also, in order to activate the surface during synthesis, substrates of porous silicon (PSi) were prepared at the Educational Laboratory of Semiconductor Instrumentation (KazNU). Cu films were deposited for 5 minutes by the method of magnetron sputtering based on VUP-5M. The magnitude of the potential bias between the electrodes was 600 V, the plasma current was 28-30 mA. Copper deposition was carried out in the Ar atmosphere, the working pressure of which in the chambers was 10⁻² Torr.

NS synthesis was carried out in the Department of the Surface and Technology of New Materials of Institute of Materials Engineering of the University of Siegen (Germany) on equipment of microwave plasma assisted chemical vapor deposition (MW-CVD) of the ASTEX system (frequency 2.45 GHz). The synthesis temperature ranged from 600 to 700 °C in steps of 100 °C and was measured using infrared pyrometer of model Chino IR-AP M0011 (Japan). Plasma power was fixed at two values of 1600 and 1800 W. Depending on the power of the plasma, the pressure in the

chamber (40-47 Torr) was changed. The working gas was a mixture of trimethylsilane ((CH₃)₄Si) and hydrogen, the flow rates of which were 10 and 400 cm³/min, respectively. The duration of the experiments is 120 min.

Zeiss scanning electron microscope (SEM) of the model Gemini Ultra 55 with a device for X-ray spectral microanalysis (Thermo Scientific) was used to study the morphology and elemental analysis of samples. X-ray diffraction was carried out using Rigaku MiniFlex 600 XRD diffractometer (Laboratory of X-ray diffraction analysis of Al-Farabi KazNU).

Results and discussion

Analysis of SEM images of the samples shows that the growth of NS on PSi surface is more massive unlike polished Si. According to X-ray spectral analysis, the carbon content in the samples of NS varies from 30 to 70%. Analysis of the diffractograms shows that the samples consist of several phases that correspond to the following structural models: cubic silicon carbide β -SiC, cubic copper Cu crystal, graphite gC.

Samples obtained at a substrate temperature of 600 °C are amorphous carbon films with fibrous formations on the surface. It can be noted that longer NS are formed on porous substrates in comparison with NS synthesized on polished substrates. The main difference on diffractograms is that the intensity of X-ray reflection from SiC NS grown on polished silicon is higher. The peaks corresponding to β -SiC [PDF #29-1129] from the (111) and (220) planes were identified on diffractogram. The reflection inherent in copper Cu [PDF #04-0836] appears from the planes (111) and (200) at the angles of 43.1° and 50.4°.

Figure 1 shows the diffraction patterns and SEM images of SiC NS synthesized on polished Si and PSi with orientation [111] at 700 °C.

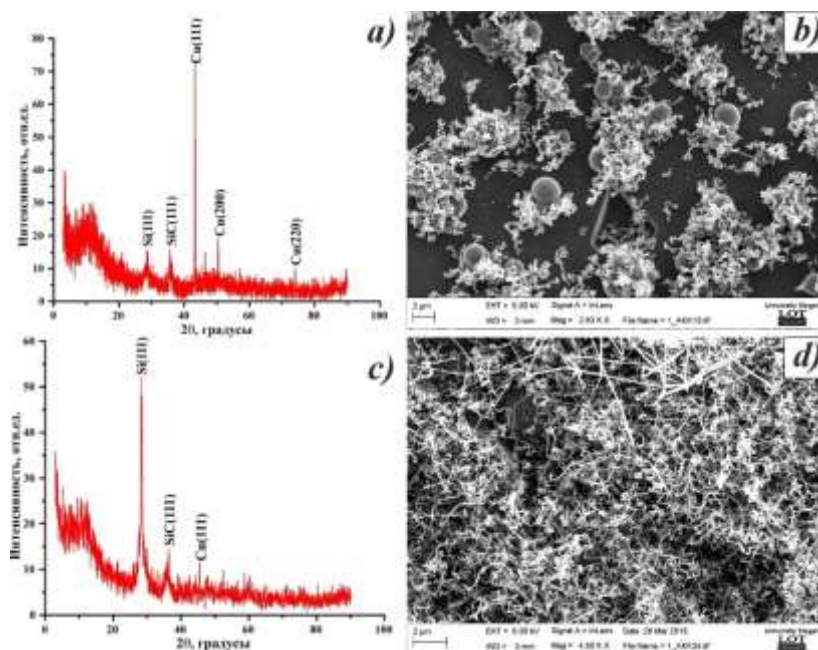


Figure 1 - Diffractograms and SEM micrographs of samples synthesized at a substrate temperature of 700 °C on polished (a, b) and porous (c, d) Si (111)

The analysis of the diffractograms (Fig. 1) shows that the reflection at angle of $2\theta \approx 35.7^\circ$ corresponds to β -SiC [F-43m {216}, PDF #29-1129] from the (111) plane. The reflection from the

angles of 43.1°, 50.4° and 74.2° is due to the presence of copper Cu [Fm-3m {225}, PDF # 04-0836] from planes (111), (200) and (220). Comparative XRD shows that the reflection from the buffer layer of copper is more intense on the P*Si*. This indicates that the buffer layer of copper on these samples is thicker, but this has slight effect on the growth of silicon carbide. An interesting trend is observed in all diffractograms, when reflection from copper oxide appears on the substrate with orientation [100], whereas it is absent for orientation [111]. This legitimacy is valid for both porous and polished silicon. This is explained by the difference in the reticular density of the buffer layer.

Conclusion

In the course of the research, experiments on the synthesis of SiC nanostructures by the method of microwave plasma assisted chemical vapor deposition were carried out. Studies by SEM have shown that the obtained NS have a diameter of 80-100 nm and a rough surface. The growth of NS is more massive on the surface of P*Si*, in contrast to the polished Si. According to the results of X-ray diffraction study, it can be said that the samples consist of phases of cubic silicon carbide β -SiC, a cubic copper crystal Cu and gC graphite. Thus, amorphous carbon films are formed at a temperature of 600 °C, whereas β -SiC nanostructures are formed at 700 °C.

For a more detailed analysis of the NS structure, it is necessary to carry out additional studies using transmission electron microscopy and diffraction of electrons.

References

1. Pan Z.W., Lai H.L., Au F.C.K., Duan X.F., Zhou W.Y., Shi W.S., Wang N., Lee C.S., Won N.B., Lee S.T., Xie S.S. Oriented silicon carbide nanowires: synthesis and field emission properties // *Adv. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 1186-1190.
2. Fan J.Y., Wu X.L., Chu P.K. Low-dimensional SiC nanostructures: Fabrication, luminescence, and electrical properties // *Prog. Mater. Sci.* – 2006. – V. 51. – P. 983-1031.
3. Su X.L., Zhou W.C., Xu J., Li L.Z., Luo F. and Zhu D.M. Improvement of permittivity of SiC with Al doping by combustion synthesis using Al₂O₃ // *Alloys Compd.* – 2010. – V. 492. – P. L16-L19.
4. Zhao D.L., Luo F., Zhou W.C. Microwave absorbing property and complex permittivity of nano SiC particles doped with nitrogen // *Alloys Compd.* – 2010. – V. 490. – P. 190-194.
5. Parmentier J., Patarin J., Dentzer J., Vix-Guterl C. Formation of SiC *via* carbothermal reduction of a carbon-containing mesoporous MCM-48 silica phase: a new route to produce high surface area SiC // *Ceram. Int.* – 2002. – V. 28. – P. 1-7.
6. Young J.L., Hwang S.M., Choi D.J., Park S.H., Kim H.D. The microstructural effect of chemically vapor infiltrated SiC whiskered thin film on the green body of SiC/C composites // *Thin Solid Films.* – 2002. – V. 420-421. – P. 354-359.
7. Xi G.C., Peng Y.Y., Wan S.M., Li T.W., Yu W.C., Qian Y.T. Lithium assisted synthesis and characterization of Crystalline 3C-SiC Nanobelts // *Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 20102-20104.
8. Pol V.G., Pol S.V., Gedanken A., Lim S.H., Zhong Z., Lin J. Thermal decomposition of commercial silicone oil to produce high yield high surface area SiC nanorods // *Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 11237-11240.
9. Hu J.Q., Lu Q.Y., Tang K.B., Deng B., Jiang R.R., Qian Y.T., Yu W.C., Zhou G.E., Liu X.M., Wu J.X. Synthesis and Characterization of SiC Nanowires through a Reduction Carburization Route // *Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104. – P. 5251-5254.

10. Keller N., Pham-Huu C., Ehret G., Keller V., Ledoux M.J. Synthesis and characterisation of medium surface area silicon carbide nanotubes // Carbon. – 2003. – V. 41. – P. 2131-2139.
11. Ye H., Titchenal N., Gogotsi Y., Ko F. SiC Nanowires Synthesized from Electrospun Nanofiber Templates // Adv. Mater. – 2005. – V. 17. – P. 1535-1539.
12. Hao Y.-J. et al. Synthesis and characterization of bamboo-like SiC nanofibers // Materials Letters. – 2006. – V. 60. – P. 1334-1337.
13. G.S. Suyundykova, Mansurov B.Z., Kenzhegulov A.K., Medyanova B.S., Partizan G., Zhumadilov B.E., Aliev B.A. Synthesis of SiC and C nanostructures on the Ni buffer layer by the method of plasma-chemical deposition // Bulletin of the Kazakh-British Technical University. – 2018. – V. 16, №2. – P. 29-31 (in Russian).

HIGH MASS-LOADING SULFUR-COMPOSITE CATHODE FOR HIGH PERFORMANCE LITHIUM-SULFUR BATTERIES

**Nurzhan Baikalov², Almagul Mentbayeva^{1,3}, Indira Kurmanbayeva^{1,2},
Zhumabay Bakenov^{1,2,3*}**

¹ Institute of Batteries, 53 Kabanbay Batyr Ave, Astana, Kazakhstan

² National Laboratory Astana, Nazarbayev University, 53 Kabanbay Batyr Ave, Astana, Kazakhstan

³ School of Engineering, Nazarbayev University, 53 Kabanbay Batyr Ave, Astana, Kazakhstan

* zbakenov@nu.edu.kz

Abstract

Sulfur remains the focus of attention as a perspective candidate for the cathode material for lithium-ion batteries. First of all, sulfur is cheap and has abundant resources, and secondly, has a high theoretical discharge capacity (1675 mAh g⁻¹). Lithium-sulfur batteries potentially can be applied in the market portable devices and for storage of electrical energy. Nevertheless, implementing Li-S batteries face several difficulties. The challenges are based on low electronic conductivity of sulfur, solubility of polysulfides in the electrolyte and low mass loading of sulfur. Conventional approaches are focused on the loading of sulfur into porous carbon hosts, coating with polymers and encapsulating into various types of carbon materials. This research is aimed to increase mass loading of sulfur in the composite, which in turn requires improvement in the electrical conductivity. The conductivity of sulfur is improved with the use of polyacrylonitrile (PAN) polymer and carbon nanotubes (CNT), while mass loading is increased with the use of 3D current collectors (figure-1).

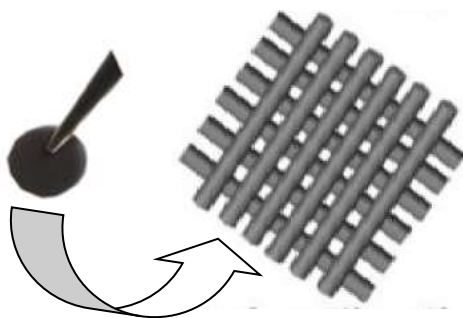


Figure 1 – Injection of sulfur composites into 3D current collector

Acknowledgements

This research was supported by the targeted state program BR05236524 “Innovative Materials and Systems for Energy Conversion and Storage” from the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan for 2018-2020.

References

- [1] Y.-G. Guo, L.-J. Wan et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 13186 – 13200
- [2] A. Konarov et al. *Journal of Power Sources.* 2014, 259, 183-187
- [3] Teyeb Ould Ely et al. *ACS Applied Energy Materials.* 2018, 5, 1783-1814

МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ УГЛЕРОДНАЯ САЖА

²Жаксылыкова А.Н., ²Курманбаева Г.Г., ^{1,2}Нургаин А., ^{1,2}Жапарова А.А.,
^{1,2}Нажипкызы М., ^{1,2}Лесбаев Б.Т., ^{2,3}Приходько Н.Г.

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

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040 пр. аль-Фараби, 71

³Алматинский университет энергетики и связи, ул. Байтурсунова 126, Алматы, Казахстан
aselya600@gmail.com

Познание механизмов сажеобразования и структуры сажевых частиц имеет значение, как с точки зрения защиты окружающей среды от нефтепродуктов, так и с точки зрения познания физики и химии различных форм углерода.

Процесс образования сажевых частиц основан на разложении углеводородов под действием высокой температуры. Интенсивный процесс сажеобразования в пламенах углеводородов происходит при ограниченном доступе воздуха или же при термическом разложении сырья без доступа окислителя. Реакция является эндотермической и для непрерывного продолжения процесса необходимо тепловая энергия, которая вносится сжиганием части исходного сырья. Скорость термического разложения углеводородов зависит от температуры процесса и основное количество углеводородов с образованием сажи разлагается в реакционном объеме при температурах выше 1000 °С. Чем выше температура, тем большее количество сажевых частиц будет сформировано за данный промежуток времени и, соответственно, при фиксированном доступе исходного сырья, расходуемого на горение будет образовываться более дисперсная сажа. Похожая работа по синтезу металл-углеродных нанокмозитов приведена в [1].

Синтез сажи выполняется в пламени пропан воздушной смеси при наложении электрического поля. Схема установки приведена на рисунке 1.

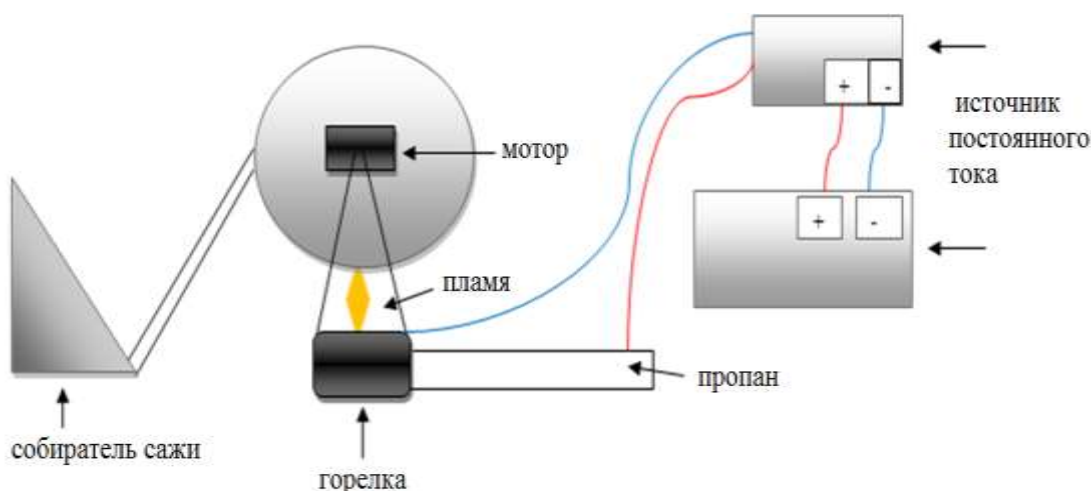


Рисунок 1 – Схема установки для синтеза гидрофобной сажи

Специальный генератор приводит в движение барабан. Под действием тока и пламени синтезируется сажа. Скорость подачи горючей смеси 70 см³/мин. Расстояние между барабаном и горелкой равна 2 см. Сажа собирается в емкость с помощью специального скребка.

В предлагаемой работе мы представляем исследование по производству сажи, содержащей наночастицы железа, кобальта и никеля. Отличительной особенностью полученной сажи является то, что наночастицы металла окутывают наноразмерный углеродный слой, который предотвращает их агрегирование и окисление на воздухе. Размеры частичек колеблются между 30-80 нм.

Синтезированную сажу предлагается использовать в качестве сорбента, а именно для сорбции остаточных нефтепродуктов на поверхности водных ресурсов, которые загрязняют окружающую природу и портят экологию. Процесс очистки поверхности воды с помощью полученной сажи приведен в таблице 1:

Таблица 1. Сорбционная способность металлической сажи

Масса сорбента, г	Масса сорбированной нефти, г	Капля нефти
0,1	0,118	20
0,2	0,236	40
0,5	0,354	60
1	1,003	170
1,5	1,534	260
2	2,065	350

В таблице исследовано сколько капель нефти впитывает приведенное количество сажи. Гидрофобные и магнитные способности сажи делают ее идеальным сорбентом для очистки воды. Так как она не вступает в реакцию с водой, а также легко удаляется с ее поверхности с помощью магнита.

Литература

1. К.А. Багдасарова, Л.М. Земцов, Г.П. Карпачева, Н.С. Перов, А.В. Максимочкина, Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова. Структура и магнитные свойства металл-углеродных нанокмозитов на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила и Fe // Журн. Физ.тв.тела, 2008, том 50, вып.4. С.718-719

SYNTHESIS OF SOLID HIGH-ENERGY COMPOUNDS

**Seisenova A.B.^{1,2}, Aknazarov S.KH.^{1,2}, Juan Maria Gonzalez-Leal³,
Golovchenko O.Yu.^{1,2}, Bairakova O.S.^{1,2}, Kapizov O.S.²**

1. AL-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan

2. LP SPTC «Zhalyn», Kazakhstan

3. University of Cadiz, Spain

Z_aknura@mail.ru

Abstract

The aim of the work is to obtain solid compounds or a mixture of individual high-energy substances capable of burning in the mode of self-igniting high-temperature synthesis due to the heat of exothermic reactions, with the allocation of a large amount of gaseous working medium with a high temperature.

1. Choice of feedstock and its characteristics

Oxidizers are usually salts of mineral acids rich in oxygen and at this stage of work. In the research under progress ammonium nitrate is chosen as the oxidizing agent. Ammonium nitrate (NH_4NO_3) is a white crystalline substance, the melting point is 169.6 °C, the density is $\rho = 1.725 \text{ g/cm}^3$, it is highly soluble in water and extremely hygroscopic. It decomposes at a temperature of 210 °C with the release of nitrogen oxides[1].

Pure ammonium nitrate is a very weak explosive, but the addition of combustible substances (organic, inorganic, metallic) to ammonium nitrate dramatically increases its explosive-technical characteristics. Ammonium nitrate is an oxidizer containing in its volume more oxygen than necessary for ionic oxidation of the hydrogen entering into its composition.

Sodium nitrate (NaNO_3) or potassium nitrate (KNO_3) is a strong oxidant, an excess of oxygen in the decomposition of 0.47 and 0.40, respectively. The density of NaNO_3 2.257 g / cm^3 , melt at a temperature of 308°C, at a temperature above 380°C decomposes, is highly hygroscopic[2].

Potassium nitrate is a white crystal or a powder with a yellowish-gray hue, odorless. Density 2.109 g / cm^3 , melting point 334°C, decomposition temperature 400°C.

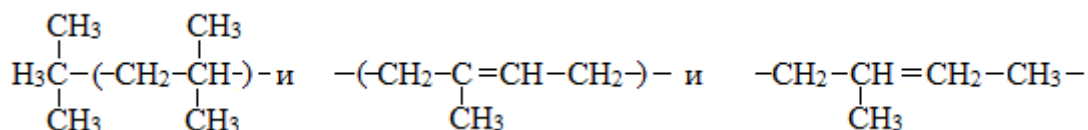
Both nitrates are strong oxidants and react with combustible and reducing agents.

Fuel binder

The fuel-binder is a multicomponent polymer composition of predominantly combustible substances capable of binding powdered components (oxidant, metal fuel, etc.) to a plastic fuel mass and curing to form mechanical and other properties of the fuel charge.

As the main classification characteristics of combustible-binders, it is convenient to use the chemical and phase composition (structure). According to the chemical composition, taking into account the energy characteristics, it is conventionally accepted "inert" and "active" classes of combustible-binders. In the research under progress, butyl rubber BK is chosen as an "inert" fuel binder.

Butyl rubber is a product of copolymerization of isobutylene and a small amount of isoprene (1-5%):



The molecular mass of industrial rubbers is within the range $(20-700) \times 10^3$.

The plasticizers provide the necessary physicochemical characteristics to the components of the energy condensed systems.

ASD-6 powder was chosen as the metallic fuel. The characteristics of ASD-6 from TU 48-5-226-87. The content of free metal (activity) is 98%, the moisture content is 0.03-0.08%. The ASD-6 does not have impurities in the form of Fe and Si.

Hardener components of high-energy fuel are added to the system in excess of 100% to give the product to be formed a stable, durable shape. As curing agents, epoxy resin type ED20, isophorone diisocyanate, polybutadiene rubber with carboxyl end groups, di-N-oxide-1,3-dinitrile-2,4,6-triethanol-benzene are used.

TON-2 is chosen as the hardener, which makes it possible to solidify the fuel composition at room temperature (20-35 °C), and also to prevent polyamorphic transitions of ammonium nitrate. Hardener TON-2 crystal powder light cream color, moderately hazardous substance.

2. Analysis

When selecting fuel components, their compatibility in the fuel composition was taken into account. Also a physicochemical study of the materials was carried out to determine the correspondence of these characteristics.

The selected metallic fuel is analyzed for the phase composition by the X-ray phase analysis. The analysis showed that aluminum is the main phase for aluminum ASD-6 and PA-1, and there is an insignificant amount of Al_2O_3 in aluminum ASD-6. Aluminum APSC contains a perceptible amount of oxidized aluminum. Since the X-ray phase analysis is semiquantitative, a chemical analysis using the volumetric method is used to more accurately determine the activity of the reductant used.

The data obtained is to be differentiated from the passport data, especially for aluminum ASD-6.

A phase analysis of the used nitrates was carried out. The substances consist of monophases of the starting materials. A phase analysis of the ammonium nitrate used was carried out. The substance consists of a monophase of the starting material.

Analyzes were also made for aluminum powders in Raman spectroscopy. Raman scattering technology refers to vibrational molecular spectroscopy. Oscillations arise in molecules due to the displacement of nuclei from the equilibrium position. [3] Vibrational spectra are recorded in the form of infrared spectra and Raman spectra (Raman spectra).

The figures below show the spectra of aluminum obtained by Raman spectrometry and also for the ammonium nitrate. The spectra were taken by using a 532 nm wavelength NdYAG laser and 100X objective.

The selected metallic fuel is analyzed on a multimode 3D microscope (Zeta Ltd., model Zeta 300). The Zeta 3D Optical Profiler provides fast, quantitative 3D representations of a surface without contacting or changing the surface, and provides 3D images that really bring the quantitative data to life.[4]

3D profiles were obtained with a three-dimensional image with a high defect resolution.

The experiments were conducted in air, ignition was carried out by a heated metal plate to a temperature of 5700 ° C. The combustion of the samples is uniform. At $\alpha = 0.5$, significant smoke evolution in the form of CO.

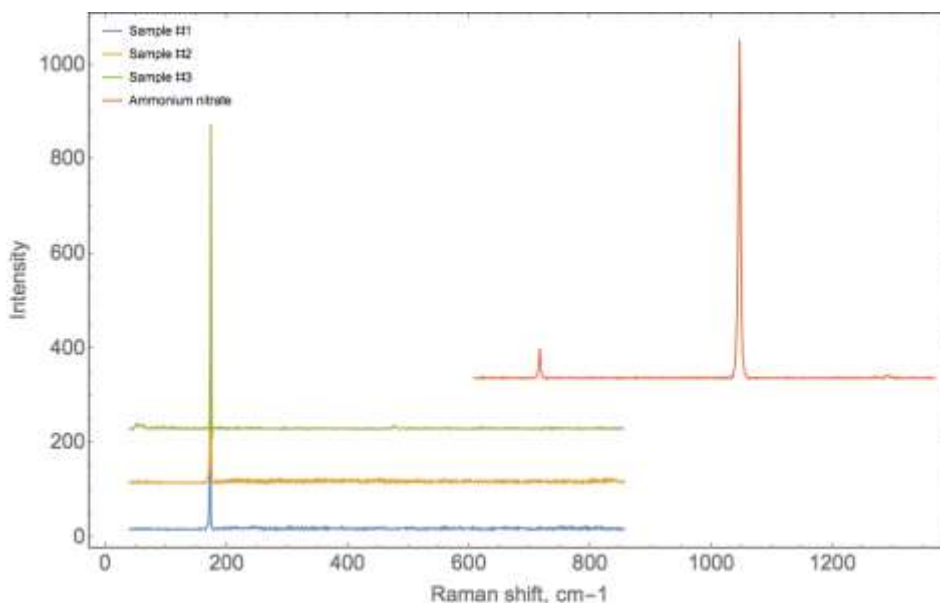


Figure 1 – Ramanoscope spectra of the feedstock. (SAMPLE №1-APSC, SAMPLE №2-PA-1, SAMPLE №3-ASD-6)

A comparative analysis of the combustion of systems containing micro- and high-active aluminum when used without chlorine oxidants and inert fuel has shown that highly active aluminum increases heat release in the condensed phase by intensifying exothermic conversion of exothermic transformation in a narrow reaction layer, the stronger the higher the value of the excess oxidant .

Analysis of fuel samples after combustion using aluminum ASD and highly active showed that when using highly active aluminum in fuel samples, complete combustion of the initial components takes place, both at $\alpha = 0.9$ and $\alpha = 0.5$. In the cinder there are only aluminum compounds with calcium present in the rubber.

The advantage of using aluminum powder is a high rate of combustion of fuel, the completeness of combustion of fuel components.

List of literature materials

1. Technology of ammonium nitrate. Under. Ed. V. M. Olevsky. M.: 1978. 184С.
2. Lurie B.A. Sodium Nitrate / Chemical Encyclopedia. TSM: The Great Russian Encyclopedia. 1964. C521
3. John Ferraro. Introductory Raman spectroscopy. - Academic press, 2003. (English)
4. <https://www.keyence.com/ss/products/microscope/roughness/line/parameters.jsp>

FUNCTIONALIZATION OF CARBON BASED WOUND DRESSINGS WITH ANTIMICROBIAL PHYTOEXTRACTS FOR BIOACTIVE TREATMENT OF SEPTIC WOUNDS

**N.Sh. Akimbekov¹, G.Zh. Abdieva¹, P.S. Ualieva¹, D.A. Zhusipova¹, I.Digel², K.T. Tastambek¹,
A.A. Zhubanova¹**

¹al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Aachen University of Applied Sciences, Jülich, Germany

Abstract. The treatment of septic wounds with curative dressings based on biocomposites containing sage and marigold phytoextracts was effective in vitro and in vivo experiments. These dressings caused the purification of the wound surface from purulent-necrotic masses three days earlier than in the other experimental groups.

In medicine, various sorbents and enterosorbents are widely used to treat food poisoning and purulent-inflammatory processes. Sorbents have different properties and can differ in a number of ways: according to the dosage form, physical properties and chemical structure. In recent times, much attention has been paid to enterosorbents. Preparations for enterosorption should have a convenient dosage form and possess good organoleptic properties.

In this regard, the creation of heterogeneous composites with high antitoxic, antimicrobial, wound-healing activity based on the functionalization of CRH extracts of medicinal plants and the study of their antimicrobial properties against agents of purulent inflammatory processes and food toxic infections is relevant. The construction of wound dressings was carried out according to the scheme (Fig. 1).

In the following experiments, the antimicrobial activity of functionalized biocomposites of CRS + extracts of medicinal plants was studied *in vivo*.

Experimental studies were performed on male rats weighing 220±10 g. All animals were kept in the same vivarium regimen. It is seen from the table 1 that, depending on the material used, the experimental rats were divided into several groups.

As a model for studying the effect of CRH complexes on the healing of purulent wounds in rats, the wound surface, experimentally adapted, was used in *in vivo* experiments. The upper part of the back of the rats was treated with 70% ethanol after epilation. Then, a wound with a length of 2,5±0,5 cm and a depth of 4±0,1 mm was cut with a medical scalpel (15#, 15C#). The wounds of the rats were infected with bacterial suspension to form an artificial purulent wound and after 24 hours the wounds were treated with materials.

Wounds were recorded daily on a digital camera and using ImageJ 1.35r (NIH, USA) the healing process was determined.

To treat purulent wounds, the following tactics were used: The purulent wounds of animals were covered with the examined wound dressing, and then the next day samples were taken, the procedure was performed once in 2 days. The sampling of the material in this series was carried out every second day.

The selection of the material was carried out from the wound surface with a sterile cotton swab, after treatment from the depth of the wound, the inoculation was performed on blood agar

according to Gould. Counting the number of grown microorganisms was conducted according to the colony-forming units per 1 ml of wound (CFU/ml).

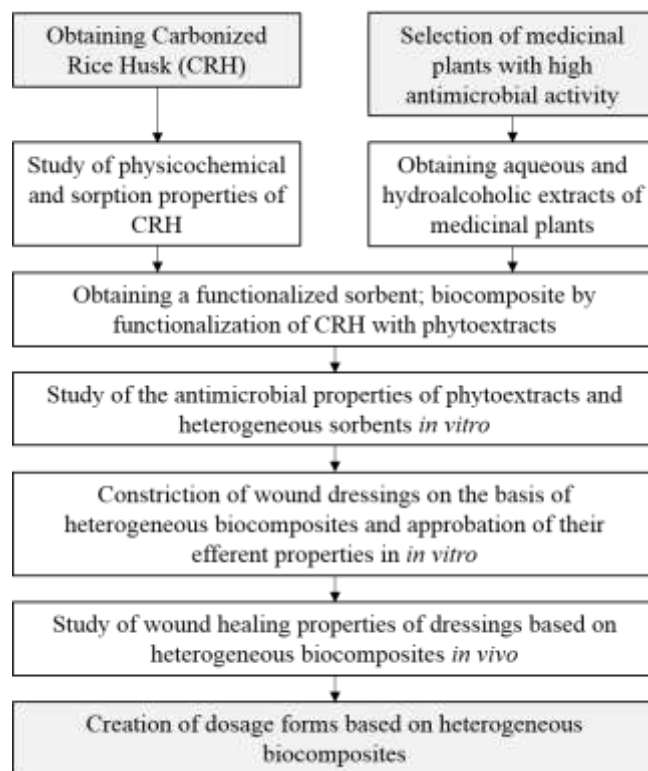


Figure 1 – Scheme for designing the dressings based on heterogeneous biocomposites

Table 1 – Experimental animal groups

Groups of laboratory animals	Method of treatment	Number of animals
Control	Intact	30
1 st experimental	Dressing based on CRH + chamomile extract (CRH + PE 1)	30
2 nd experimental	Dressing based on CRH + sage extract (CRH + PE 2)	30
3 rd experimental	Dressing based on CRH + yarrow extract (CRH + PE 3)	30
4 th experimental	Dressing based on CRH + bidens extract (CRH + PE 4)	30
5 th experimental	Dressing based on CRH + calendula extract (CRH + PE 5)	30

To assess the effect of biocomposite dressings, the dynamics of the morphological pattern during wound healing was studied.

The obtained results showed that the complex preparation is the most pronounced wound-healing effect: CRH + PE-2 and CRH + PE-5. According to the data, by the six days of treatment the use of these biocomposites caused a reduction in the wound area in animals to $0,9 \pm 0,1$ and $1,1 \pm 0,2$ cm, respectively. At the same time, in rats of control the area of the wound surface was still insignificant. Only by eight days of treatment there was a further decrease in the wound area in the animals of the control and experimental groups of CRH+PE 1, CRH+PE 3, and CRH+PE 4. The use of combined sorption dressing (CRH+PE-2 and CRH+PE-5) resulted in accelerated restoration of the wound surface and on the 8th day complete healing was observed, whereas in the control groups the wound were healed for 12-14 days (Table 2).

Thus, it was found that combined dressings based on CRH+PE-2 and CRH+PE-5 is a highly effective sorbent material that stimulates reparative processes on the wound surface and exerts draining, antibacterial, immunostimulating effects on the wound.

In the group of animals, compared to the control group ($4,1 \times 10^5$), the wound surface of which was treated with CRH+PE 2 and CRH+PE 5, the number of CFU detected after 6 days was 0 and $1,2 \times 10^1$ CFU/ml, respectively.

Table 2 – Quantitative content of microflora (CFU) in wound material under the action of different biocomposite

Groups of lab animals	Time, days			
	2	4	6	8
Control	$4,6 \times 10^6$	$6,9 \times 10^5$	$4,1 \times 10^5$	$1,9 \times 10^5$
CRH+PE 1	$4,0 \times 10^6$	$6,5 \times 10^5$	$3,9 \times 10^5$	$1,1 \times 10^5$
CRH+PE 2	$4,5 \times 10^6$	$8,5 \times 10^3$	0	0
CRH+PE 3	$1,2 \times 10^6$	$1,6 \times 10^5$	$0,7 \times 10^5$	$1,5 \times 10^4$
CRH+PE 4	$3,5 \times 10^6$	$7,4 \times 10^5$	$5,5 \times 10^5$	$6,5 \times 10^5$
CRH+PE 5	$3,9 \times 10^6$	$5,5 \times 10^3$	$1,2 \times 10^1$	0

It can be assumed that the constituent components of the biocomposite CRH+PE 2 and CRH+PE 5 have a greater antimicrobial potential compared to CRH+PE 1, CRH+PE 3 and CRH+PE 4 due to broad antimicrobial action against purulent microflora, localization is faster inflammatory process. Thus, the proposed model of staphylococcal infection caused by a strain with virulent properties, reproduces the development of the infectious process with the presence of a primary inflamed area. The dynamics of the antimicrobial effect of the biocomposites CRH+PE 2 and CRH+PE 5 indicates that their use for treating purulent wounds leads to a decrease in the microbial number on the wound surface, i.e. to elimination of the pathogen.

The results obtained by us *in vivo* and *in vivo* suggest that treatment of purulent wounds of rats with therapeutic dressings based on biocomposites containing sage and calendula extracts is effective. These dressings caused the purification of the wound surface from purulent-necrotic masses three days earlier than in the other biocomplexes. This means that a dressing based on a heterogeneous biocomposite, has pronounced adsorption properties in relation to wound exudates, including microbes and the products of their metabolism. As a result, the conditions for microflora vegetation deteriorate, the wound is cleared, and the regeneration processes of the wound surface are activated.

SILICA BASED ANODE FROM LOCAL AGRICULTURAL WASTE FOR LIB

Sadykova A.¹, Mentbayeva A.², Adi A.¹, Kurmanbayeva I.*¹, Bakenov Z.^{1,2}

¹-National Laboratory Astana, Kazakhstan, Astana, 53 Kabanbay batyr ave,

²- School of Engineering, Nazarbayev University, Kazakhstan, Astana, 53 Kabanbay batyr ave.

e-mail: zhabenov@nu.edu.kz

Abstract. The study is focused on the synthesis of the silicon from rice husk and its application as anode material for the lithium-ion battery. Results obtained show that the commercial and synthesized silica have same performance.

Introduction

The fabrication of SiO₂ anode materials by using biomass resources enables effective utilization of agricultural waste in battery industries. Therefore, the aim of this research project is to extract the amorphous silica from Kyzylorda rice husk and use it as an anode material for Lithium-ion batteries. SiO₂ has a very high theoretical capacity: 1965 mAh g⁻¹, exceeding the capacity of commercial graphite anode by multiple times [1-2]. Kazakhstan utilizes and grows a huge amount of rice (about 65% from all cereal types) [4-5]. Thus, the aim of this research is to synthesis the amorphous silica from local Kyzylorda rice husk and to use it as an anode material for LIB.

Experimental part

To remove mechanical contaminants the rice husks were rinsed with water and dried. Then they were treated with HCl (10%) for 2 hours and were burnt in a muffle furnace: firstly, at 500 °C for 2 hours, then at 700 °C for 2 hours [6]. The rice husk ash was dissolved in 2M NaOH (NaOH : RHA = 2 : 1) at 90 °C for 2 hours. Then, hydrochloric acid was added to extract silica gel (formed at pH = 7). The silica gel was washed by water in order to remove impurities and dried in the oven at 110 °C. The anode electrodes were fabricated by mixing the silica with carbon and carboxymethyl cellulose (CMC) at a weight ratio of 40:40:20, respectively, in water. The total scheme of the half-cell battery is SiO₂ / KB / CMC | LiPF₆ (1M) | Li. In order to compare, commercial SiO₂ (Aldrich) was used as anode material in a same way and tested.

Results and Discussion

The morphology of washed RH and after burning is shown in Figure 1 a, b. The surface of RHA is twisted in the tube form compared to the RH. XRD analysis of RHA (Fig. 1, c) demonstrates the peaks of crystallized composites, such as calcium silicate, dicalcium silicide, magnesium silicide, magnesium oxide, phosphorus.

EDS data of SiO₂ shows that the synthesized SiO₂ consists of Si, O and C (C is up to 6%) (Fig. 2).

Figure 3 shows that the electrochemical properties of the assembled battery with SiO₂ from RH are not inferior to commercial silica.

Cyclic voltammetry of an electrochemical system with obtained SiO₂ in the voltage range 0.01 and 3 V at a scan rate of 0.1 mV / sec is shown in Figure 4. Wide cathode peaks in the region of 0.8 V and 1.5 V appear only in the 1st cycle, which means the decomposition of the electrolyte and the formation of a solid electrolyte protective film occurred. Lithium ions and SiO₂ (formation of an

inert phase of Li_2O or Li_4SiO_4) makes an irreversible reaction [8-10]. This results in a significant loss of capacity during the first cycle. The peaks of the CV are the same as two plates on the galvanostatic discharge/charge curve of the 1st cycle (Fig. 3 a, b).

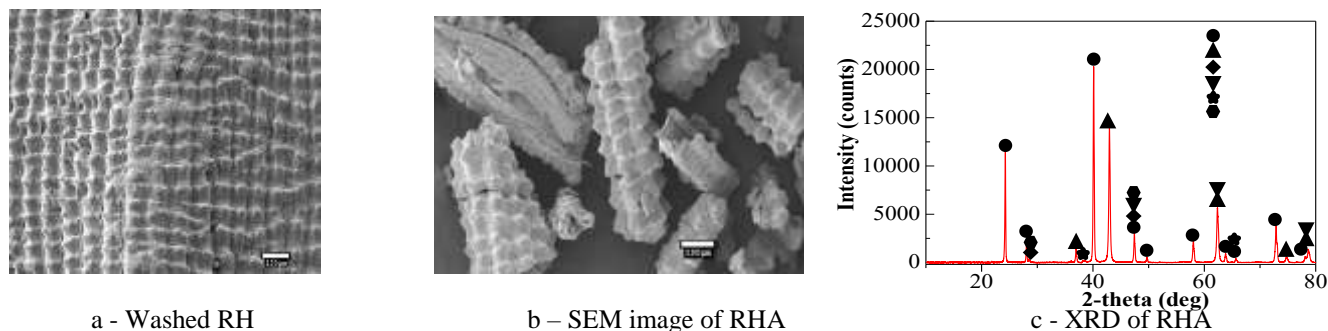


Figure 1 – Rice husk ash analysis

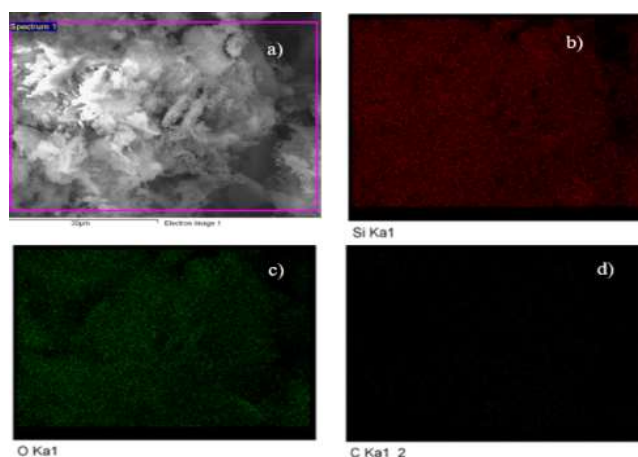


Figure 2 – SEM-EDS of SiO_2 from RHA

Conclusion

To conclude, the nano-sized (30-70 nm) silica was synthesized from the rice husk brought from the Kyzylorda region and used as the anode material for LIB. The silica extraction and its morphological study are done. Amorphous nature of silica is observed. Electrochemical properties of SiO_2 from RH with commercial silica have the same properties. The discharge capacity constituted 1049 mAh/g in the 1st cycle, in the 2nd it showed 438 mAh/g at 0.01 and 3.0 V.

Reference

- [1] Zhao Y., Lui Z., Zung Y., Mentbayeva A., Wang X., Maximov M., Lui B., Bakenov Z., Yin F. Facile synthesis of $\text{SiO}_2@\text{C}$ nanoparticles anchored on MWNT as high-performance anode material for Li-ion batteries // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – V 12. – P. 459
- [2] Su X., Wu Q., Li J., Xiao X., Lott A., Lu W. Silicon-based nanomaterials for Lithium-ion batteries: a review // *Advance Energy Materials*. – 2014. – V 4. – P. 1300882
- [3] Shen Y. Rice Husk Silica-Derived Nanomaterials for Battery Applications: A Literature Review // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2017. – 65. – P. 995-1004

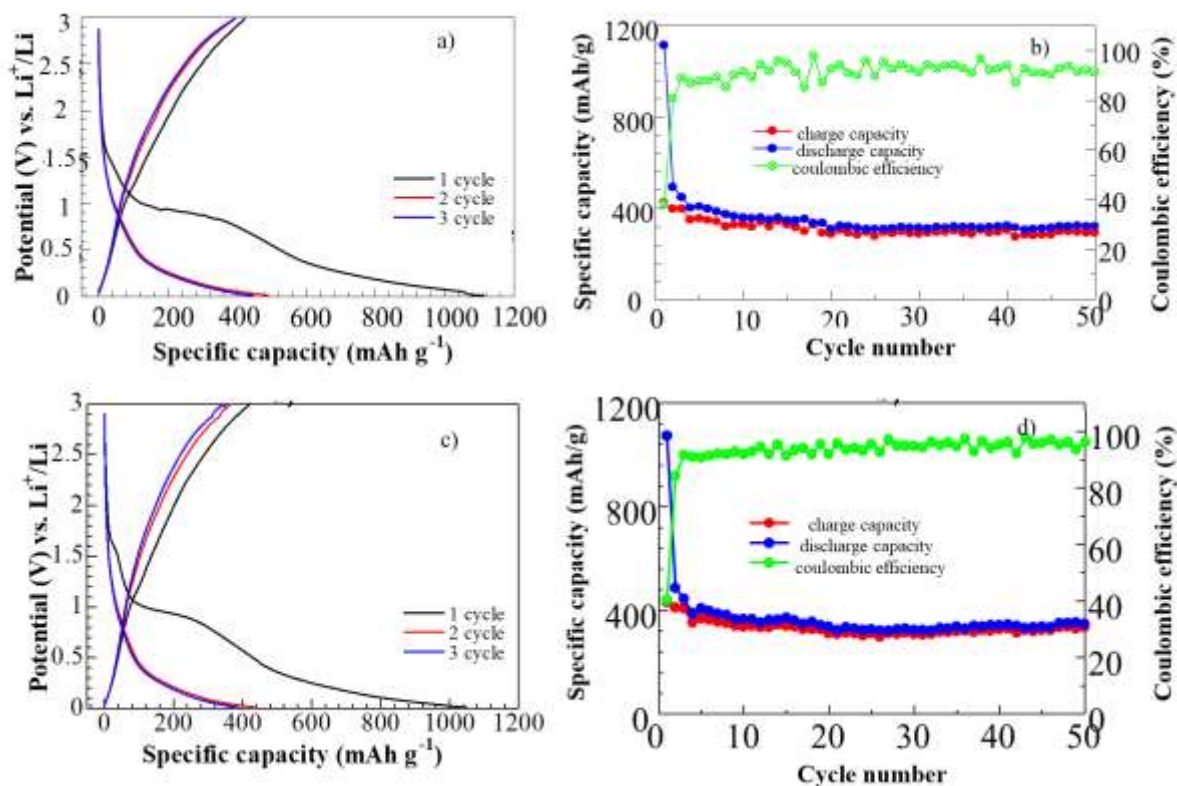


Figure – Comparison of electrochemical parameters of SiO₂

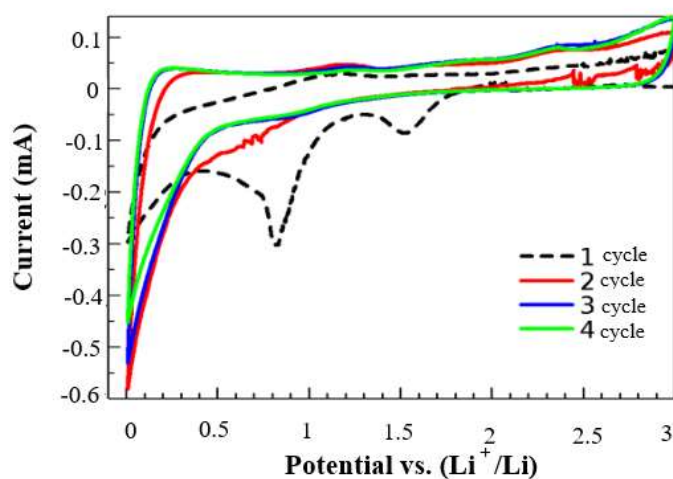


Figure 4 – CV plots of a battery with obtained SiO₂ from RH

[4] <http://kzinform.com/ru/news/20130124/21396.html>

[5] <http://kazakh-zerno.kz/novosti/agnarye-novosti-kazakhstana/229373-v-kazakhstane-na-81-uvelichilos-proizvodstvo-risa>

[6] Riveros H., Garza C. Rice husks as a source of high purity silica // Journal of Crystal Grows. – 1986. – 75. – P. 126-131

[7] Bakara R. A., Yahyaa R., Gan S. N. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk // Procedia Chemistry. – 2016. – 19. – P. 189 – 195

[8] Sun Q., Zhang B., Fu Z-W. Lithium electrochemistry of SiO₂ thin film electrode for lithium-ion batteries // *Applied Surface Science*. – 2008. – 254. – P. 3774–3779

[9] Guo B., Shu J., Wang Z., Yang H., Shi L., Liu Y., Chen L. Electrochemical reduction of nano-SiO₂ in hard carbon as anode material for lithium ion batteries // *Electrochemistry Communications*. – 2008. – 10. - P. 1876–1878

[10] Yu Y., Zhang J., Xue L., Huang T., Yu A. Carbon-coated SiO₂ nanoparticles as anode material for lithium ion batteries // *Journal of Power Sources*. – 2011. – 196. – P. 10240– 10243

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК a-C<Pd_x> И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ВЕЛИЧИНУ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МОЩНОСТИ ПЛАЗМЕННОГО РАЗРЯДА

А.П. Рягузов, Р.Р. Немкаева, Н.Р. Гусейнов

ННЛОТ КазНУ им. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан

ryaguzov_a@mail.ru

В работе рассматривается вопрос легирования аморфных алмазоподобных углеродных (DLC) пленок палладием и влияния мощности ионно-плазменного разряда на структуру и оптические свойства синтезированных a-C<Pd> пленок.

Углерод является перспективным материалом для создания определенных приборов для нанoeлектроники. На данный момент выявлены новые формы существования углерода, в кристаллической фазе, обладающие различными физическими свойствами. В то же время немаловажный интерес вызывают аморфные DLC (diamond-like carbon) пленки. Соотношение sp^2/sp^3 гибридизации связей в структуре углеродных пленок существенно влияет на их электронные свойства. Кроме этого, на электронные свойства DLC пленок могут оказывать влияние вещества, не образующие с углеродом химических связей и входящие в структуру углеродной матрицы в виде изолированных наночастиц. Как известно, свойства наночастиц существенно отличаются от свойств вещества в макро-состоянии. К веществам, не образующим с углеродом химической связи, относится палладий. Палладий единственный металл, у которого все электронные уровни заполнены. Это является одной из причин его инертности к образованию химических связей, но, в то же время, существуют процессы, где без присутствия атомов палладия химические реакции невозможны, т.е. он выступает в роли катализатора.

Методом магнетронного ионно-плазменного распыления комбинированной мишени (C- 99,999 ат.% и Pd- 99,99 ат.%) в атмосфере аргона (Ar- 99,999 ат.%) были синтезированы аморфные углеродные пленки с наночастицами палладия (a-C<Pd>). Концентрация палладия в a-C пленках определялась методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) на устройстве EDAX (AMETEC Materials Analysis Division, USA) и принимала значение $0,03 \pm 0,01$ ат.% и $0,20 \pm 0,03$ ат.%. DLC пленки синтезировались при давлении аргона 0,7 Па в интервале мощности DC плазменного разряда от 14 до 21 Вт. Исследование локальной структуры пленок проводили на рамановском спектрометре NTegra Spectra (NT-MDT, Россия) с использованием лазерного излучения на длине волны 473 нм. Изучение оптических спектров проводили на спектрофотометре Lambda 35 (PerkinElmer, USA).

На рисунке 1 представлены рамановские спектры DLC a-C<Pd_x> характеризующиеся основным пиком на частоте 1550 см^{-1} с характерным плечом в низкочастотной области. Кроме этого, в области частоты 3000 см^{-1} проявляется второй порядок рамановского спектра. Пик на частоте 1550 см^{-1} соответствует поступательным колебаниям растяжения sp^2 - sp^2 узлов, и обозначают его буквой G (graphite). Плечо в низкочастотной области характеризует появление дыхательной моды шестигранной молекулы C₆ и указывает на степень разупорядоченности структуры или образование кластеров из молекул C₆ в аморфной углеродной матрице. Как видно из рисунка 1, спектры чистых a-C пленок (рис.1a) и

легированных наночастицами палладия (рис.1б) отличаются по интенсивности и положению второго порядка. Максимум второго порядка на рисунке 1(б) смещен в высокочастотную область на 100 cm^{-1} . Изменение положения второго порядка указывает на изменение длин и углов связей между С-С атомами.

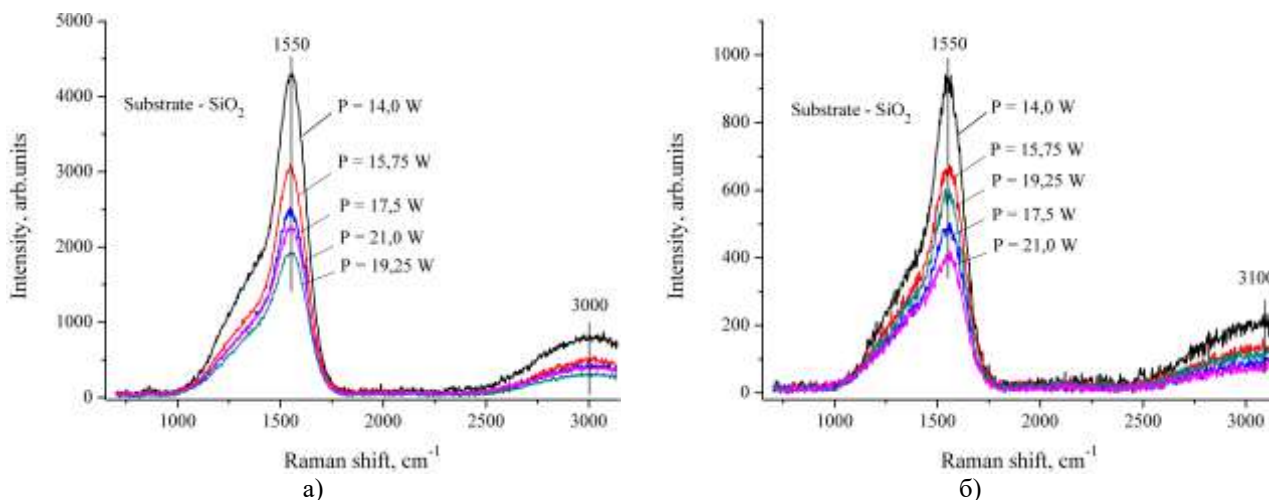


Рисунок 1 Рамановская спектроскопия а-С (а) и а-С<Pd> (б) пленок синтезированных при разной мощности плазменного разряда

Такое изменение между С-С атомами приводит к уменьшению интенсивности G пика в пленках с наночастицами палладия. Палладий непосредственно не образует химической связи с атомами углерода, но изменение поверхностного потенциала наночастицы приводит к его влиянию на энергетическое состояние молекул sp^3 и sp^2 узлов. Однако, нужно отметить, что положение G пика не меняется, что говорит о сохранении основной структурной единицы углеродной матрицы в легированных а-С<Pd> пленках. Согласно авторам [1] положение G на частоте 1550 cm^{-1} характеризует DLC структуру. Для более детального рассмотрения влияния наночастиц палладия на структуру углеродной матрицы проведем разложение основного G пика на составляющие гауссовского распределения. Разложение на гауссовы составляющие проводилось по принципу минимального количества пиков описывающих экспериментальную кривую с максимальной достоверностью $>0,999$.

На рисунке 2 приведены спектры с разложением по Гауссу для трех мощностей плазменного разряда 14 Вт, 17,5 Вт и 21 Вт. Подобное разложение наблюдается и для других мощностей. Все основные пики как в беспримесных а-С пленках, так и в легированных палладием раскладываются на три дополнительных гауссовых пика. Третий пик, согласно его положению, соответствует G пику, второй - D пику, а третий широкий пик на частоте 1260 cm^{-1} , согласно распределению фонной плотности состояний для алмаза, можно приписать колебательной моде с sp^3 гибридизацией связей [2].

Как видно из рисунка 2, увеличение мощности приводит к увеличению 2 гауссового пика или D пика, как в а-С пленках, так и в а-С<Pd> пленках. При этом в а-С<Pd> пленках 2 пик существенно больше первого уже при $P=17,5$ Вт и при $P=21$ Вт его интенсивность практически равна интенсивности 3 пика (G пика). Таким образом, наночастица палладия влияет на формирование sp^2 узлов и шестигранной молекулы C_6 .

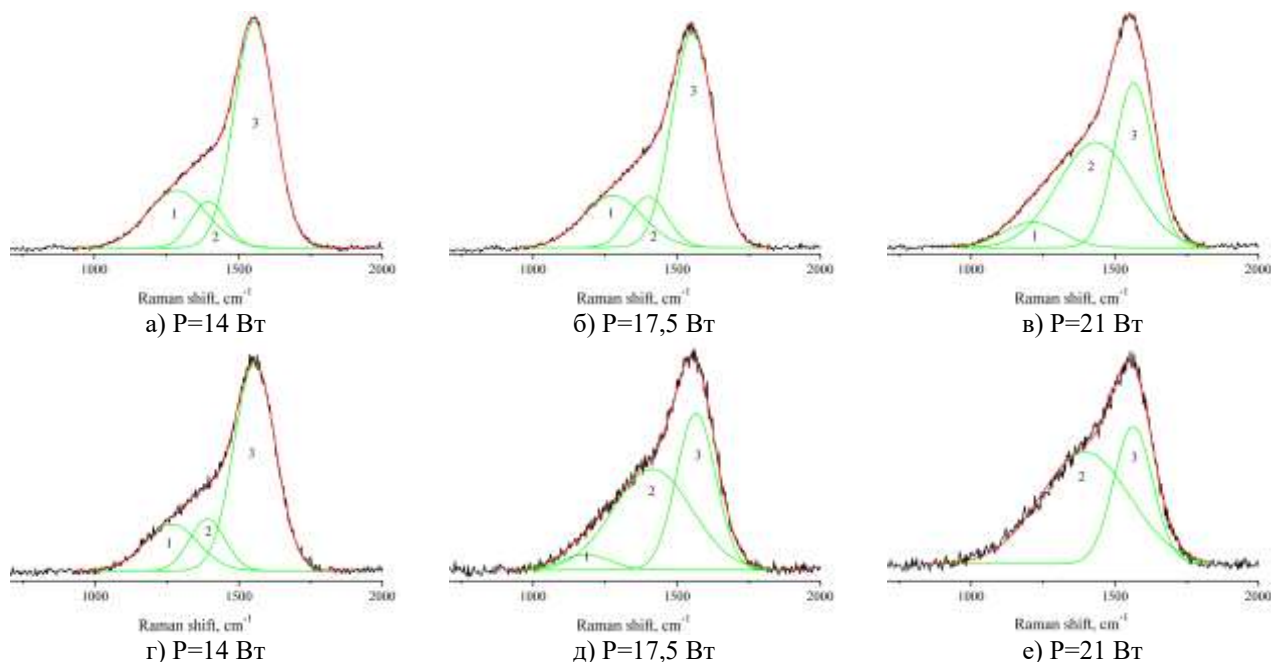


Рисунок 2 Разложение основного пика рамановского рассеяния а-С пленок (а, б, в) и а-С<Pd> (г, д, е) синтезированных при трех мощностях разряда 14 Вт(а, г), 17,5 Вт(б, д) и 21 Вт(в, е)

Исследования оптических свойств показаны на рисунке 3. Расчет оптической ширины запрещенной зоны (E_g) проводился по методике Тауца для коэффициентов поглощения $\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ и при $\alpha d \sim 1$, где d – толщина пленки. Толщина пленок составляет от 40 нм до 70 нм в зависимости от условий синтеза.

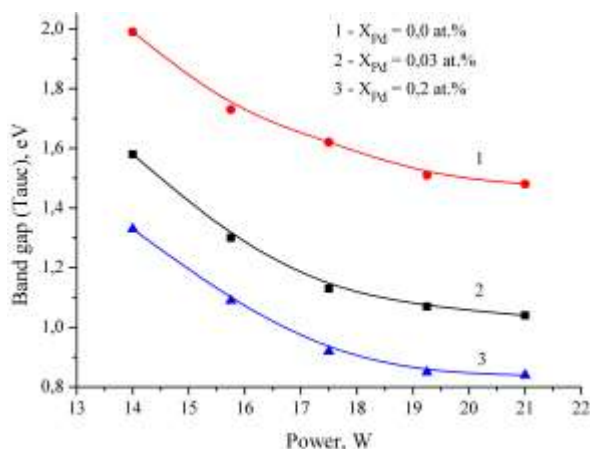


Рисунок 3 Зависимость ширины запрещенной зоны от мощности разряда и концентрации Pd

Из рисунка 3 видно, что ширина запрещенной зоны уменьшается с увеличением мощности плазменного разряда, как в чистой пленке (1), так и в пленках с примесью палладия (2, 3). Увеличение концентрации палладия приводит к дополнительному

уменьшению оптической ширины запрещенной зоны. Полученные результаты по оптике коррелируют с изменениями спектров рамановского рассеяния и с данными по разложению основного пика на составляющие. Ранее авторами [1] определено, что пленки с $E_g > 1$ эВ относятся к алмазоподобным пленкам с процентным соотношением sp^3 гибридинизированных связей более 30%. Таким образом, можем заключить, что наблюдается существенное изменение электронных свойств алмазоподобных углеродных пленок с введением в углеродную матрицу наночастиц палладия с концентрациями менее 0,3 ат.%. Это позволяет наиболее эффективно управлять электронными процессами в DLC пленках и создавать на их основе новые приборы нанoeлектроники.

1. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. Mater. Sci. Eng., R 37, p.129 (2002)
2. Ferrari A.C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. Philos. Trans. R. Soc., A 362, p.2477 (2004)

ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ВОДОНЕФТЯННЫХ ЭМУЛЬСИЙ ПРИ ДОБЫЧЕ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ

Салахов Р.Х.¹, Хамидуллин Р.Ф.², Бодыков Д.У.¹, Сейтжанова М.А.¹

¹РГП «Институт проблем горения», ул. Богенбай батыра 172, Алматы, Казахстан

²Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет, ул. Карла Маркса 68, г. Казань, Россия

Аннотация

В данной работе проведена оценка агрегативной устойчивости (A_g , %) путем центрифугирования водонефтяной эмульсии при заданных различных условиях проведения экспериментальных исследований с последующим определением количества выделившейся воды из нефти в процессе расслоения системы на две сосуществующие фазы.

Введение

В Институте Проблем Горения (Казахстан) совместно с Казанским Научно-Исследовательским Технологическим Университетом (Россия) проводятся работы в рамках исследования процессов обезвоживания, обессоливания, транспортирования и первичной переработки нефти. В качестве испытуемых образцов была использована промысловая высоковязкая нефть месторождения Жангурши республики Казахстан. Это месторождение отнесено к наиболее крупным в Западном Казахстане с ориентировочным запасом нефтебитуминозных пород 90-95 млн. тонн [1].

Установлено, что объект исследования – высоковязкая и тяжелая нефть, способна формировать в системе сбора устойчивую промысловую эмульсионную систему. Усредненный размер глобул воды в нефти равен 9.8 мкм и агрегативной устойчивостью 89,3 %. Экспериментальное моделирование универсальной эмульсионной нефтяной дисперсной системы, пригодной для дальнейшего исследования процесса деэмульсации водонефтяной эмульсии, позволило установить режимные условия диспергирования и приготовления стабильной по составу и дисперсности, а также устойчивой во времени водонефтяной эмульсии.

Основная часть

На начальном этапе запланированных исследований произведено микрофотографирование естественной эмульсии высоковязкой и тяжелой нефти с целью визуального представления о структуре нефтяной дисперсной системы, принадлежности к типу эмульсии (вода в нефти или нефть в воде), о степени дисперсности и размерах глобул воды в нефти. По фотографиям рассчитали, что для эмульсионных высоковязких нефтяных дисперсных систем с повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ и механических примесей характерен эффект флокуляции, то есть слипания глобул воды от 3 до 17 мкм. При этом отсутствует процесса их коалесценции, что способствует формированию множественных полидисперсных водонефтяных эмульсий.

Наиболее важным показателем любой промысловой или искусственно приготовленной модельной эмульсии является устойчивость ее к разрушению, т.е. разделению на дисперсную фазу и дисперсионную среду в процессах обезвоживания и обессоливания при

подготовке нефти, особенно высоковязкого и тяжелого нефтяного сырья. В промышленной практике и лабораторных исследованиях при определении стабильности эмульсии к разрушению, как правило, по результатам центрифугирования нефтяной дисперсной системы проводят эмпирическую оценку ее агрегативной и расчет кинетической устойчивостей.

Определение агрегативной устойчивости промышленной эмульсии проводилось при трех режимах центрифугирования в зависимости от скорости вращения ротора центрифуги – 2000, 2500 и 3000 об/мин и времени – 5 мин. Было выявлено, что под действием центробежной силы при относительно малом числе оборотов центрифуги 2000 об/мин эмульсия практически не разделялась на две сосуществующие фазы – нефть и пластовую воду. Следовательно, оценить устойчивость эмульсионной системы при таком режиме центрифугирования не представляется возможным. С увеличением числа оборотов центрифуги до 3000 об/мин эмульсия полностью разрушалась до такой степени, что в отделившейся нефтяной фазе остаточное содержание воды, определенное методом Дина-Старка, составляло "следы". Данный факт свидетельствовал о невозможности проведения корректной оценки устойчивости эмульсии, т.к. данный показатель практически равен нулю. Наиболее приемлемым режимом явились следующие условия центрифугирования: число оборотов – 2500 об/мин; температура комнатная ($\approx 20^\circ\text{C}$); время центрифугирования – 5 мин. При таких оптимальных условиях и исходной обводненности нефти 27.7 % об. промышленная эмульсия после частично отделившейся пластовой воды в течение суток характеризовалась численными значениями агрегативной устойчивости $A_y=88,3\%$ и кинетической устойчивости $K_y=14,21 \cdot 10^6 \text{ (м/с)}^{-1}$.

Экспериментальное моделирование универсальной эмульсионной нефтяной дисперсной системы, пригодной для дальнейшего исследования процесса деэмульсации водонефтяной эмульсии, проводилось при различных условиях диспергирования частично обезвоженной нефти с обводненностью 2,7 % об. В качестве дисперсной фазы использовалась промышленная пластовая вода, отобранная в отстойнике УПСВ (установка предварительного сброса воды) предварительного обезвоживания нефти на линии дренажа. Условия формирования модельных эмульсий: температура – 20°C ; обводненность эмульсии – 20, 25, 30, 35, 40 % об.; время диспергирования – 1, 3, 5 мин; число оборотов мешалки диспергатора – 1000, 1500 об/мин. Условия проведения центрифугирования при определении агрегативной устойчивости: время центрифугирования – 5 мин; число оборотов центрифуги – 2500 об/мин; температура – комнатная ($\approx 20^\circ\text{C}$). Для расчета кинетической устойчивости, т.е. определения времени (с) оседания глобул воды на 1 м, оценивался усредненный радиус эмульгированных глобул пластовой воды в нефти методом микроскопии. На основании 30-ти экспериментальных результатов была составлена таблица «устойчивости модельных водонефтяных эмульсий» и таблица «параллельных опытов сравнения устойчивости модельной водонефтяной эмульсии».

При этом агрегативная и кинетическая устойчивости промышленной и модельной эмульсий оказались идентичны. Следовательно, выявленные и принятые экспериментальные условия моделирования позволят в дальнейшем получать универсальную водонефтяную эмульсию, свойства и состав которой будут постоянными, и использовать ее в последующих экспериментальных исследованиях процессов обезвоживания и обессоливания высоковязкой и тяжелой

Выводы:

1. Результаты экспериментов показали, что объект исследования – высоковязкая и тяжелая нефть, способна формировать в системе сбора устойчивую промышленную эмульсионную систему. Усредненный размер глобул воды в нефти равен 9.8 мкм и агрегативной устойчивостью $A_y=89,3\%$.

2. Экспериментальное моделирование универсальной эмульсионной нефтяной дисперсной системы, пригодной для дальнейшего исследования процесса деэмульсации водонефтяной эмульсии, позволило установить режимные условия диспергирования и приготовления стабильной по составу и дисперсности, а также устойчивой во времени водонефтяной эмульсии.

3. Данные результаты исследования будут использованы для изучения технологического процесса обезвоживания и обессоливания при первичной переработке нефти.

Литература

1. Надиров Н.К. Высоковязкие нефти и природные битумы. Алматы, «Гылым» 2001 г., с. 194-195.

ПАРАМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ ПРИ ЕЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ

Рябкин Ю.А., Байтимбетова Б.А., Лебедев И.А., Серикканов А.С., Дмитриева Е. А.
Физико-технический институт, Алматы, 050032

Активированные углеродные материалы из рисовой шелухи могут найти применения в химических источниках электрического тока и других областях, где требуются высокопористые углеродные материалы. Решать обозначенные проблемы позволяет комплексный подход к переработке рисовой шелухи с одновременным производством востребованных материалов – сорбентов на основе активированного углеродного материала и диоксида кремния. Выбор методов переработки рисовой шелухи базируется на исследовании состава органической и неорганической части сырья, который для различных регионов выращивания риса (Китай, Индия, Вьетнам, Казахстан, Российская Федерация) варьирует в широких пределах [1].

Исследованию парамагнитных свойств термообработанных материалов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) посвящено значительное количество работ [2-6]. Большой интерес в этом плане представляет изучение отходов переработки риса, а именно рисовой шелухи, и особенно в зависимости от температуры проведения процесса термической обработки.

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изучены наличие и природа примесных парамагнитных центров в образцах диоксида кремния, выделенных разными способами из шелухи риса в сравнении с образцами кремнезёма, полученными из других кремнефильных растений (шелухи овса, стеблей хвоща, хвойных), диатомовых водорослей и коммерческими образцами, которые производятся в промышленности из минерального сырья [7-9]. Автором исследовано [1] наличие и природа парамагнитных примесей железа (III) и (или) марганца(II) в образцах аморфного кремнезёма зависят от ряда факторов: сырья, из которого получен образец, способа извлечения кремнезёма и его термической обработки.

Спектры ЭПР снимали на модернизированном спектрометре ЭПР ИРЭС-1001-2М гомодинного типа, работающем в 3-ем диапазоне волн при комнатной температуре при оптимальных условиях регистрации спектров (используемая величина микроволновой мощности исключала эффекты насыщения линии ЭПР, а амплитуда модуляции магнитного поля-уширение линии ЭПР).

При изучении структурных изменений рисовой шелухи в ходе термической обработки с помощью метода ЭПР-спектроскопии было установлено, что она уже при комнатной температуре обнаруживает сигнал ЭПР ($N=4,4 \cdot 10^{16}$ спин/г, рисунок 1), который может быть обусловлен обменным взаимодействием за счет гетероатомов в целлюлозе, наличием кратных связей и долгоживущих свободных радикалов хинонного или фени-типа в лигнине, образованием свободных радикалов при механическом воздействии (измельчении).

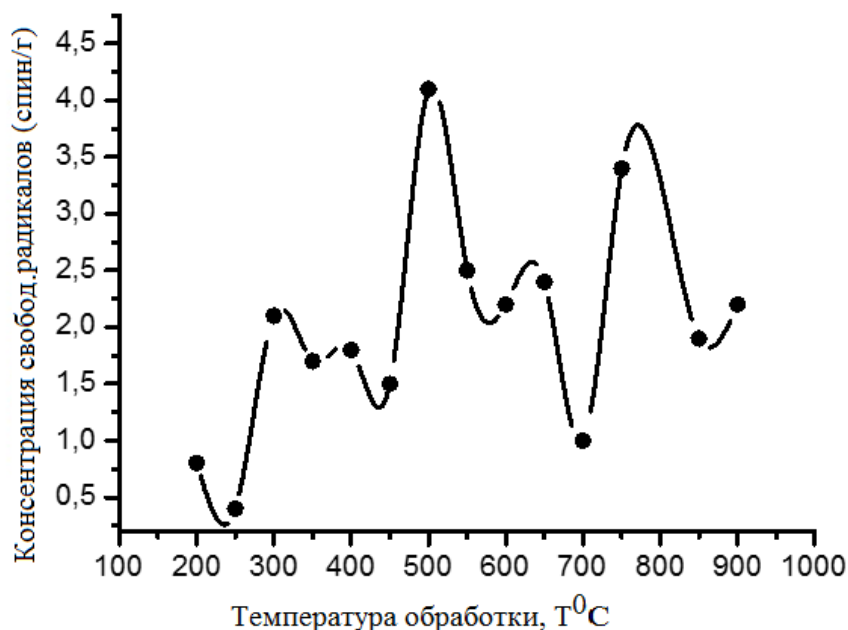


Рисунок 1 – Изменение концентрации парамагнитных центров в продуктах термообработки рисовой шелухи в зависимости от температуры

Таблица 1 – Параметры спектров ЭПР рисовой шелухи и продуктов ее термообработки

№	Образец	Ширина линии ЭПР, (ΔH), Э	g-фактор	Концентрация св. радикалов (спин/г)
1	РШ	8,4	2,0041	$7,8 \cdot 10^{15}$
2	ТРШ, 200 ⁰ C	7,4	2,0039	$8 \cdot 10^{18}$
3	ТРШ, 250 ⁰ C	4,9	2,0030	$4,4 \cdot 10^{18}$
4	ТРШ, 300 ⁰ C	4,8	2,0030	$2,1 \cdot 10^{19}$
5	ТРШ, 350 ⁰ C	4,8	2,0029	$1,7 \cdot 10^{19}$
6	ТРШ, 400 ⁰ C	5,7	2,0027	$1,8 \cdot 10^{19}$
7	ТРШ, 450 ⁰ C	5,6	2,0027	$1,5 \cdot 10^{19}$
8	ТРШ, 500 ⁰ C	4,6	2,0027	$4,1 \cdot 10^{19}$
9	ТРШ, 550 ⁰ C	4,4	2,0027	$2,5 \cdot 10^{19}$
10	ТРШ, 600 ⁰ C	3,8	2,0027	$2,2 \cdot 10^{19}$
11	ТРШ, 650 ⁰ C	3,3	2,0027	$2,4 \cdot 10^{19}$
12	ТРШ, 700 ⁰ C	2,9	2,0025	$1 \cdot 10^{19}$
13	ТРШ, 750 ⁰ C	2,4	2,0025	$3,4 \cdot 10^{19}$
14	ТРШ, 850 ⁰ C	2,5	2,0027	$1,9 \cdot 10^{19}$
15	ТРШ, 900 ⁰ C	2,7	2,0025	$2,2 \cdot 10^{19}$
16	ТРШ, 700-900 ⁰ C	4,5	2,0024	$1,7 \cdot 10^{19}$

С ростом температуры термической обработки, как следует из данных таблицы 1, формируется общая тенденция уменьшения ширины линий ЭПР, однако на фоне общего сужения происходит некоторое ее расширение. Поскольку расширение линии может быть обусловлено спин-спиновым взаимодействием между радикалами, то, очевидно, стадия расширения линии соответствует периоду активного разрушения основных структурных связей природных полимеров по свободнорадикальному механизму [11]. В изучаемом

интервале температур обработки рисовой шелухи также происходит постепенное снижение значения g-фактора, которое приближается к значению g-фактора свободного электрона ($g=2,0023$) в графитовых структурах (таблица 1).

Проведённое изучение графитоподобной структуры углеродных образований, полученных различными методами и с использованием различного исходного сырья, представляет значительный интерес. Это обусловлено, в том числе, и тем, что структурные преобразования рисовой шелухи по мере термической обработки, но независимо от температуры ее обработки в изучаемом интервале протекают через стадию образования свободных радикалов. При их рекомбинации создаются гексагональные сетки углерода, испытывающего циклическую полимеризацию. Конечно, весь этот процесс в значительной степени определяется температурой эксперимента.

Литература

1. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов риса и гречихи // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). -2004. -Т. 48. № 3. -С. 116 – 124.
2. Левин Э.Д. и др. Исследование механизма образования полукокса методом ЭПР/Э.Д.Левин, Н.Д.Барабаш, А.А.Сидоров //Химия древесины. -1997.-№7.-С.73-77
3. Исследование радиационной и термической деструкции древесных полисахаридов методами ЭПР и ИК- спектроскопии /Ю.И.Холькин, Л.П.Степовая, М.Д.Мочалина и др. //Химия древесины. -1971.-№8.-С.107-117.
4. Г.Э.Домбург, В.Н. Сергеева, З.Я.Тропс. Исследование процесса термораспада лигнина и его модельных соединений методом ЭПР.1Динамика изменения ЭПР в ходе термораспада щелочного лигнина осины в зависимости от скорости нагревания //Химия древесины. -1997. -№7.-С.55-58
5. Мансуров З.А., Рябикин Ю.А., Зашквара О.В., Мансурова Р.М., Жылыбаева Н.К. Исследование процесса синтеза сорбентов на основе рисовой шелухи, тростника, абрикосовых и виноградных косточек //Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 21-26 сент, -2003. г.Казань, -С.263
6. Мансуров З.А., Рябикин Ю.А., Зашквара О.В., Мансурова Р.М., Шабанова Т.А., Васильев Д.Г. Исследования процесса карбонизации рисовой шелухи методом ЭПР и электронной спектроскопии //Материалы III Международного симпозиума “Химия и физика углеродных материалов/наноинженерия”. 14-16сен. -2004.-С.203-205
7. Mansurova R.M., Ryabikin Yu.A., Mansurov Z.A., Zhylybaeva N.K., Tazhkenova G.K., Zashkvara O.V. Carbonized sorbents based on walnut shells grape kernels and apricot stones. An international Conference on Carbon, July 6-10.-2003.-CD
8. Zemnukhova L.A., Babushkina T.A., Klimova T.P., Ziatdinov A.M., Kholomeydik A.N. Structural peculiarities of amorphous silica from plants // Applied magnetic resonance. -2012. -V. 42. -№ 4. -P. 577 – 584
9. Земнухова Л.А., Бабушкина Т.А., Зиятдинов А.М., Холомейдик А.Н. Примесные парамагнитные центры Fe(III) и Mn(II) в образцах аморфного кремнезёма разного происхождения // Журнал прикладной химии. -2012. -Т. 85.- № 7. -С. 1042 – 1047

ЗАВИСИМОСТЬ СИГНАЛА ЭПР УГЛЕРОДНОЙ ПЛЕНКИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ НА НЕКОТОРЫХ ПОДЛОЖКАХ

Рябикин Ю.А., Байтимбетова Б.А., Серикканов А.С., Лебедев И.А., Дмитриева Е.А.

Физико-технический институт, Алматы, 050032

Метод ЭПР является мощным инструментом исследования углеродных наноматериалов. Ценность этого метода состоит в том, что он позволяет обнаруживать неспаренные электроны даже при очень низкой их концентрации в образцах, не разрушая и не видоизменяя их, и при этом характеризовать их энергетические состояния или локализацию. Электронный парамагнитный резонанс широко используется для исследования углеродных наноструктур [1–8].

В данной работе проведено изучение температурной зависимости сигнала ЭПР тонких углеродных пленок, нанесенных на подложки из кварца, слюды и кремния.

Пленки получали на установке AX5200S–ECR фирмы Seku Technotron Corp., оснащенной микроволновым излучателем для возбуждения плазмы. При плазменном разложении смеси CH_4 и H_2 и осаждении углерода на различных подложках (кварц, слюда и кремний) и на них образуются углеродные пленки темноватого цвета. В нашем случае время осаждения углерода на подложку с образованием пленки было 2 часа при возбуждении плазмы в смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ при давлении $3,8 \cdot 10^{-2}$ торр. Подводимая микроволновая мощность в камеру составляла 540 Вт, а отраженная – 84Вт, натекание в камеру CH_4 и H_2 было одинаковым и равным $20 \text{ см}^3/\text{мин}$.

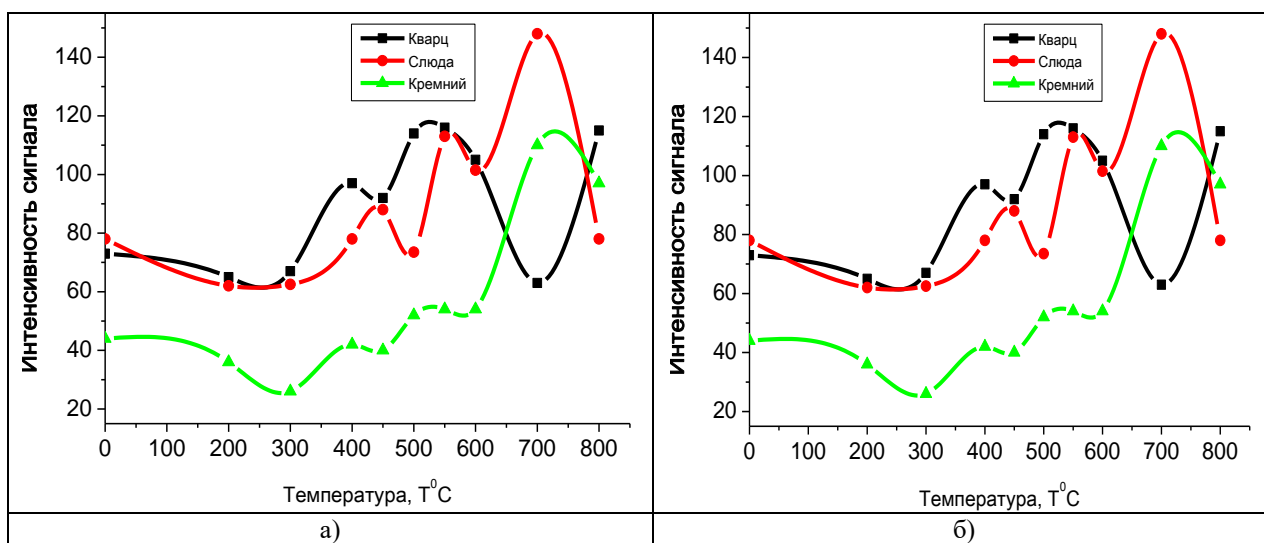
ЭПР измерения проводились при комнатной температуре в атмосфере воздуха на спектрометре ЭПР японской фирмы JOEL, работающем в 3-х см диапазоне длин волн. Максимальная чувствительность спектрометра составляла $5 \cdot 10^9$ спин/образец при 100 кГц модуляции магнитного поля.

В качестве реперного образца использовались ионы Mn^{2+} в MgO . Сигналы от образцов с g-фактором ~ 2 записываются между 3-й и 4-й компонентами шестилинейчатого спектра от Mn^{2+} . Образец размером 3x5 мм помещался в ампулу из специального стекла, не дающего сигнала ЭПР. При выполнении резонансных условий путем изменения магнитного поля в определенных пределах появлялся сигнал ЭПР, который детектировался и подавался для распечатки спектра на принтер.

На рисунке 1 представлены температурные зависимости интенсивностей сигнала ЭПР углеродной пленки на подложках кварца, слюды и кремния.

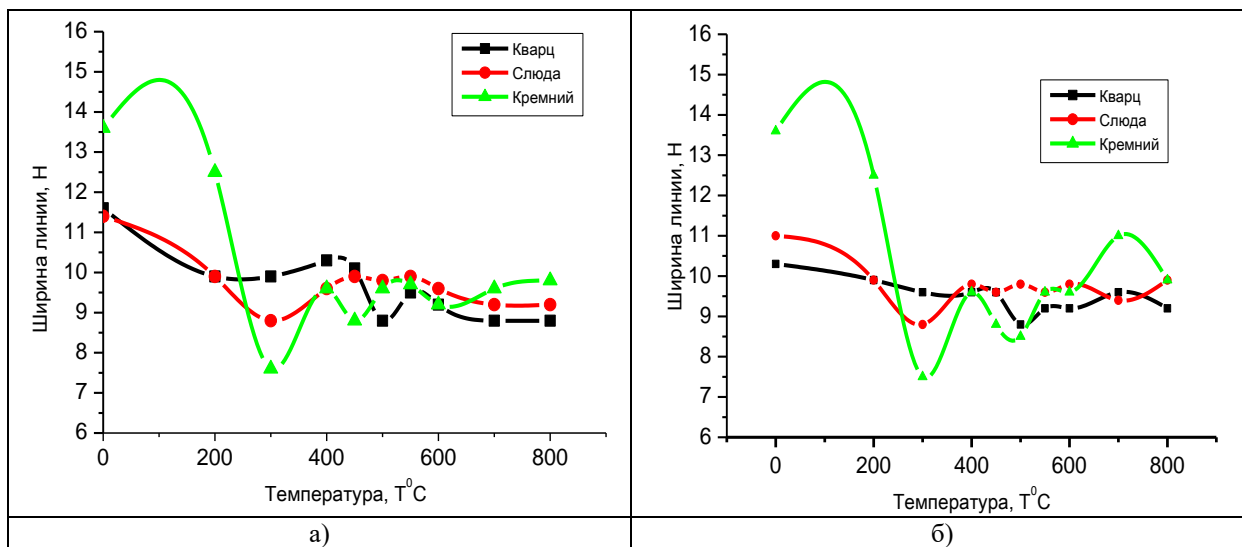
Из рисунка видно, что при изменении температуры до 200°C амплитуда сигнала ЭПР заметно уменьшается, а дальше с повышением температуры растет для всех образцов. С повышением температуры имеется тенденция роста сигнала ЭПР. Следует отметить, что сигнал растет неравномерно, а с образованием промежуточных небольших максимумов.

На рисунке 2 представлены температурные зависимости ширины линии ЭПР углеродной пленки на подложках кварца, слюды и кремния.



а) при перпендикулярном расположении плоскости образца относительно магнитного поля ориентации образца,
 б) при параллельном расположении плоскости образца относительно магнитного поля

Рисунок 1 – Зависимость интенсивности сигнала ЭПР от температуры углеродных пленок на различных подложках



а) при перпендикулярном расположении плоскости образца относительно магнитного поля ориентации образца,
 б) при параллельном расположении плоскости образца относительно магнитного поля

Рисунок 2 – Зависимость ширины линии ЭПР от температуры углеродных пленок на различных подложках

Ширина линии ЭПР определялась расстоянием между экстремальными точками первой производной линии поглощения. g -фактор линии находили по формуле $g = \hbar\omega / \mu_B \beta$ где \hbar – постоянная Планка, β – магнетон Бора, $\omega/2\pi$ – микроволновая частота, B_0 – магнитная

индукция, соответствующая резонансу. Обычно углеродные пленки имеют довольно сложный структурный состав. В основном в него входят графеноподобные образования, нанотрубки различных параметров, графиты разнообразной организации и их окислы.

Работа выполнена в рамках программно-целевого финансирования по реализации научной, научно-технической программы №BR05236404 по теме: “Развитие научных основ создания новых наноматериалов и способов их анализа для получения пленок с заданными полезными свойствами”

Литература

1. Garaj S., Thien-Nga L., Gaal R., Forry L., Takahashi K., Kokai F., Yudasaka M., Iijima S. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 24. P. 17115.
2. Ali F., Agarwal N., Nayak P.K., Das R., Periasamy N. // Current Science. 2009. V. 97. № 5. P. 683.
3. Ciri L., Sienkiewicz A., Năfrădi B., Mioni M., Magrez A., Forry L. // Phys. Status Solidi B. 2009. V. 246. P. 2558.
4. Рябикин Ю.А., Байтимбетова Б.А., Ракыметов, Б.А. Выяснение возможности использования метода ЭПР для изучения пористого никелевого анода на основе определения парамагнитных характеристик углеродных пленок. "Известия" НАН РК, серия физико-математическая, № 1, 2017, стр. 91.-96
5. Baitimbetova B.A., Vermenichev V. M., Ryabikin Yu. A., Mansurov Z. A., Abdikasova A. A. Study of graphene formed in the atmosphere of vapors of aromatic hydrocarbons // Russian Physics Journal, Vol. 58, No. 3, July, 2015 (Russian Original No. 3, March, 2015). P.394-398 DOI 10.1007/s11182-015-0513-x. (ISI Web of Knowledge, Thomson Reuters, IF 0, 671)
6. Байтимбетова Б.А., Рябикин Ю.А., Ракыметов, Б.А. Получение графеновых структур в системе графит с ароматическими углеводородами при воздействии ультразвукового поля и изучение их методом ЭПР // Вестник НАН РК. Серия физ.-мат. №1, 2017.-С.99-103
- 8 Удовицкий В.Г. Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок. //Физическая инженерия поверхности. -2009. -Т.7. -№ 4. - С.351-373
- 9 Nafradi B., Nemes N.M., Feher T. et. al. Electron spin resonance of single-walled carbon nanotubes and related structures. //Physica status solidi B. – 2006. – Vol. 243. -№ 13. – P. 3106-3110.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОГИДРАВЛИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА НА ВЫСОКОВЯЗКУЮ НЕФТЬ

Бодыков Д.У.¹, Сейтжанова М.А.^{1,2}, Салахов Р.Х.¹, Мансуров З.А.^{1,2}

¹Институт проблем горения

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби

*E-mail: d.bodykov@mail.ru

Аннотация. По величине интегральных интенсивностей сигналов ЯМР ¹H, ¹³C исследуемых нефти месторождений «Каражанбас» и «Жангурши» представлены их фрагментные составы. Методом симулированной дистилляции построена калибровка откликов отдельных фракций и основных групп углеводородов нефти от их температуры кипения по результатам анализа нефти ГФ/МС.

Введение

Одним из видов комплексного экстремального воздействия является эффект высоковольтного короткого импульсного электрогидравлического разряда, который сочетает в себе одновременное воздействие на вещество сильного механического сжатия, мощного ультразвука, ультрафиолетового и инфракрасного излучения, кавитационный и резонансных явлений [1].

Современная спектроскопия ЯМР высокого разрешения, являясь методом как качественного, так и количественного анализа, находит широкое использование в контроле качества нефти и нефтепродуктов. Преимуществом спектроскопии ЯМР в сравнении с другими методами исследования нефти, такими как хроматография, масс-спектрометрия, оптическая спектроскопия, является возможность получения количественной информации без применения стандартных образцов и эталонных веществ или смесей [2, 3]. Показатели качества нефти и нефтепродуктов заложены в их элементном, структурно-групповом, фрагментном и компонентном составе, которые в количественном виде «зашифрованы» в спектрах ЯМР водорода и углерода нефтяных объектов.

Экспериментальная часть

Собрана установка для обработки нефти электрогидравлическими ударами с расположением электродов «острие-дно». Описание установки, методика проведения эксперимента, анализы газовой фракций и светлой фракций нефти описана в работе [1].

Для определения фрагментного состава использовали образец высокосмолистой, высокосернистой нефти месторождения «Каражанбас» и высоковязкой, битуминозной нефти месторождения «Жангурши».

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C образцов нефти снимали при 25°C в дейтерированном хлороформе на спектрометре JNM-ECA Jeol 400 (399.78 и 100.53 МГц на ядрах ¹H и ¹³C). Химические сдвиги измерены относительно сигналов остаточных протонов или атомов углерода дейтерированного хлороформа.

Образцы нефти анализировали методом газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором 6890N/5973N (Agilent, США) в режиме с делением потока 10:1. Хроматографирования проводили с использованием капиллярной колонки DB-5MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм. Для анализа

нефти методом симулированной дистилляции с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии использовали методику, описанную в источнике [4]. Данный метод основан на распределении массовых долей, рассчитанных от измеренного полного ионного тока.

Результаты и обсуждение

Для определения фрагментного состава нефти методом спектроскопии ЯМР спектр ЯМР ^1H и ^{13}C нефти и нефтепродуктов подразделяют на ряд диапазонов химических сдвигов, соответствующих различным молекулярным фрагментам. Протонная область химических сдвигов нефти охватывает диапазон от 0.5 до 9.0 м.д., рассматриваемая углеродная область химических сдвигов имеет различие в выбранных областях: наибольший рассматриваемый диапазон от 0 до 193 м.д. Учитывая, что чувствительность протонных спектров в 100 раз больше углеродных, наибольшую информацию в спектрах ЯМР нефти можно получить по ^1H спектрам.

Для определения фрагментного состава исследуемых нефти нами были использованы диапазоны химических сдвигов ЯМР ^1H и ^{13}C для нефтепродуктов, предложенные Г.А. Калабиным с сотр. [2].

Произведя интегрирование указанных областей спектров ЯМР ^1H и ^{13}C определили фрагментный состав нефти (табл. 1).

Таблица 1 – Фрагментный состав нефти месторождения «Каражамбас» и «Жангурши» (% массовый)

Тип атомов	Нефть месторождения «Каражамбас»	Нефть месторождения «Жангурши»
H _{ар}	2,08	1,19
H _{ол}	0	0
H _{ал}	97,92	98,81
H _α	5,29	5,17
H _β	59,52	69,80
H _γ	33,00	23,84
C _{ар}	0	0
C _{ал}	100	100
C _{п,н}	2,21	4,06
C _{п,и}	19,91	18,39
C _{в+ч}	97,79	95,94
C _ч	77,88	77,50

Полученные результаты показывают, что в составе рассматриваемых образцов нефти присутствуют терминальные CH_3 -группы длинных алкильных цепей, имеющие значение 0.87 м.д. Наличие длинных алкильных цепей компонентов нефти придаёт последнему высокую вязкость и битуминозную консистенцию. В обоих образцах отсутствуют сигналы, относящиеся к диапазону 4,5-6,3 м.д. – характеризующих наличие протонов олефиновой природы. В товарных нефтях содержание олефиновых углеводородов не превышает 1% [2].

Содержание ароматических протонов по интегральным интенсивностям ЯМР ^1H в обоих образцах нефти не превышает 2.08%, по интегральным интенсивностям углеродных атомов ароматические ядра совсем нет. Низкое содержание протонов H_α-типа в углеводородном сырье (5,17-5,29%) также свидетельствуют о низком содержании в исследуемых образцах ароматических и карбонильных углеводов, а также гетероатомов.

X International Symposium
 «THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF CARBON AND NANOENERGETIC MATERIALS»
 X халықаралық симпозиумы
 «ФИЗИКА ЖӘНЕ ХИМИЯ КӨМІРТЕКТІ ЖӘНЕ НАНОЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР»
 X Международный Симпозиум
 «ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ И НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ»

Содержание большей доли протонов Н_γ-типа в каражанбасской нефти (33,00%) в сравнении с Жангуршинской (23.84%) свидетельствует о большей длине алифатических углеводородов последней нефти и ее повышенной вязкости.

В целом, рассмотренные образцы нефти очень схожи по фрагментному составу, вязкости и битуминозной консистенции и могут быть использованы для смешивания, а также подвергаться переработке в одинаковых технологических режимах.

Полученные хроматограммы были обработаны с помощью программы, разработанной сотрудниками лаборатории «Экология биосферы» ДГП ЦФХМА автоматизированной обработки хроматографических и масс-спектрометрических данных Petrol Analysis [4]. В основе расчетов лежит техника классового анализа ароматических и насыщенных углеводородов, позволяющая выводить компонентный состав нефти по 11 группам углеводородов. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Компонентный состав различных нефтей

Код образца	Нефть м-р «Жанбурши»	Нефть м-р «Каражанбас»
Парафины	15,92	15,95
Неконденсированные циклопарафины	19,62	17,4
Конденсированные циклопарафины с 2 кольцами	18,52	14,56
Конденсированные циклопарафины + все циклопарафины с 3 кольцами	12,48	11,97
Бензолы	5,65	9,48
Нафтенобензолы	4,71	5,63
Динафтенобензолы	4,46	5,57
Нафталины	4,74	6,86
Аценафтены	4,89	4,91
Флуорены	5,85	4,91
Фенантрены	3,16	2,76

Таблица 3 - Процент перегонки нефти в зависимости от температуры

Процент перегонки нефти, %	Температура, °С нефть месторождения «Жанбурши»	Температура, °С нефть месторождения «Каражанбас»
10	292,75	289,17
20	317,96	308,82
30	336,61	324,56
40	351,73	338,65
50	368,11	352,59
60	385,69	368,11
70	403,67	385,6
80	421,78	404,58
90	435,55	426
95	440,22	435,95

Для анализа нефти методом симулированной дистилляции с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии использовали методику, основанную на распределении массовых долей, рассчитанных от измеренного полного ионного тока [4]. По полученным результатам была построена калибровка откликов отдельных фракций и основных групп углеводородов нефти от их температуры кипения (таблица 3).

Список литературы

1. D.U. Bodykov, M.S. Abdikarimov, M.A. Seitzhanova, M. Nazhipkyzy, Z.A. Mansurov, Kabdoldina A.O., Ualiyev Zh.R. Processing of oil sludge with the use of the electrohydraulic effect // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2017, № 5, V. 90.
2. G.A. Kalabin, L.V. Kanitskaya, D. F. Kushnarev. Quantitative NMR Spectroscopy of Natural Organic Feedstock and Its Processing Products. – Moscow: Chemistry, 2000. – 408 p. [in Russian].
3. I.Z. Rakhmatullin, S.V. Efimov, B.Ya. Margulis, V.V. Klochkov. Qualitative and quantitative analysis of oil samples extracted from some Bashkortostan and Tatarstan oilfields based on NMR spectroscopy data // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 156. – P. 12-18.
4. Roussis G., Fitzgerald W.P. Gas chromatographic simulated distillation-mass spectrometry for the determination of the boiling point distributions of crude oils // *Analytical chemistry*. – 2000. – Vol. 72(7). – P. 1400-1409.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, УПРОЧНЕННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ В ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ ЗАМЕДЛИТЕЛЯХ

Ш.Е. Габдрашова

Научные консультанты: к.х.н. Тулепов М.И., профессор Б. Элоуади
Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби
esenjolovna_sh@mail.ru

Аннотация. В последние годы значительный интерес представляет композиционные материалы, упрочненные с углеродными нанотрубками. Уникальные свойства углеродных нанотрубок позволяют использовать их в разных отраслях, в том числе и в пиротехнике. Нами был разработан замедлительный пиротехнический состав на основе модифицированных компонентов.

Введение

Пиротехнические замедлительные составы предназначены для обеспечения временных задержек между воспламенением и поставкой основного эффекта. Они широко применяются в пиротехнических средствах различного назначения, в промышленных средствах инициирования, электродетонаторах замедленного действия, боеприпасах [1-4]. Для разработки замедлительных составов наиболее важным параметром является точность задержки (точность скорости горения). Точность задержки зависит от многих факторов, например, составляющие, размер частиц, плотность и т.д. [5]. С введением модифицированных компонентов в замедлительный состав можно существенно менять его свойства.

В настоящее время усилия многих исследователей направлены на разработку композиционных материалов, упрочненных углеродными нанотрубками. Множество работ [6-8] посвящено исследованию структуры, свойств композиционных материалов, содержащих углеродные нанотрубки. Следует отметить, что большой интерес представляет введение углеродных нанотрубок в металлическую матрицу, таких как Cu [9], Mg [10], Ni [11]. Чтобы улучшить точность задержки, стабильность и надежность горения в пиротехнические замедлительные составы были добавлены углеродные нанотрубки.

Экспериментальная часть

Для приготовления реакционных смесей использовались хромат бария (ТУ 4211-75, 99,2% BaCrO₄), порошок титана марки ПТОМ-2, 98,50% чистоты и многослойные углеродные нанотрубки марки МУНТ-3, которые были получены в институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН [12].

Для определения скорости горения образцы запрессовывались в цилиндрической прессформе с диаметром 10 мм и высотой 8-10 мм с помощью гидравлического пресс инструмента YES Series Compression Testing Machine в несколько запрессовок для достижения равномерной плотности заряда при максимальной напряжении 6 МПа. После прессования образцы сушились на воздухе при температуре 25⁰С в течение 12 часов.

Исследование процесса горения образцов проводили в бомбе постоянного давления объемом 3,3 л, в инертной среде. Эксперименты проводились в интервале давлений 1-4 атм.

Результаты и обсуждения

Нами был разработан замедлительный состав на основе Ti/УНТ и BaCrO₄. Применение композиционного материала из Ti матриц, упрочненный углеродными нанотрубками в замедлительных составах до сих пор неизвестно. Высокие механические и антикоррозионные свойства, а также значительная прочность делают титан весьма ценным конструкционным металлом, благодаря чему он весьма быстро получил большое значение в современной технике, военной промышленности.

Процесс приготовления смеси Ti/УНТ: углеродные нанотрубки обрабатывались в спирте в ультразвуковом низкочастотном диспергаторе УЗДН-1У4.2 в течение 10 минут. Затем к полученной спиртовой суспензии был добавлен порошок титана, потом образец сушили в сушильном шкафу при 40⁰С в течение 1 ч. Чтобы повышать гомогенность смеси, образец растирали в фарфоровой ступке, затем проводили механическую активацию смеси исходных реагентов в планетарной шаровой мельнице АГО – 2 с водяным охлаждением [9].

Проведены экспериментальные работы по исследованию морфологию механоактивированной смеси Ti/УНТ с помощью сканирующей электронной микроскопии ТМ-1000, S-3400 N (Hitachi), Carl Zeiss EVO50 XVP (X-Act).

На рисунке 1а приведена микрофотография исходной смеси Ti/УНТ. Как видно из рисунка в исходной смеси частицы имеют разные размеры и формы, и углеродные нанотрубки находится на поверхности частиц порошка титана.

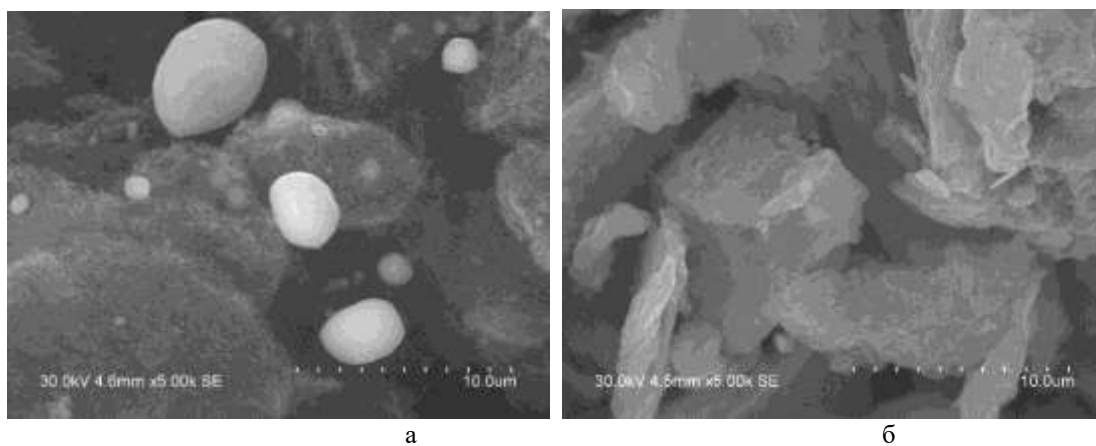


Рисунок 1 – Микрофотография исходной смеси Ti/УНТ

Далее в результате исследования изменения морфологии МА образцов было обнаружено образование механокомпозитов различных размеров и неправильной формы после 2 мин механической активацией, и на поверхности частиц титана отсутствует углеродные нанотрубки, это свидетельствует об их встраивании в объем механокомпозитов (рисунок 1б).

Как показывают результаты рентгенофазового анализа после 2 мин МА на рентгенограмме появляются слабые линии TiC кроме линии Ti. Это говорит о частичном образованием первичных продуктов взаимодействия углеродных нанотрубок с титаном уже в барабанах планетарной шаровой мельницы. При увеличении продолжительности МА увеличивается интенсивность и ширина этих линий.

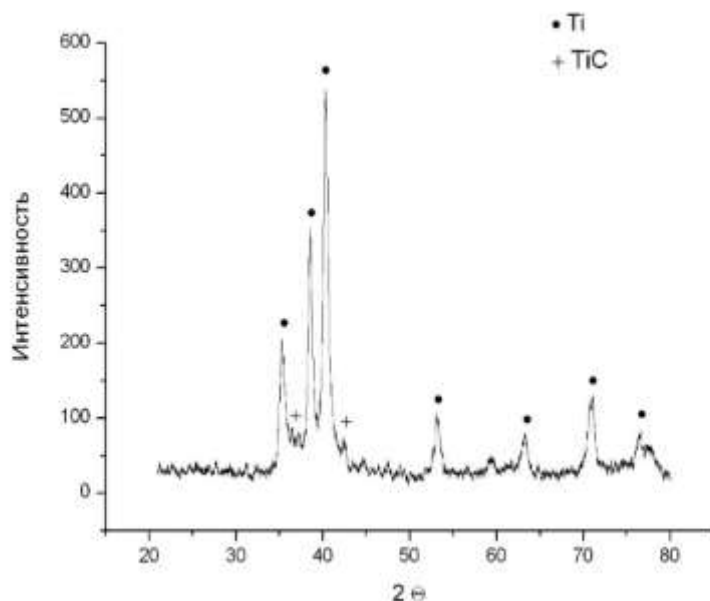


Рисунок 2 – рентгенограмма образца состава Ti + 4 мас. % УНТ после 2 мин. МА.

Проведенные микроскопические и рентгенофазовые исследования позволили установить, что при механической активации углеродные нанотрубки равномерно рассеиваются внутри титанового порошка и частично образуются карбид титана.

Полученная механоактивированная смесь Ti/УНТ использовалась в качестве горючего пиротехнического замедлительного состава и смешивалась с определенным количеством BaCrO₄. Разработанный замедлительный состав Ti/УНТ/BaCrO₄ был приготовлен традиционным методом изготовления пиротехнических составов, который включает в себя взвешивание, перемешивание, прессование и т.д. Были изготовлены экспериментальные образцы.

Разработанный замедлительный состав стабильно горит с малой скоростью (1,86-2,1 мм/с) и небольшим разбросом скорости горения (до 6%). Температура горения состава 1280⁰С. С введением углеродных нанотрубок точность задержки замедлительной смеси увеличилась.

В результате исследования установлено, что скорость горения замедлительной смеси не зависит от давления инертного газа и это позволяет использовать в герметизированных замедлительных устройствах. Состав не чувствителен к механическим воздействиям, безопасен в производстве и на всех стадиях обращения, обладает высокой физико-химической стабильностью.

Литература

1. Шидловский А.А. Основы пиротехники: учеб. пособие. М.: Машиностроение, 1973. 321 с.
2. Жуков Б.П. Энергетические конденсированные системы: Краткий энциклопедический словарь. М.: Янус-К, 2000. 596 с.
3. Полард Ф.Б., Арнольд Дж. Б. Вспомогательные системы ракетно-космической техники. М.: Мир, 1970. 400 с.

4. Hardt A.P. Pyrotechnics. Post Falls. Idaho. USA: Pyrotechnica Publications, 2001. 430 p.
5. Jacqueline Akhavan, The chemistry of explosive, The Royal Society of chemistry, 2004.
6. W.A. Curtin, B.W. Sheldon, CNT-reinforced ceramics and metals, Mater. Today 7 (11) (2004) 44-49.
7. S. Suarez, E. Ramos-Moore, B. Lechthaler, F. Mücklich, Grain growth analysis of multiwalled carbon nanotube-reinforced bulk Ni composites, Carbon 70 (2014) 173-178.
8. R. Sivakumar, S.Q. Guo, T. Nishimura, Y. Kagawa, Thermal conductivity in multi-wall carbon nanotube/silica-based nanocomposites, Scr. Mater. 56 (2007) 265-268.
9. S.J. Yoo, S.H. Han, W.J. Kim, A combination of ball milling and high-ratio differential speed rolling for synthesizing carbon nanotube/copper composites, Carbon 61 (2013) 487-500.
10. C.D. Li, X.J. Wang, W.Q. Liu, K. Wu, H.L. Shi, C. Ding, et al., Microstructure and strengthening mechanism of carbon nanotubes reinforced magnesium matrix composite, Mater. Sci. Eng. A 597 (2014) 264-269.
11. J.Y. Hwang, B.K. Lim, J. Tiley, R. Banerjee, S.H. Hong, Interface analysis of ultra-high strength carbon nanotube/nickel composites processed by molecular level mixing, Carbon 57 (2013) 282-287.
12. http://catalysis.ru/block/index.php?ID=3&SECTION_ID=1513

ГРАФЕН И ПРИРОДНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ

Шабанова Т.А.¹, Ауелханкызы М.², Глаголев В.А.¹

¹ Институт геологических наук им. К.И. Сатпаева. ² Институт проблем горения
e-mail – vaglag@mail.ru

Введение

Применение углеродистого вещества сопряжено с крупнотоннажным производством. Одна из возможностей получения – природные проявления. Синтезированное вещество создается по заданным (рассчитанным) реакциям, а природное образуется в «незапланированных» условиях. В то же время, природное вещество существует, то есть реакции, приводящие к его образованию и существованию в данных условиях, верны.

Природное углеродистое вещество (геология) мы видим в приповерхностной зоне. То есть в зоне низких температур, давлений, в зоне действия ветра (газов) и дождя (атмосферных вод) и влияния излучений (Солнечных длин волн). Кроме того, углеродсодержащее вещество неразрывно связано с другими веществами (породы, минералы, многие из которых являются катализаторами и не только для углеродистого вещества) и где оказывают влияние всевозможные нанозоны (ограничителями самой нанозоны являются градиенты условий). Где энергии образования обычно достаточно для формирования наночастиц, и (например, при тектонических процессах) не достаточно для осуществления перехода в другое состояние «крупной» массы вещества. Природное углеродистое вещество, как правило, состоит из целого спектра возможных фаз. Есть ли возможность применять к природным веществам всевозможные названия «новых» - синтезированных, и каким-то инструментальным способом подтвержденных веществ, или использовать исторически сложившееся старые названия (графит и кристаллическое, мелкокристаллическое, некристаллическое углеродистое вещество)? Как они «новые вещества» выглядят (не схематически), и соотносятся со «старыми» определениями?

Наноминералогия [1] мультидисциплинарна. Математическое моделирование, физика и химия являются «эталонными» исследуя конкретные условия синтеза вещества, изучая свойства полученного материала и предлагая его возможное применение.

Например, графены. Эти, теоретически рассчитанные структуры, среди первых образуются в CVD процессах и, вероятно, становятся предшественниками саж (при налипании других углеродных частиц). Интерес к ним в последнее время усилился. В природе нет однонаправленных проявлений графенов/графанов. Но есть проявления, в которых содержатся углеродистое вещество, преимущественно содержащее пленочные структуры, подобные графеновым. В данной работе использованы снимки просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), и не ставилось задачи по различию графенов и графанов.

Результаты и обсуждения. Из схемы [2] (рис.1) следует, что графеновые слои могут быть свернуты (рис.1а), а в утолщенное пространство изгиба может входить примесь (на рис.1б - это фуллерен).

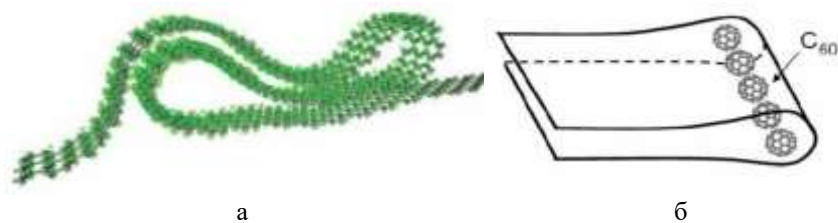
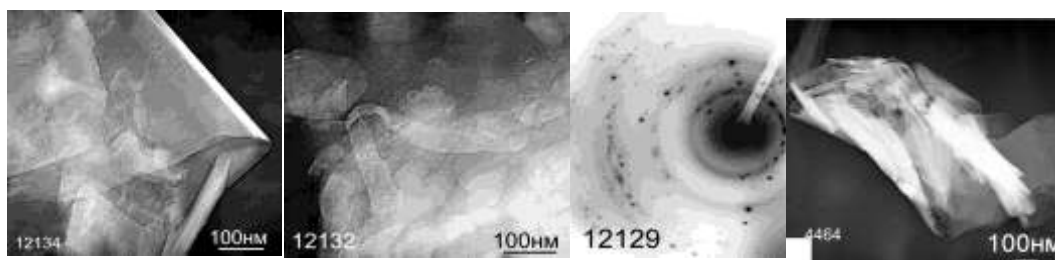


Рисунок 1 – Схемы сворачивания графенов [2]

В природных образованиях, как уже говорилось, есть множество плоскостных структур. Возьмем по микроскопическим дифракционным картинам только углеродсодержащие – двумерные, трехмерные (некристаллические), графитоподобные и графитовые [3]. (Множественное число использовано потому, что как и углеродистых веществ, графитов, так и графанов/графенов, содержащих различные примеси, много.)

Препараты для исследований приготовлены однотипно - одним из способов сухого препарирования. Способ исключает воздействие температур и растворителей. Под электронным микроскопом видно, что изгибы частиц не являются чем-то неординарным (рис. 2). Сворачивание *видимых* плоскостей (рис. 2а) также не редкое явление. В природных проявлениях присутствуют разноименные по фазе углеродистые вещества. Например (рис.2б), графиты (ленточная частица), и трехмерно упорядоченное вещество (остальная масса частицы). На электронограмме это выгладит как проступающие рефлекссы от графитового вещества (более сильные точечные рефлекссы) на фоне расширенных колец (поликристаллики?) трехмерно упорядоченного углеродистого вещества (рис. 2в). На рисунке 2г приводится (также природная) частица, состоящая из «свернувшихся» слоев пленки. Её микродифракционная картина соответствует графиту.



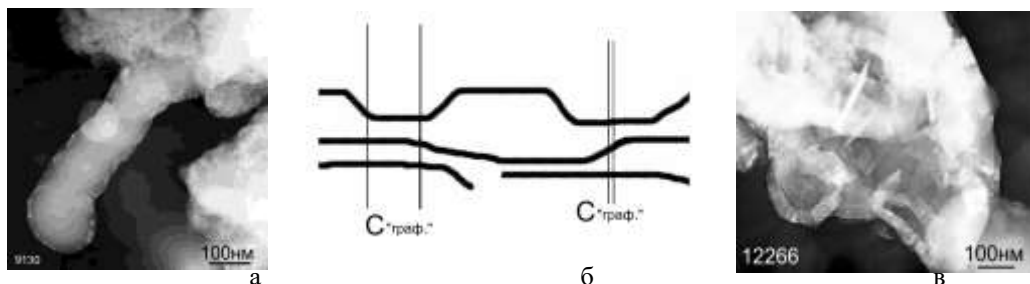
а,б –м/р (месторождение) Сарыарка; г - м/р Нигозеро

Рисунок 2. Морфологические снимки природных образований из плёночных структур.

В синтезированной частице на рисунке 3а зафиксировано совместное существование графенов/графанов и массы, где часть вещества внутри трубки, возможно, является каталитическим материалом для углерода (синтезированное вещество). В общем, структура этого трубчатого образования (рис.3а) не аморфизирована.

На изгибах (рис. 1б) происходит формирование локальных графитовых упаковок (рис.3б), описание которых приводится в работе [4]. На микродифракционной картине от этого вещества проявляются рефлекссы графитов, аналогичных показанным на рисунке 2б, на фоне аморфного (бесструктурного) вещества. Отделяясь в природных условиях от центральной (каталитической) части, округлая графитовая оболочка образует

самостоятельную частицу, показанную на рисунке 3в. Её микродифракционная картина соответствует графиту. Часто встречаются пластинчатые структуры с линейным или изогнутым контуром такого локально сформировавшегося «графита». Следует ли из вышесказанного, что графиты локально образуются из графенов/графанов? Тогда графен/графан может быть самостоятельным минеральным видом. Его пленки, с большей вероятностью, могут быть зафиксированы при расщеплении графитов.



а – синтезированная частица; в - м/р Сиякезень

Рисунок 3. Морфология (внешний вид) частиц – а,в; схема (возможного) формирования локальной «графитовой» упаковки – б. Изогнутые плоскости локальной упаковки графитов – в

Углеродистые плоскостные структуры (пленки) имеют разную размерность (рис. 4), и, возможно, этим также объясняется дефектность пиков «D» в раман-спектроскопии (рис. 5а). На рисунке 4а показаны слои ровных «крупных» углеродистых пленок (до нескольких сот нанометров), на «б» зафиксированы мелкие пленки (первые десятки нм), на «в» - изогнутая углеродистая слоистая упаковка из пленок.

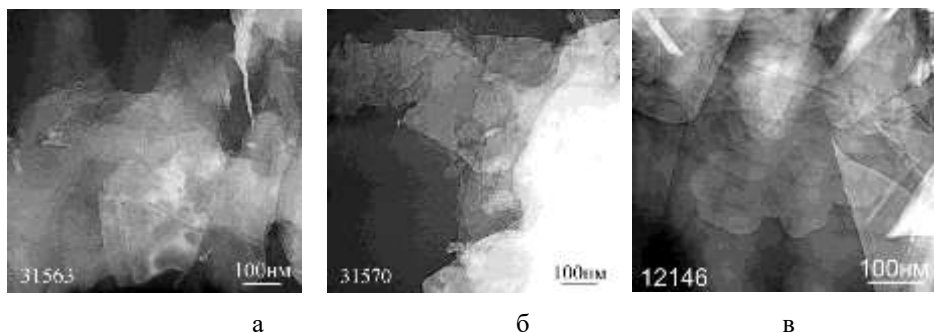


Рисунок 4. Разноразмерные природные пленочные частицы (м/р Балтатерек)

При осуществлении взаимосвязи приборов, очевидно, можно будет сказать какой толщины и какого слоя (рис. 4) можно получить спектры Раман-спектроскопии (рис. 5а). Слои природного вещества можно будет идентифицировать по соотношению пиков I_D/I_G .

Дефектность может быть связана с количеством «крупных или мелких» плоскостей и связей на их окончаниях. В ПЭМ трудно определить толщину одной пленки. Видимая толщина, очевидно, не является атомарной. Вероятно, природные образования содержат слои, состоящие, как минимум, из двух «углеродных сеток» (~ 20 слоёв пленки, рис.5б). Графеновая пленка не есть слой графена, состоящего из атомов С.

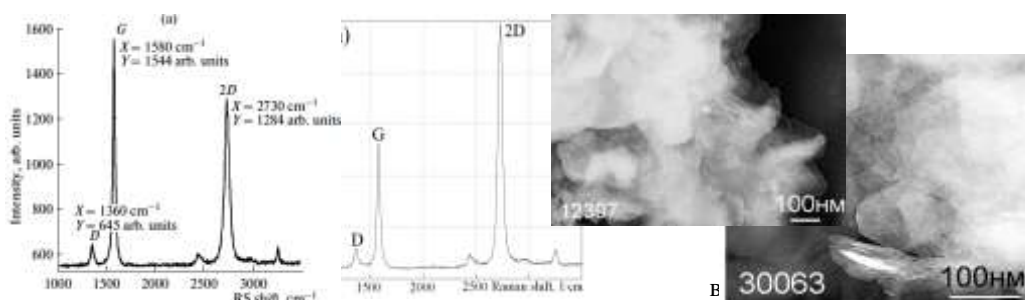


Рисунок 5. Раман-спектры разнослойных (разнодефектных?) графенов - а. Двухслойность частиц природного образования (м/р Шубаркуль) - б; желобок – арычек (м/р Текели) – в

В результате трансформации пород (сдавливания) изогнутые слои ломаются, и, очевидно, образуется плоскостная структура (рис. 2, 4), и может сформироваться графит. Частицы, захваченные при сворачивании, в том числе и по схеме на рисунке 1б, выделяются в системе «желобков - арычков» (рис.5в) и, затем, в самостоятельном образовании.

Литература

1. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. /Под ред. Н.П.Юшкина, А.М.Асхабова, В.И. Ракина. - СПб.: Наука, 2005, - 581с.
2. Kwanpyo Kim, Zonghoon Lee, Brad D. Malone, Kevin T. Chan, Benjamín Alemán, William Regan, Will Gannett, M. F. Crommie, Marvin L. Cohen, and A. Zettl. Multiply folded grapheme Phys. Rev. B 83, 245433 – Published 27 June 2011.
3. Мансуров З.А., Шабанова Т.А. Синтез и технологии наноструктурированных материалов. Алматы. КазНУ им. аль-Фараби. 2008. 196 с.
4. Shabanova T.A., Glagolev V.A. Fatcheva A.V. Graphite from graphane/graphene layers // Известия НАН РК. сер. геологии и технических наук. 2017. №5. с 17-20.

SELECTIVE HYDROGENATION OF ACETYLENE USING DIFFERENT CARRIERS

**Tanirbergenova S.K., Tairabekova S.Zh., Tugelbayeva D.A., Zhylybaeva N.K.,
Naurzbayeva G.M., Moldazhanova G.M., Mansurov Z.A.**

RSE on the REU the Institute of combustion problems, 172 Bogenbay batyr str. Almaty, Kazakhstan
sandu2201@mail.ru

Annotation. Hydrogenation process of acetylene to ethylene in automated flowing catalytic installation using nanoscaled substrates of Ni, Co containing catalysts and carriers at a pressure of 5 atm has been studied. There is studied actions of carriers and nanosized catalysts during hydrogenation reaction of acetylene to ethylene at low temperatures in the range from 50-100⁰C and different ratios (C₂H₂: H₂).

Introduction

Production of propylene and ethylene takes top-ranked places in large-scale petrochemical synthesis. The main industrial method for production of ethylene and propylene - is a pyrolysis of oil alkanes, gasoil stock and naftha.

Active oxide catalysts supported on different carriers can be used for this process, because Pd, Pt, Au, Ag containing catalysts are more expensive than oxide catalysts. So, in view of this, Ni, Co that containing catalysts were deposited on alumina and zeolite carriers were chosen by us.

Experimental part

The paper presents investigated results of carriers and nanosized nickel, cobalt containing catalysts deposited on various carriers. In order to study the catalytic action of nanoscale catalysts at initial stage, the activated carriers such as 3A and Al₂O₃ were chosen. The acetylene and hydrogen in various ratios: (1: 1, 1: 2, 1: 3) (C₂H₂: H₂) was used as starting material. Catalytic activity of carriers was studied using automated flowing catalytic installation in acetylene hydrogenation reactions.

An installation includes a gas-flow regulatory control block, reactor, evaporator, switch, separator and control unit. In installation there are used mass thermal regulators of gas flow rate, where the initial gases from cylinders are fed at a pressure of 0.2 to 10 MPa. The reaction products were analyzed using "CHROMOS GC-1000" with absolutely calibration method and thermal conductivity detectors. The results are shown in Table 1.

Table 1 – Effect of carriers on acetylene conversion during hydrogenation process, (at different temperatures, volumetric rate of reaction W=300 h⁻¹)

Carriers	Conversion of acetylene at different ratios C ₂ H ₂ :H ₂			
	Reaction temperature, °C	C ₂ H ₂ :H ₂ (1:1)	C ₂ H ₂ :H ₂ (1:2)	C ₂ H ₂ :H ₂ (1:3)
Al ₂ O ₃	80	32	30	24
	100	26	26	30
	120	34,5	47	47,5
3A	80	32	37	39
	100	26	27	28
	120	26	26,5	27

As can be seen from the table, among the carriers, zeolite 3A and Al_2O_3 showed a catalytic activity in hydrogenation reactions of acetylene. The carriers 3A and Al_2O_3 at a reaction temperature of $T = 100^\circ\text{C}$ in the ratio of acetylene and hydrogen $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2$ (1:1) shows a conversion of acetylene up to 26%. Also, at 80°C , the carrier shows the same result, and conversion of acetylene is 32%. With rising temperature up to (120°C) in a ratio of 1:1 at a carrier of Al_2O_3 , the conversion of acetylene is 34.5%, but at a carrier of zeolite 3A the conversion is 26%. With a ratio of $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2$ (1:2) at 80°C , the aluminum oxide carrier Al_2O_3 exhibits an activity and acetylene conversion is 30%, on zeolite 3A, the conversion of acetylene is 37%. In hydrogenation process of acetylene when temperature is increased, the activity of aluminum oxide rises, and conversion is 47.5% at 120°C , but the zeolite 3A exhibits an activity at low temperatures of 80°C in a ratio of 1:3, the conversion of acetylene is achieved up to 39%.

Thus, among studied carriers, Al_2O_3 actively operates at high temperatures during hydrogenation of acetylene. Optimum regime of temperature is 120°C , in a ratio of 1:3, the conversion of acetylene is 47.5%. Zeolite 3A as a carrier exhibits catalytic activity at low temperatures (80°C), in a ratio of 1:3, the acetylene conversion was 39%.

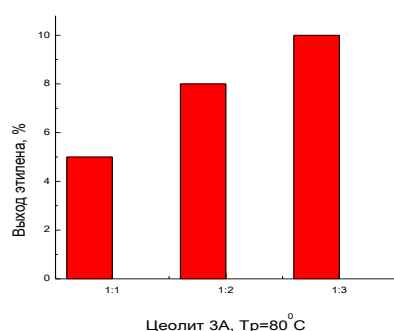


Figure 1 – Zeolite effect 3A on ethylene yield ($T_p=80^\circ\text{C}$, $W=300\text{ h}^{-1}$)

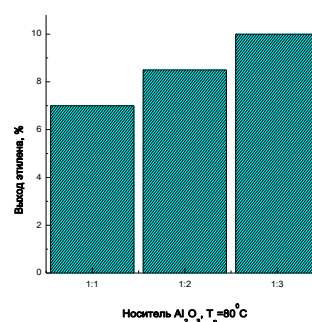


Figure 2 - Carrier effect $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ on ethylene yield ($T_p=80^\circ\text{C}$, $W=300\text{ h}^{-1}$)

Investigation results of zeolite effect 3A at ethylene yield showed that at a reaction temperature of $T_p=80^\circ\text{C}$, a volumetric rate of reaction of $W=300\text{ h}^{-1}$ in ratios of $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2$ (1:1), the ethylene yield is 5%, and at ratios of C_2H_4 is equal to 8%, 1:3, the yield of ethylene is increased to 10%.

The results of the study of the effect of the carrier $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ on the yield of ethylene showed that at a reaction temperature of $T_p = 800^\circ\text{C}$, a reaction volume volume of $W = 300\text{ h}^{-1}$ in the ratios $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2$ (1: 1), the ethylene yield is 7%, and at ratios of 1: 2 -8.5%, 1: 3, the yield of ethylene is increased to 10%. Further, there were presented comparative results of the carriers. Where the effect of carriers at a temperature of 100°C was studied in ratios of 1:2 and 1: 3 ($\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2$).

Figure 3 shows the effect results of zeolite carrier and alumina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ on yield of ethylene. Temperature $T_p = 100^\circ\text{C}$, volumetric reaction rate is $W = 300\text{ h}^{-1}$. At zeolite 3A at ratios of 1:2, the ethylene yield is 8.3%, and aluminum oxide $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, the ethylene yield is 5.8%. When the ratio of hydrogen is increased, using zeolite 3A, the ethylene yield increases from 8.3% to 10.9%. The carrier $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in ratios of 1: 3 the yield of ethylene is 9.2%. Thus, investigation result of carriers effect on ethylene yield shows that optimal ratio of hydrogen with acetylene 1: 3 gives the yield of

desired product up to 10.9% using zeolite 3A. The aluminum oxide $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in ratio of 1:2, there is formed ethylene in amount of 6 %, at a ratio of 1: 3, the ethylene yield increases from 6% to 10.8%

Important characteristics of the carriers and catalysts are the specific surface area, as well as the volume and size of pores, it means porous structure. With the help of BET method there were investigated textural characteristics of activated carriers.

Specific surface area of carriers and specific volume of aluminum oxide and zeolite pores are almost the same, so that is why both carriers shows the activity during hydrogenation process of acetylene into ethylene. Thus, in hydrogenation reaction the yield of ethylene was 10.9%, and on the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ carrier, the yield of the desired product was 10.8%. After investigation of carriers, the effect of metals was studied.

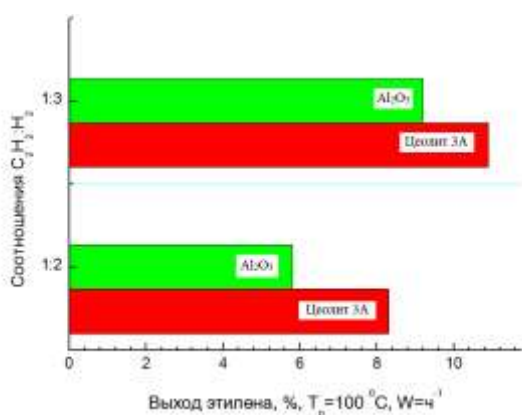


Figure 3- Carriers effect (3A, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) on ethylene yield ($T_p=100^\circ\text{C}$, $W=300\text{ h}^{-1}$)

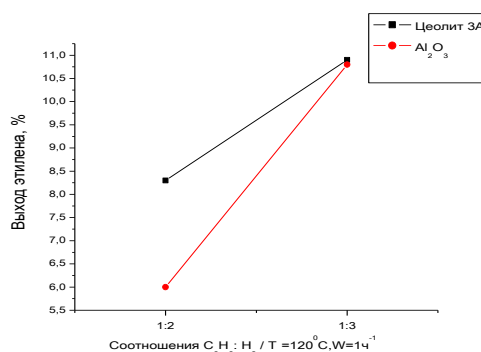


Figure 4- Carriers effect (3A, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) on ethylene yield ($T_p=120^\circ\text{C}$, $W=300\text{ h}^{-1}$)

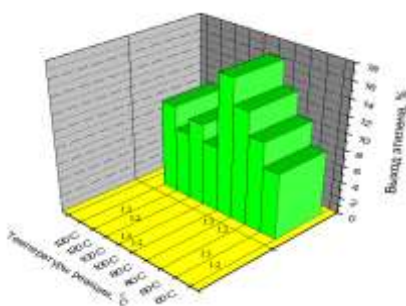


Figure 5 - Effect of catalyst 5%CoO/3A, reaction temperature and initial stock ratio ($\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2$) on ethylene yield

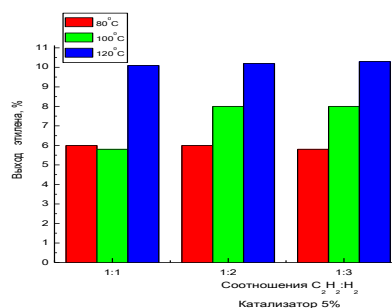


Figure 6 - Effect of catalyst 5%NiO/ Al_2O_3 on ethylene yield at different ratios ($\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2$) and different temperatures (80-120°C).

The catalyst $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 5 % at 60°C , the yield of ethylene was 3%, at temperature increase up to 80°C , the yield of ethylene increased from 3% to 6%, the reaction temperature is 100°C , and the ethylene yield has decreased from 6% to 5.8%. A further increase of reaction temperature up to 120°C leads to an increase of target product up to 10.7 with an increase in reaction temperature up to 140°C , leading to decrease in the yield of ethylene to 5%. Thus, the catalyst % $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, and its optimum reaction temperature is 120°C at ratios of ($\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2$) 1:1, where the ethylene yield is 10.7%. so, the ration of raw materials and temperature showed that at a ratio of $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2$ (1:1) at 120°C , the

yield of ethylene is 10.7%, and at a temperature of 80-100 C in ratios of C₂H₂:H₂ (1:2), (1:3), the yield of ethylene is reduced up to 10%. Thus, on catalyst NiO/Al₂O₃ at 5% the optimum temperature is 120C, and the ratio C₂H₂:H₂ (1:1). In order to study the catalytic activity of nanoscale catalysts in hydrogenation reaction of acetylene, there were chosen cobalt-containing catalysts deposited on zeolite and aluminum oxide.

Conclusion

According to the obtained results, the hydrogenation reactions of acetylene into ethylene in automated flowing catalytic installation under a pressure of 5 atm. At different substrates (3A, Al₂O₃) and catalysts (5%NiO/Al₂O₃, 5%CoO/ Al₂O₃, 5%CoO/3A) at low temperatures (80C) allows to rich high degree of conversion and formation of ethylene up to 16.7% without by-products. Further increase of the target product may be associated both with modification of catalysts and alteration of reaction conditions.

DIATOMITE: ORIGINS AND USES

^{1,2}Zhaparova A., ^{1,2}Nurgain A., ¹Zhargasbaikyzy A., ^{1,2}Nazhipkyzy M., ^{1,2}Lesbayev B.T.,
^{1,2,3}Prikhodko N.G., ^{1,2}Mansurov Z.A.

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

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

³Almaty University of Energetics and Communications, 126, Baytursinova St.,
050013, Almaty, Kazakhstan

Abstract. This paper presents the results of investigation of composition of diatomite and synthesis of sorbents based on it, for further using them in water remediation.

Introduction

Diatomite is a natural material formed from the remains of diatoms, which grew and were deposited in seas or lakes. It is a loose, loosely cemented porous and lightweight rock of sedimentary origin.

The unique and unusual morphologies of diatoms have surprised scientists and engineers in various fields in the last few decades. Diatomite has its origin from a siliceous, sedimentary rock which consist principally of the fossilized skeletal remains of diatom, a unicellular aquatic plant belonging to the algae, during the tertiary and quaternary periods (Paschen, 1986; Arik, 2003).

Richard Gordon invented the word “Diatom Nanotechnology” (1988.), referring to the ways diatoms create 3D nanostructures by controlled deposition of silica in their skeletons. Minute structures made by the diatoms which are beyond the capabilities of materials scientist are attracting the attention of nanotechnologists to learn a large number of concepts from them.

Amorphous silica, a constituent of the diatom frustulae, is the main component of diatomite, although variable quantities of other materials (metal oxides, clays, salts (mainly carbonates) and organic matter) may also be present, chemical precipitation and atmospheric contact, together with the prevailing environmental conditions, are determinant factors in the nature and importance of the impurity content of a deposit (Mendioroz et al., 1989) [1].

Obtained samples based on diatomite are used in a variety of ways, such as reinforcing, stiffening and hardening of organic solids, reducing adhesion between solid surfaces, increasing adhesion, increasing viscosity, surfactant effects, hydrophobic effects, absorbent, catalysts and cloud seeding (Zhaolun et al., 2005). Diatomite is abundant in many fields of the world and has unique physical characteristics, such as high permeability (0.1-10 mD) and porosity (35-65%) (Murer and Mobil, 2000), small particle size, low thermal conductivity and density (Hassan et al., 1999) and high surface area (Gao et al., 2005). The properties of diatomite’s surface, such as hydrophobicity, solubility, charge, acidity, ion exchange and adsorption capabilities, are highly governed by the presence of water, which is partially structurally connected to the crystal mesh of the diatomite, forming active hydroxyl groups on it (Yuan et al., 1997) [1].

Diatomite consists a wide range the diatomaceous of forms and the sizes, usually from 0,4 nanometers to 200 mm, in the structure containing up to 80-90% of emptiness.

Experimental part and results

Diatoms, unicellular micro-algae, are microscopic photosynthetic plankton found almost all over where there is water. These are single-celled autotrophic organism having a highly ornate

siliceous wall. They can occur in large amounts and forms (as in Fig.1), and the number of species is estimated to be over 100 000. Each type of diatom has a different formation and its own appearance as it can be seen in the Fig.1. No two species will have the same properties and features which is an attractive feature for the changing generations in the technological world. From the Fig. 1, which is SEM pictures of diversity of shapes and 3d structures in diatoms and Fig. 2, which is Optical microscopy photographs, can be seen a remarkable variety the diatom of forms, morphology and porous architecture in which some of the most widespread examples the diatom forms are visibly presented.

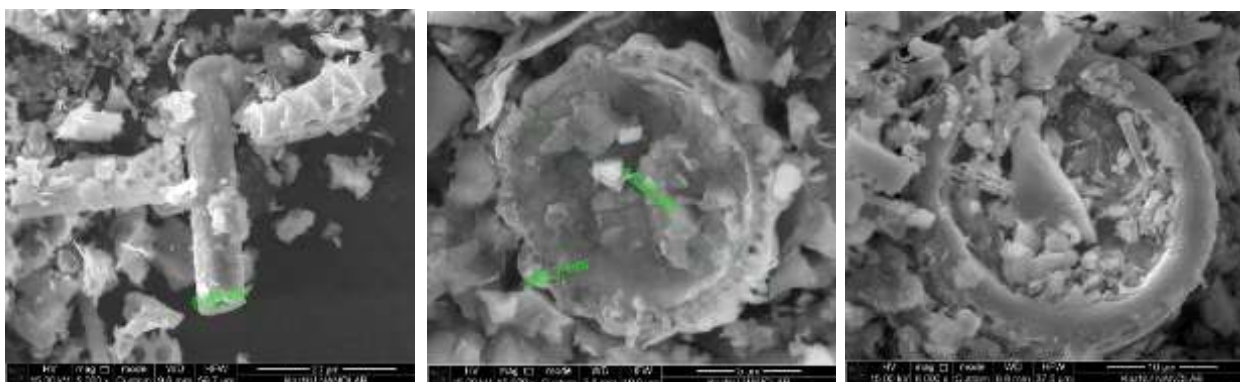


Fig.1 - Extraordinary diversity of shapes and 3d structures in diatoms built by silica

As diatomite is extracted from geological deposits, it may contain several impurity, such as organic substances and oxides of metals, namely: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O and P_2O_5 that can have an adverse effect on its properties of application. Thus, various ways of cleaning, such as thermal preliminary calcination and washing of HCl, were usually applied to improvement of distribution of the sizes of a time on diatomite by restoration of impurity from the truncated cones.

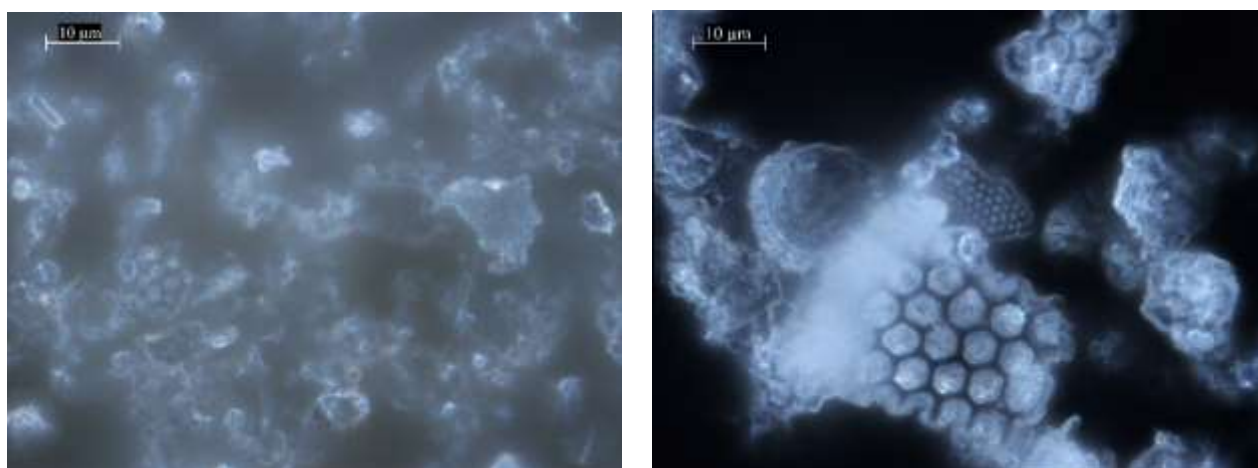


Fig.2 – Microscopic photos show the mineral composition of the diatomite original sample, the form and the appearance of the frustules

This variety of forms and ordered porous structures incontestably shows the accuracy and gloss of natural design on micro and nanoscale, giving a huge opportunity to use this material for broad application, such as the filtering environments for various inorganic and organic chemicals,

as absorbents, carriers of catalysts, fillers and also in pharmaceutical area. Besides, the surface of diatomite is characterized by existence the silanol groups which are the adsorption sites for an immobilization of chemical compounds.

Thus, diatomite is special interest among natural sorption materials. Concerning the applications connected with adsorption researches for determination of potential of the raw diatomite for restoration of heavy metals in water have been conducted.

However, despite the unique combination of physical and chemical properties and large amount of deposits of diatomite, its use as adsorbent for water treatment and as a catalyst carrier or support still has not been investigated properly in Kazakhstan.

Thus, to determine the textural parameters, the volume and average pore radius of the samples of the original diatomite, was taken the nitrogen adsorption isotherm at 77 K, which is shown in Fig. 3.

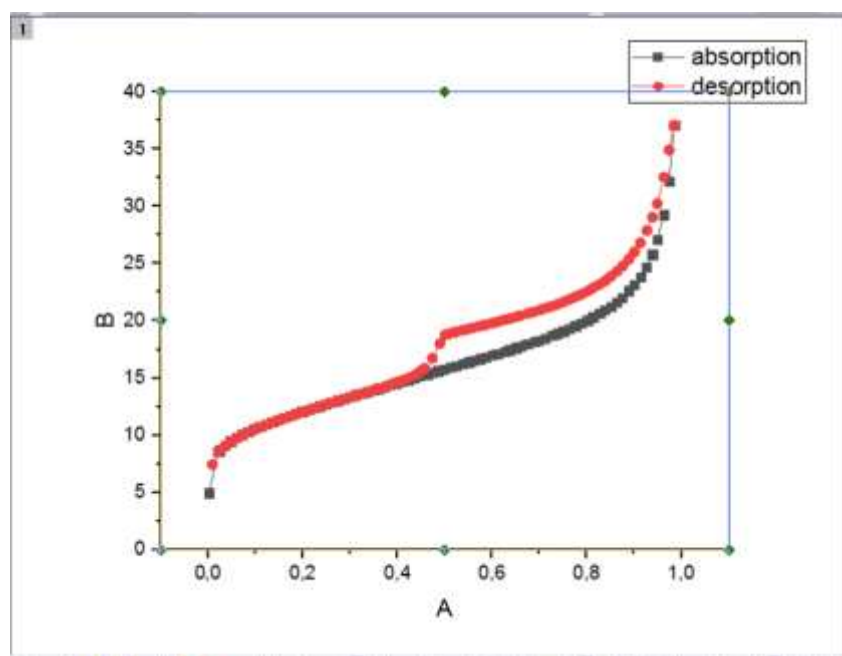


Fig.3 – Isotherms of adsorption-desorption of nitrogen for natural diatomite

That's why, the purpose of our laboratory is studying the chemical nature and texture of Kazakhstan's diatomite and obtaining sorbents from diatomite.

Currently, laboratory "Synthesis carbon nanomaterials in flame" working on application of diatomite for synthesis of sorbents, further using them in water remediation.

References

1. Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications. Hossam Elden Galal Morsy Mohamed Bakr Department of Chemistry, Faculty of Science, Suez Canal University, Ismailia, Egypt. Asian Journal of Materials Science 2 (3): 121-136, 2010.

УГОЛЬНЫЕ БРИКЕТЫ С ЗАЖИГАТЕЛЬНЫМИ СОСТАВАМИ

**Н.М. Рахова, И.А. Пустовалов, З.Л. Султанова, Л.Р. Сасыкова, Г.А. Спанова,
Ф. Ю. Абдракова, М.И. Тулепов, З.А. Мансуров**

г. Алматы КазНУ им. аль-Фараби, Институт проблем горения, tulepov@rambler.ru

Аннотация. В настоящей работе проведены работы по разработке технологии получения легковоспламеняющихся брикетов на основе каменного угля и пиротехнического состава. Эти брикеты имеют специальный зажигательный слой, состоящий из BaCrO_4 , нитрата аммония и горючего Mg воспламеняющийся от низкоэнергетических источников тепла. Оптимальное количество связующего 30 % картона при 70 % угольного шлама способствует процессам длительного горения состава с меньшей теплотворной способностью при этом происходит коксообразование связанное с процессами конденсации ароматических соединений

Одним из недостатков угля как топлива, является значительное дымообразование, для снижения количества вредных выбросов при технологии брикетирования угля появляется возможность ввода различных присадок, в качестве которых широко применяют камфору, нафталин или нитробензол для устранения образования дыма при горении. Функция работы этих связующих молекулярная ассоциация, при распаде молекул связующего образуются ненасыщенные соединения, легко вступающие в реакцию ассоциации с ароматической составляющей угля. В результате рекомбинации образуются более тяжёлые молекулы, не способные к улетучиванию, и при дальнейшем нагревании они распадаются вновь и вследствие значительно уменьшается дымообразование [1].

Для ускорения сгорания брикета можно вводить нитраты, диоксид марганца, оксид меди, оксид ванадия в количестве 0,03...0,06 %, а для замедления – минеральные наполнители (мел, каолин, бентонит), что уменьшает производственные затраты и существенно снижает скорость горения топлива по сравнению с кусковым углем [2].

В качестве испытуемого материала использовались угольные шламы (1–2 мм) 30-60 %, зольность – 14,5 %, влажность довели до – 50 %; в качестве связующего – бумажные отходы в виде картона 40-70 %, исходная влажность 5 % и эпоксидная смола 10%. Полученный образец представлен на рисунке 1.

При выборе температуры прокаливания брикетов необходимо, в первую очередь, иметь в виду физико-химические свойства компонентов брикетной смеси и результаты воздействия на них выбранной температуры. Основной целью прокаливания брикетов является повышение их высокотемпературной прочности за счёт получения кокса, который «цементирует» частицы угля. В процессе исследования по получению брикетов из угля месторождения Ой-Карагай было принято решение рассмотреть возможность использования синтетических отходов полиэтилена, полиэтилентерефталата, полипропилена, в качестве связующего.

Образцы угля с введенным зажигательными составами исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа при ускоряющем напряжении 10 - 30 кВ (рис 2-5).

Как видно из рисунков 2 и 3 в исходном угле после прокаливания одновременно происходит уменьшение размера его частиц и агрегирование частиц с образованием крупных агрегатов достигающих размера в 227,3- 289,9 нм.



Рисунок 1 – Брикет конусообразной формы с воздушным каналом.

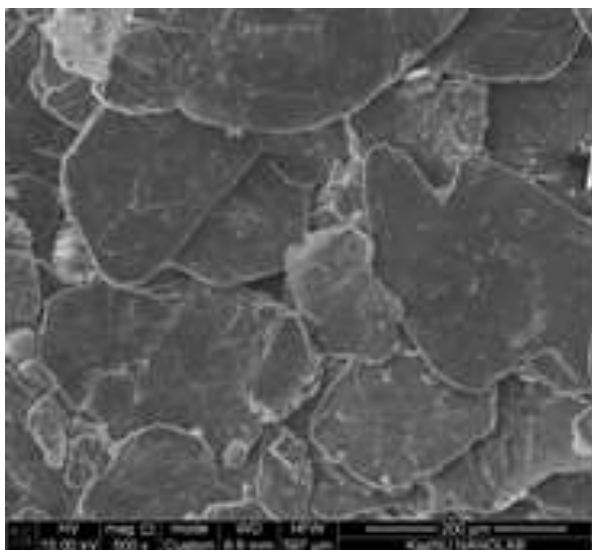


Рисунок 2 - Исходный уголь месторождения
Ой Карагай

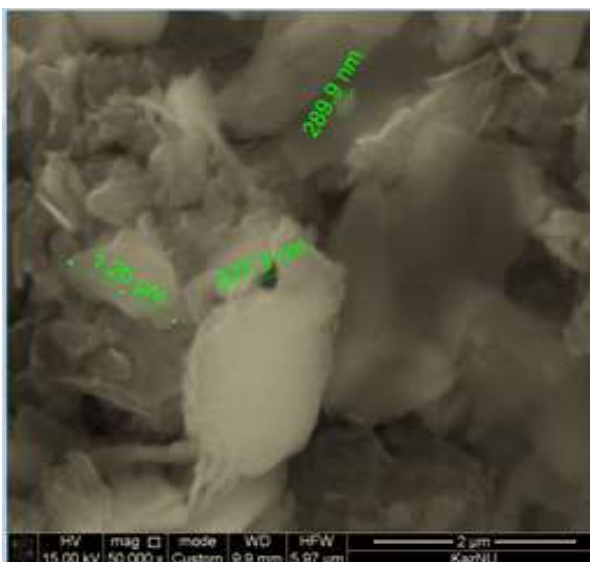


Рисунок 3 – Брикет после прокаливания

Отходы ПЭТФ представляют собой полутвердую вязкую массу, сохраняющую агрегатное состояние при температуре 25-30⁰С. Следовательно, при использовании их в качестве связующего и получения шихты однородного состава потребуется разогрев до температуры плавления -120 – 130 ⁰С. Данные сканирующей спектроскопии угля с полиэтилентерефталатом показали (рисунок 4), что эти соединения относятся к аморфным образованиям. В частности, органическая составляющая угольной мелочи представляет собой смесь различных рентгеноаморфных компонентов, присутствие и количество которых меняется в ряду метаморфизма.

Механическое диспергирование угольного брикета с ПЭТФ не вызывает разрушение агрегатов (рисунок 5).

Внедрение зажигательного состава в брикет не приводит к существенному уменьшению размеров и разрушению агрегатов, при этом значительная часть пиротехнического состава находится на поверхности угля в виде частиц с размерами от 145.8 до 368.6 нм преимущественно в виде «коагулянтов» (рисунок 5).

Вероятно, большая часть солей бихромата бария и горючего магния находится на поверхности, либо в порах угля, что не позволяет надежно его регистрировать методом сканирующей микроскопии.

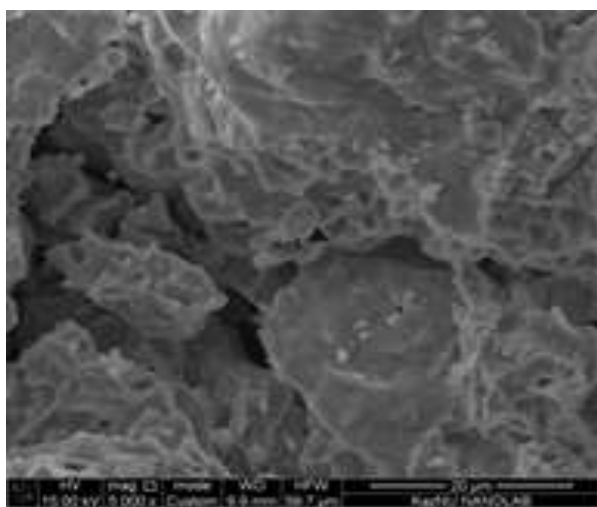


Рисунок 4 – Угольный брикет с ПЭТФ при температуры плавления -120 – 130 °С



Рисунок 5 – Угольный брикет с пиротехническим составом

Скорость нагрева и конечная температура являются основными факторами процесса прокаливания и определяют температурное поле в брикете. Различие температур в процессе нагрева по объему брикета определяет неравномерность усадки, создает опасные внутренние напряжения и оказывает отрицательное влияние на выход и качество брикетов [1].

В качестве зажигательного состава подбиралась смесь легкогорючих веществ и окислителей. В частности, зажигательным компонентом был выбран пиротехнический состав (ПС) ВаCrO₄ и нитрата аммония и горючего Mg. Пиротехнический компонент перемешивался с исходным углем, таким образом получался зажигательный слой, который содержит как горючий компонент (угольный шлак, картон), воспламенитель магний и окислители в виде нитрата аммония и хромата бария.

На рисунке представлены данные по продолжительности горения брикета от содержания зажигательного состава.

Как видно из рисунка 6, время горения зависит не только от содержания связующего, но и от состава компонентов и наличия зажигательного элемента.

Наиболее оптимальное количество связующего 30 % картона при 70 % угольного шлама способствует процессам длительного горения состава с меньшей теплотворной способностью при этом происходит коксообразование как процесс конденсации ароматических соединений, при этом происходит термическое разложение органической части связующего картона, сопровождающееся распадом молекул угольного шлама и улетучиванием наиболее лёгких молекул.

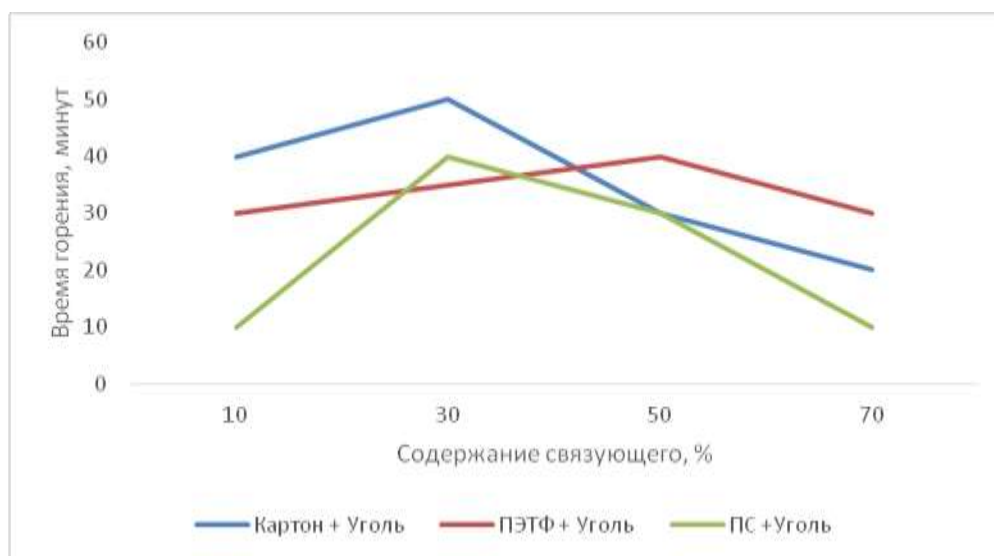


Рисунок 6- Зависимость времени горения брикета от содержания связующего

Как видно из рисунка 6, горение угля в присутствии полиэтилентерефталата (ПЭТФ) проходит через максимум при 50 % ном содержании и по времени горения достигает 40 минут. Поскольку в органических соединениях ПЭТФ связь углерода с посторонними атомами обычно слабее, чем связи между атомами углерода, то улетучивающиеся молекулы содержат относительно меньшую долю углерода. В результате атомных перегруппировок в нелетучем остатке ПЭТФ накапливаются наиболее прочные углеродсодержащие молекулярные структуры, а менее прочные исчезают. Происходит отбор связей по прочности, что и определяет общее направление всего процесса молекулярной ассоциации при пиролизе, а именно – прогрессирующее уплотнение молекулярной структуры.

Поскольку самой прочной и плотной является ароматическая структура, всякий процесс термического разложения органических веществ влечёт за собой ароматизацию нелетучего остатка и образование ароматических полициклов. Таким образом, присутствие в связующем веществе ароматических соединений обеспечивает получение более прочного кокса, и следовательно, более прочных брикетов. Эти соображения играют решающую роль при выборе веществ органического характера в качестве связующего для брикетирования угля с последующей его прокалкой.

Использование угольных шламов и бумажных отходов в виде картона позволяет получить простой в изготовлении и по составу топливный брикет и одновременно утилизировать угольные и бумажные отходы. Угольные шламы обеспечивают теплотворную способность топливного брикета. Бумажные отходы в основном слое обеспечивают его надежное горение. Наличие отверстия в брикете снижает выбросы вредных веществ в атмосферу.

Таким образом, мы получили брикеты, сформированные в виде цилиндра диаметром 40 мм, диаметр внутреннего отверстия 12 мм, длина брикетов 180-220 мм.

Литература

- 1 Ширшиков, В. И. Химия и технология производства древесно-угольных брикетов/ В. И. Ширшиков, В. Н. Пиялкин, В. В. Литвинов. – СПб.: Химиздат, 2012. – 196 с..
- 2 Кусков В.Б. Использование различных видов углеродсодержащего сырья для получения тепловой энергии / В.Б.Кусков, В.Ю.Бажин // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.582-586. DOI 10.18454/PMI.2016.4.582

ПОДБОР ГОРЮЧЕГО ЦЕМЕНТАТОРА, ПОЗВОЛЯЩЕГО ПРОИЗВЕСТИ КАЧЕСТВЕННОЕ ГОРЕНИЕ НЕКОНДИЦИОННЫХ УГЛЕЙ

**Н.М. Рахова, И.А. Пустовалов, З.Л. Султанова, Л.Р. Сасыкова, Г.А. Спанова,
Ф. Ю. Абдракова, М.И. Тулепов, З.А. Мансуров**

г. Алматы КазНУ им. аль-Фараби, Институт проблем горения, tulepov@rambler.ru

Аннотация. В данной работе определены оптимальные условия получения угольных брикетов. Анализ полученных результатов показал, что прочность при сжатии брикетов, изготовленных с использованием модифицированного гудрона и битума выше нормируемого показателя на 15-35 %. Зольность колеблется в пределах 15-18 %, несмотря на то, что она несколько выше в брикетах с модифицированным гудроном, все же на 27 % меньше нормируемого показателя.

Использование гудрона в качестве связующего для брикетирования осложнено избыточным содержанием в его составе остаточных масел, что отрицательно сказывается на адгезионных свойствах [1].

С целью ускорения процессов окисления и улучшения адгезионной способности системы «уголь – связующее» предлагается введение в гудрон в качестве структурно-активной добавки технического углерода, который, благодаря своим адсорбционным свойствам и структуре, способен сорбировать часть низкомолекулярных масел и ускорять процессы окисления гудрона до битуминозного состояния при последующей термической обработке.

На начальном этапе исследования рассматривалось влияние содержания влаги угля на механические свойства брикетов, которое играет важную роль в механизме образования брикета.

Влага, находящаяся на поверхности угольных зерен, создает гидратную пленку, влияющую на прочность соединения связующего и угля. Многочисленными исследованиями доказано, что при избытке влаги на поверхности угля образуется жидкая пленка, не позволяющая связующему прочно прилипнуть к углю, при этом смачивающая способность связующего уменьшается и механическая прочность брикетов снижается.

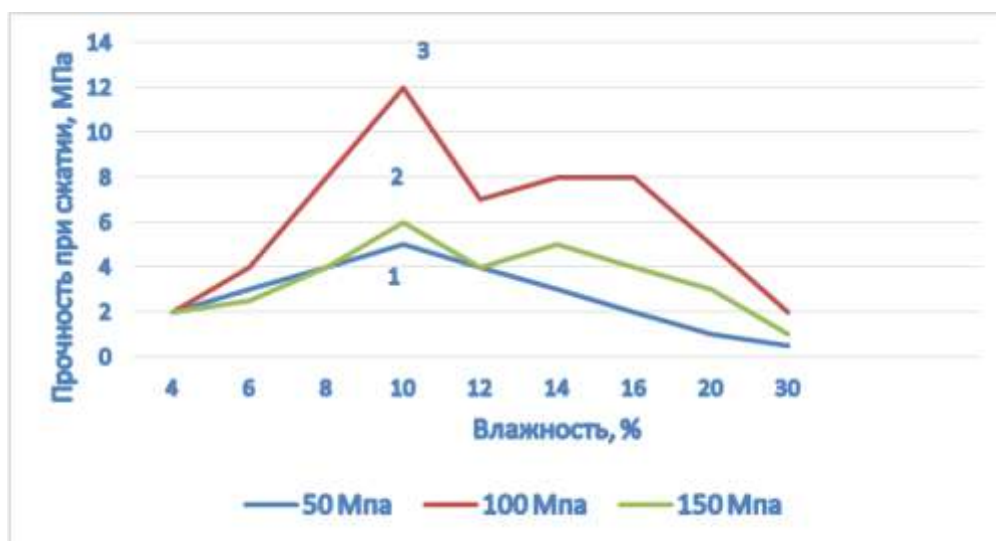
Оптимальное значение влажности брикета устанавливалось по значениям прочности при сжатии образцов при минимальном и максимальном давлении прессования. Анализ полученных результатов показал, что прочность при сжатии образцов максимальна при влажности угля 10-11 %.

Анализ рисунка 1 показывает, что при влажности отходов с 5 до 10 % и выше прочность и соответственно плотность брикетов увеличивается, но дальнейшее повышение влажности худшим образом сказывается на прочности брикетов. Установлено, что наиболее прочные брикеты получаются при влажности исходной смеси в диапазоне 10 %. При увеличении влажности от 10 до 30 % прочность брикетов уменьшается. Таким образом, качество брикетов в значительной мере зависит от влажности исходной смеси. Оптимальная влажность – 10 %, при такой влажности достигаются наилучшие механические характеристики брикетов.

Увеличение содержания влаги в угле от 12 до 20% оказывает ослабляющее влияние на адгезию между углем и связующим из-за резкого нарушения непосредственных

адсорбционных контактов в межфазной зоне, что и приводит к падению прочности. Следовательно, оптимальной для брикетирования является влажность воздушно-сухого состояния угля, находящаяся в пределах 10-11%.

Значительную роль в процессе брикетирования также играет подготовка угольной шихты. Ситовый состав угля и распределение зерен различной крупности в шихте должны соответствовать ее максимальной уплотняемости, при которой обеспечиваются наибольшая прочность контактов между зернами и высокая прочность брикетов при минимальном расходе связующего на брикетирование.



состав: уголь (85%) : гудрон (15%)

Рисунок 1 – Влияние содержания влаги угля на прочность брикетов, полученных при давлении прессования 50 (1), 100 (2) и 150 МПа (3)

Принцип подбора смеси частиц различной крупности оптимального насыпного веса основывается на теории наиболее плотной упаковки зерен. При неправильно выбранном ситовом составе шихты или плохой ее подготовке пространство между зернами угля заполняется связующим или его смесью с мелкими зернами угля, нарушается необходимая связь между угольным зернами, что делает невозможным получение брикетов необходимой прочности [2].

Исследования по влиянию гранулометрического состава угля на механические свойства брикетов (рис. 2) показали, что повышение прочности на сжатие особенно заметно в брикетных образцах, содержащих уголь с наименьшей крупностью (класс угля 1,5 мм). Это обусловлено тем, что при брикетировании тонкоизмельченного угля количество взаимодействующих поверхностно активных контактных групп со связующим максимально, возрастает роль так называемых активных центров на твердой поверхности, усиливается адсорбционное взаимодействие на границе твердой и жидкой фаз, эффективнее протекает диффузия мальтенов связующих в поры и трещины угля, что неизбежно приводит к увеличению прочности. В результате исследований установлено, что прочность композиционных составов, состоящих из зерен угля крупностью 3мм, примерно в 3 раза ниже прочности брикетов, полученных из угля крупностью 1,5 при одинаковых параметрах брикетирования, что связано с тем, что при прессовании происходит разрушение крупных

угольных зерен и образование дополнительных поверхностей, не смоченных связующим. Несмотря на то, что образцы, изготовленные только из угольной пыли (степень помола 1, рис. 2) и смеси (степень помола 3, рис. 2), дают более высокие показатели прочности при сжатии, их использование для брикетирования не рационально в связи с введением в технологический цикл трудоемких операций измельчения и отсева, поэтому, для дальнейших исследований использовался уголь с оптимальным размером частиц менее 2,5 мм.

Интенсивность сцепления частиц брикетируемого угля в значительной степени возрастает с увеличением давления прессования, поэтому следующий этап исследований предусматривал оценку влияния давления прессования на механические свойства брикетов на композиционных составах, содержащих в качестве связующего гудрон Павлодарского НПЗ, результаты которой представлены на рис. 3. Прессование производилось при варьировании давления от 50 до 200 МПа, влажность угля при этом была оптимальной.



Рисунок 2 – Влияние степени помола угля на прочность брикетов, МПа

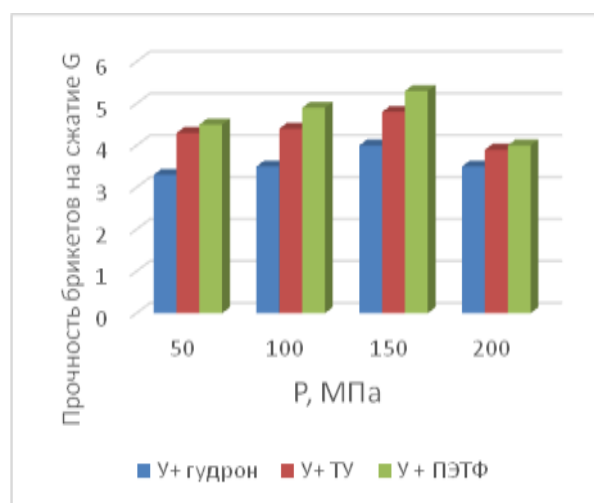


Рисунок 3 – Зависимость прочности брикетов от давления прессования

Анализ полученных результатов показал, что прочность брикетов повышается с увеличением давления прессования до 150 МПа, затем начинает падать. Установлено оптимальное давление прессования равное 150 МПа.

Исследование влияния режимов термообработки на механические свойства брикетов (рис. 4), показало, что прочность при сжатии брикетов увеличивается с ростом температуры конечной обработки и достигает максимального значения при 230 °С с выдержкой при этой температуре 180 мин, повышение температуры выше 230 °С приводит к возгоранию и разрушению брикетов.

Рост прочности с температурой, вероятнее всего, связан [8] с увеличением скорости процесса окисления гудрона. В результате окислительной полимеризации и поликонденсации связующего происходит его отверждение, образование твердых высокомолекулярных соединений, обеспечивающих прочную связь зерен брикетов.

Далее, при расходе связующего более 15% (в случае битума) и более 30% (в случае модифицированного гудрона) прочность при сжатии начинает падать, что, возможно, объясняется пристенным эффектом, т.е. образованием пленки на поверхности образца,

которая препятствует процессу окисления связующего в объеме изделия. Данное обстоятельство влияет не только на прочность брикетов, но и определяет оптимальный расход связующего.

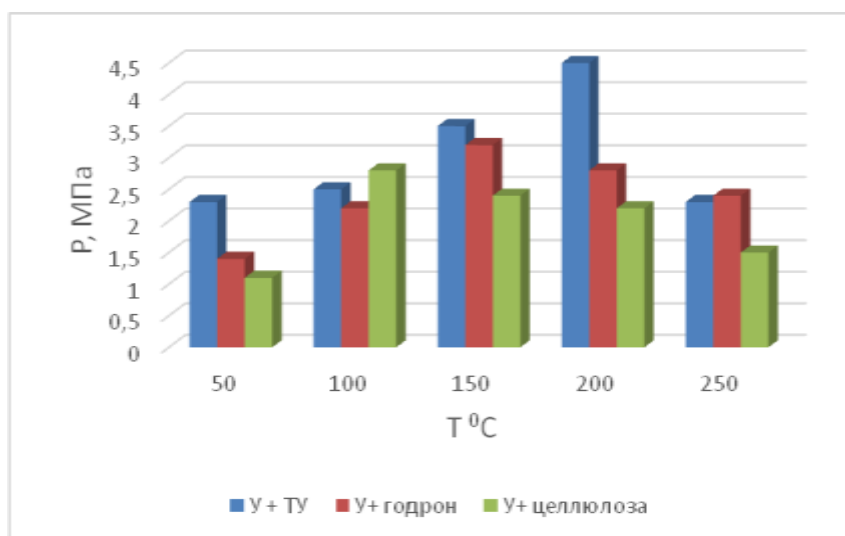


Рисунок 4 – Влияние режимов тепловой обработки на механические свойства брикетов

Для разработанных брикетных составов были определены следующие основные характеристики: прочность при сжатии, зольность, выход летучих веществ, общее содержание серы, общее содержание водорода, водопоглощение, массовая доля влаги, высшая и низшая теплоты сгорания, все эти характеристики сведены в таблицу 1..

Таблица 1 - Основные технические характеристики буроугольных брикетов

№	Состав	сж, МПа	Ad, %	Vdaf, %	W, %	Qdaf s ккал/кг	Qg i ккал/кг
1	Уголь+гудрон	6.1	17	46	2,4	6654	5432
2	Уголь + ТУ	8.14	15	43	1,2	6210	4254
3	Уголь+ ПЭТФ	10,4	14	40	2,4	6862	5020
4	Угол+ бентонит	12.5	19	37	2.5	6952	5352

сж – предел прочности при сжатии, МПа; Ad – зольность на сухое состояние топлива,%; Vdaf –выход летучих веществ,%;

W –водопоглощение,%; Qdaf s –высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние топлива, ккал/кг;

Qg i – низшая теплота сгорания на рабочее состояние топлива, ккал/кг

Анализ полученных результатов показал, что прочность при сжатии брикетов, изготовленных с использованием модифицированного гудрона и битума выше нормируемого показателя на 15-35 %. Зольность колеблется в пределах 15-18 %, несмотря на то, что она несколько выше в брикетах с модифицированным гудроном, все же на 27 % меньше нормируемого показателя. Содержание серы в разработанных брикетах – ниже в 7-15 раз, водопоглощение – ниже на 40-60 %.

Содержание летучих веществ является одним из важных критериев для характеристики буроугольных топлив с точки зрения дымности. Получаемые при оптимальных

технологических параметрах и составах брикеты, по содержанию летучих веществ, относятся к категории дымных бытовых твердых топлив. Сжигание полученного топлива при 850 °С показало, что возгорание брикетов происходит в течение 110-113 с, причем незначительные выделения копоти при загорании и горении наблюдаются для брикетных образцов, содержащих как немодифицированный, так и модифицированный гудрон.

Водопоглощение брикетов составляет 1,8-2,5 %, при этом остаточная прочность брикетов снижается на 25-30%. Это объясняется созданием гидрофобизирующих пленок из связующих вокруг частицы угля. Также все образцы характеризуются отсутствием слипаемости друг с другом.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в лабораторных условиях оптимальными параметрами получения качественных топливных брикетов являются:

- крупность угля 0-2,5мм; - влажность угля 10-11 %; - давление прессования 150,0 МПа;
- температура обработки 230 °С ; - время термообработки 180 мин.

Литература

1 Валарович М.П., Гамаюнов Н.И., Цепляков О.А. Роль влаги в процессе брикетирования гидрофильных дисперсных материалов// Физико-химическая механика дисперсных структур. - М.: Наука, 1966. – с.265-269.

2. Елишевич А.Т. Брикетирование угля со связующими. – М.: Недра, 2002.-160с.

STUDY OF SOOT PRECURSOR FORMATION IN HYDROCARBON FLAMES

¹Auyelkhanzy M., ²Slavinskaya N.A., ¹Lesbayev B.T., ^{1,3}Prikhodko N.G., ¹Mansurov Z.A.

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

²Department Coolant System, GRS, Boltzmann Str. 14, 85748, Garching, Munich, Germany

³Almaty University of Energetics and Communications, Baitursynov Str. 126, 050013, Almaty, Kazakhstan

auyelkhanzy@gmail.com

Abstract. On the base of obtained experimental and numerical work the mechanism of graphene formation in a laminar, fuel – rich, sooting hydrocarbon flames was created. This mechanism provides a fundamental understanding of the graphene formation and their growth in a fuel – rich flame.

Soot and soot precursors, such as PAHs and graphene are nano-sized carbon particles formed in the combustion process. Soot is known to cause adverse health and environmental effects. By increasing radiation heat transfer, soot reduces the efficiency and durability of engine systems, such as diesel engines and gas turbines. Because of the strong association with health, environmental, and technical concerns, soot and soot precursors formation has drawn attention from the energy intensive industries. Emission standards are set to include particulate emission. To effectively facilitate these developments, a strong, comprehensive understanding of soot formation is required.

This present work is devoted to experimental and numerical study of soot precursors, such as PAHs and graphene formation in propane-oxygen and benzene-oxygen flames at low- and atmospheric pressure. The experimental studies of graphene formation and synthesis of single- and multi- layer graphene in propane-oxygen and benzene-oxygen flames at low- and atmospheric-pressure with and without application of electric potential to nickel substrate were performed. The experimental parameters of synthesis of graphene and influence of electric potential to graphene formation in propane-oxygen and benzene-oxygen flames are presented in [1-3]. It is stated, that graphene formation in C₃H₈ and C₆H₆ hydrocarbon flames as at low-pressure, and at atmospheric-pressure, occurs in the pre-sooting zone, and the graphene formation zone at low pressure is more extended with pressure increasing from 40 to 100 Torr.

The numerical study of soot precursors, such as PAHs formation was performed using a detailed reaction mechanism for low- and high- temperature oxidation and pyrolysis of a-, p-C₃H₄, C₃H₆, C₃H₈ and C₆H₆ hydrocarbons. Detailed reaction pathways for allene and propyne oxidation are presented in [4,5]. The detailed chemistry of allene and propyne is a part of earlier published C₂ mechanism of Slavinskaya [6] which consists of 111 species and 920 reversible elementary reactions. The numerical calculations have been performed with Chemkin and Chemical Workbench software.

The formation pathways of soot precursors on the base of the rate-of-production analysis were studied. It was established that the allene and propyne play the major role in formation of acetylene (C₂H₂) and propargyl radical (H₂CCCH). Benzene formation goes mostly through propargyl radical recombination in rich flames. The i-C₄H₅ radical and benzene play a critical role in naphthalene formation. The methyl radical (CH₃), ethylene (C₂H₄), vinylacetylene (C₄H₄) radical, i-C₄H₅ radical, phenyl radical (A1-), benzyl (C₇H₇) play the key role in the formation of styrene. Benzene and styrene are the main path in PAHs formation, such as acenaphthalene (A2R5), phenanthrene (A3), pyrene (A4) and benzo(a)pyrene (BAPYR).

On the base of the present numerical and experimental work was established that first aromatic ring – benzene, is formed via the reaction $\text{H}_2\text{CCCH} + \text{H}_2\text{CCCH} \rightleftharpoons \text{A1}$. Benzene reacts with small soot precursors: small radicals, C_2H_3 , H_2CCCH , C_3H_4 , H_2CCCCH , C_4H_5 , C_5H_5 , and molecules, C_2H_2 , C_4H_2 , C_4H_4 ; and as results is formed PAHs. The further growth of PAHs – pyrene, is assumed to be led to graphene formation. The growth and oxidation of the graphene by heterogeneous reactions led to soot formation.

Earlier, Mauss et al. [7] proposed the detailed chemistry soot model, which is essentially subdivided into three parts – gas phase chemistry, polymerization of PAH and formation and growth of soot particles. This soot model was supplemented by graphene formation stage. According to the present experimental results graphene is formed pre-sooting zone as at low pressure, as at atmospheric pressure. Schematic illustration of the soot model [7] supplemented by graphene formation stage and its growths to soot is shown in Figure 1.

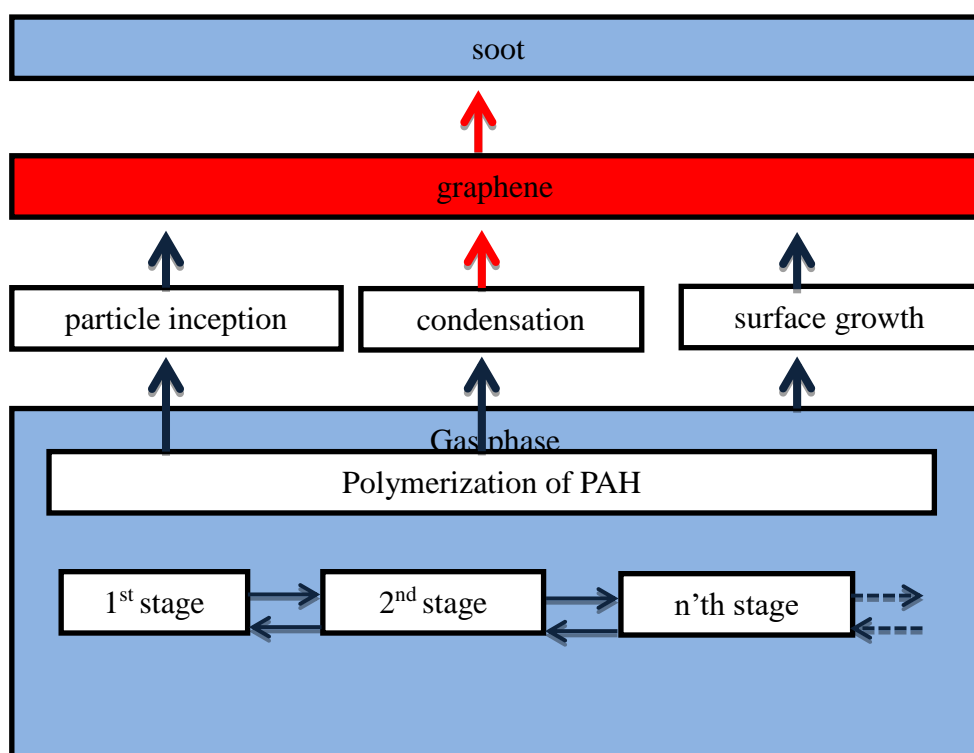


Figure 1 – Schematic illustration of the soot model

This soot model, which are supplemented by graphene formation stage provides the fundamental understanding about the highly complex and poorly understood soot formation processes.

References

- 1 Prikhodko N.G., Auyelkhanzy M., Lesbaev B.T., Mansurov Z.A. Synthesis of graphene films in a flame // Russian Journal of Physical Chemistry B. -2014. - Vol. 8, № 1. - P. 61-64.
- 2 Mansurov Z.A. Soot formation. - Almaty: Kazak University, 2015, - P. 167.
- 3 Prikhodko N.G., Smagulova G.T., Rakhymzhan N., Auyelkhanzy M., Lesbayev B.T., Nazhipkyzy M., Mansurov Z.A. Synthesis of single-layer graphene in benzene-oxygen flame at low pressure // Combustion Science and Technology. - 2018. - Vol. 191. - P. 1-12.

4 Slavinskaya N.A., Chernov V., Whitside R., Starke J.H., Mirzayeva A., Abbasi M., Auyelkhanzy M. A modeling study of acetylene oxidation and pyrolysis // *Combustion and Flame*. (to be published).

5 Auyelkhanzy M., Abbasi M., Slavinskaya N., Mansurov Z. Reaction mechanism for the oxidation of allene and propyne // *Bulletin of NANRK*. - 2017. - Vol. 6. - P. 5-12.

6 Auyelkhanzy M., Slavinskaya N.A., Shabanova T.A., Mansurov Z.A. A modeling study of allene oxidation and pyrolysis // *News of NANRK, series chemistry and technology*. - 2018. - Vol. 1, № 427. - P. 12-19.

7 Mauss F., Trilken B., Breitbach H., Peters N. Soot formation in partially premixed diffusion flames at atmospheric pressure / Ed. H. Bockhorn. – Springer: Verlag, 1994. - P. 325-349.

ПРИМЕНЕНИЕ 3D ПРИНТИНГА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ

Султахан Ш.Т., Наурзбаева Г., Нажипкызы М., Мансуров З.А.

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

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040 пр. аль-Фараби, 71

Shynggyskhan.1@gmail.com

Получения изделия определенной сложной формы является важным, так как для соответствия сегодняшним тенденциям нужно изготавливать изделия быстро и очень высокой точности. На сегодняшний день новым распространённым методом изготовления изделия является аддитивная технология более известная как 3D принтинг. Он основывается на послойной изготовлении «слой за слоем». На сегодняшний день технологии 3D печати можно разделить на следующие методы: FDM (fused deposition modelling), Технология Polyjet, LENS (laser engineered net shaping), LOM (laminated object manufacturing), SL (Stereolithography) Стереолитография, LS (laser sintering), 3DP (three dimensional printing) и т.д.. С развитием техники и научного прогресса его число еще прибавляются.

Продвижение 3D технологии дало возможность на создание 3D моделей из разных материалов. Этими материалами являются полимерные материалы, металлы, цемент, керамика, биоматериалы и т.д. Самым распространенным из них является полимерные материалы. Для печати они хорошо подходят, и являются самым дешевым методом изготовления изделия основанном на 3D печати. Основным недостатком печати полимерными материалами является, то что полученные материалы термический не устойчивые, и при 100°C изделия уже теряют свои механические свойства, тем самым делая не пригодным для применения.

Развитие материалов для печати основывается на том что классические материалы как ABS, PLA, и т.д. имеют свои недостатки. К примеру Пластик PLA является экологический чистым, но имеет ограниченный запас прочности. И для придания необходимой прочности полимер модифицируют волокнистыми материалами как углеродные нанотрубки, стекловолокна. И по результату их исследования модифицированный такими способами материал имеет большую механическую прочность чем обычный PLA пластик.

Самым большим направлением 3D печати является печать биосовместимых заменителей костей. Такими материалами являются керамические материалы и металлы. Металлические изделия в основном изготавливаются лазерными методами (SLM), и струйного плавления порошков металла (Power bed fusion (PBF), Direct energy deposition (DED)). Для изготовления металлических изделия используют металлы или их сплавы. Часто для печати для замены костей используют титан, так как этот металл в большинстве случаев не отторгается организмом, и образующиеся поры при печати создают условие для проращивание организмом.

Передовым материалом для 3D печати является керамические материалы. Так как керамика не окисляется как металлы и имеет высокую механическую прочность, и он не разрушается при высоких температурах. Для печати керамических изделия используются 3D технологии как FDM, Ceramic stereolithography (CSL). Для печати CSL технологии используют фотоотверждающееся связующее для скрепления высокодисперсной керамики.

Процесс печати происходит посредством печати слой за слоем. Сначала насыпается определенный слой керамики со связующим веществом, потом лазером связывается места, определенные программой. После слой засыпается еще одним слоем и так повторяется печать слой за слоем. После печати керамическое изделие спекается. После получают твердый готовый материал. Технология FDM печати является самой бюджетной в сравнении с другими методами. И его доступность делает его применимым для широкого пользования.

По технологии FDM печати можно печатать катализаторы на основе оксида алюминия и с добавками как медь. И посредством 3D прintrинга можно придать катализатору оптимальную форму для производства каталитических процессов.

Аддитивные технологии делают процесс изготовления изделия с определенной формой быстрее, и экономичнее, и в процесс печати является безотходным, или имеет мало отходов. И конечный продукт в основном не требует последующей обработки.

Литература

1. Carmen R. Tubío, J. A. (2016). 3D printing of a heterogeneous copper-based catalyst. *Journal of Catalysis*, 110-115.
2. Lim Chin Hwa, S. R. (2017). Recent advances in 3D printing of porous ceramics: A review. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 323-347.
3. Papiya Biswas, S. M. (2019). 3D extrusion printing of magnesium aluminate spinel ceramic parts using thermally induced gelation of methyl cellulose. *Journal of Alloys and Compounds*, 419-423.
4. Pedram Parandoush, D. L. (2017). A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites. *Composite Structures*, 36-53.
5. Shannon L. Taylor, A. J. (2018). NiTi-Nb micro-trusses fabricated via extrusion-based 3D-printing of powders and transient-liquid-phase sintering. *Acta Biomaterialia*, 359-370.
6. Tuan D. Ngoa, A. K. (2018). Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B*, 172-196.

THE MOST EFFICIENT SOLID FUEL FOR ROCKET LAUNCHING

B. Serikbayev, G. Tureshova

Al-Farabi Kazakh National University 71, Almaty, Kazakhstan
BeKa1707@mail.ru

Generally, things which compared with space exploration mostly important. Developing of spaceships must be very aware, and safe combustion of fuel is one of the most necessary cases of space exploration. Also, profit of the fuel combustion should be biggest amount of heat, as possible, without risk of accident. Reference of this conclusion took from [<https://geektimes.ru/post/286230/>]. Therefore, it should be said, that is important to determine which solid fuel is most profitable. I chose solid fuel, because liquid one became on the backstage, which fact compared with dangerous and unstable combustion of it.

I took 4 kinds of most perspective solid fuels: Nitrate cellulose, Ontogeny, Nitroglycerine, Hexogen.

Previously experience based on article of perspective rocket fuels, which wrote by Ministry of Defense of Russian Federation

Question: Which solid rocket fuel produce a biggest amount of heat?

Hypothesis: Most efficient solid fuel will be ballistic solid fuel, which consisted of nitrate cellulose. Because basing on the already given information, this kind of fuel has optimal indexes for heat yield in rocket engines.

Description of the experiment to test working hypothesis including the following:

a. Independent variable:

Type of solid fuel

b. Dependent variable:

Amount of heat emitted from combustion : $E(J)$

c. Controlled variables:

Kind of Combustion chamber, where we will fire our fuels[Scale of chamber (m^2)]; Time of combustion(s); Concentration of fuels(mole/l); Pressure in chamber(pascal); Mass of the fuel(g).

d. Method of this research consists of experimental character, which based on majoring amount of heat in combustion chamber model by special sensors. I chose this method, because practical experience can gives us real information.

e. Major equipment:

1) Combustion chamber model, which based on RE-170

2) Nikon d3100

3) Heat sensor FPE80BF-DIF-C

f. Detailed description of all the materials required for the experiment.

g. Materials that we will use in experiment is solid rocket fuels, which produced by work partners. But also, institute should buy import fuels in case of “K”-note. We will take 2000g of each fuels:

1) Nitrate cellulose fuel

2) Ontogeny fuel

3) Nitroglycerine fuel

4) Hexogen fuel

h. Laboratory of Institute of space researches

i. Estimated time is about 2 days and realization of the experiment planes on 25 January of 2018

j. Personnel for realization of the experiment consists of whole research group of 5 persons

k. It should be noticed, that's experiment uses dangerous compounds, which can accidentally burst. Therefore, highly recommended wear special uniform before starting experiment. Also, every member of research group must remember, that just a little amount of fuel can be required. Laboratory must equipped by fire-resisting system.

l. Possible problems during the experiment and ways of their solution:

1) Quality of available fuels can be analyzed in lab, but it possible that fuels won't standard of indicators. Before experiment should buy more fuel samples from different sources.

2) Incorrectly work of electro system. Turn on autonomic sub generators which installed in laboratory.

m. A detailed description of experimental procedure:

1) Prepare all fuel samples in mass of 500g

2) Prepare combustion chamber (fill in one of the fuels)

3) Turn on sensors

4) Start combustion chamber with filled fuel and record amount of heat, by sensor, which calculates already amount of heat

5) Put numbers (amount of heat) in table

6) Clean up chamber of fuel

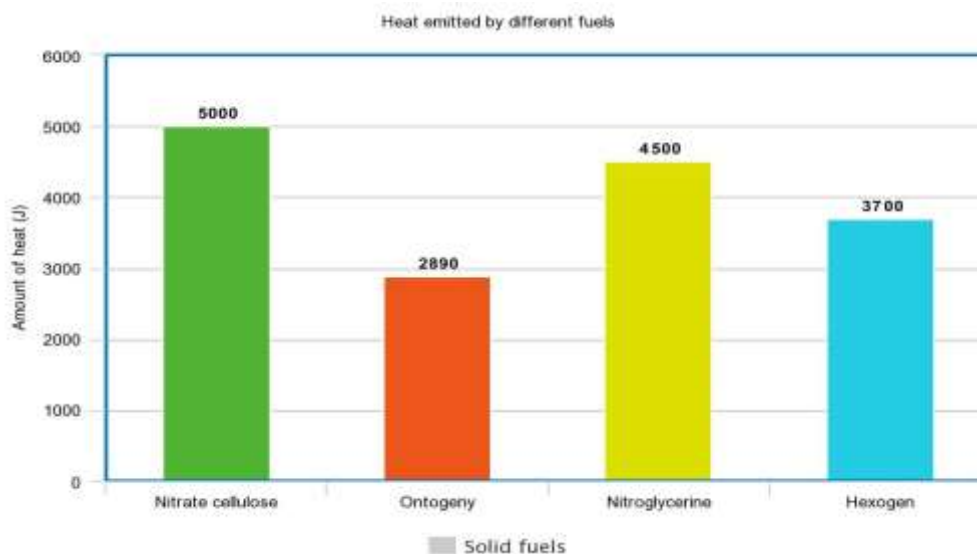
7) Repeat experiment with another sample

n. Repetitions of the experiment needs 3 times for each fuel, cause there is some possibility of deviations.

o. Chamber has window, where opposite of it will installed recording camera.

p. Data analysis doesn't need any formulas and programs (despite Excel), besides sensors which will calculate amount of heat.

q. We can build bar chart:



r. Hypothesis is correct, as it was predicted. Ballistic solid fuel, which consisted of nitrate cellulose, gave highest level of heat, and now nitrate cellulose based fuel can be used for further rocket launches.

References

1. Саға о ракетных топливах [<https://geektimes.ru/post/286230/>].
2. David Greatrix, Ivett Leyva, Dario Pastrone, Valsalayam Sanal Kumar, and Michael Smart. Chemical Rocket Propulsion, 2012.

МЕТОДЫ СНИЖЕНИЯ ПРОБИВНОЙ СПОСОБНОСТИ ФРОНТА ПЛАМЕНИ В ШАХТЕ

**З.А. Мансуров, М.И. Тулепов, Ю.В. Казаков, Ф.Ю. Абдракова,
З.Л. Султанова, А.С. Ахинжанова, Д. Шалтыкова, С. Мадиев**

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

Аннотация: В данной статье рассматривается способ локализации взрывов метаново-пылевой смеси в угольных шахтах, путем создания водного заслона (повышенной плотности) на пути распространения фронта пламени и раскаленных частиц, с применением высокоэнергетического пиротехнического состава на основе наноалюминия.

В процессе добычи полезных ископаемых закрытым шахтным способом, велика вероятность скапливания метано-пылевой взвеси. Часто это приводит к несчастным случаям, связанным с катастрофическими взрывами газа и пыли. Такие взрывы газа и угольной пыли относятся к авариям с наиболее тяжкими последствиями в социальном и экономическом плане [1]. Нередко они сопровождаются групповыми несчастными случаями, в отдельных случаях уносят сотни человеческих жизней. За последние 30 лет на шахтах Российской Федерации произошло более 20 катастрофических взрывов газа и пыли, на относительно малоаварийных польских шахтах – 15 взрывов метановоздушной смеси, при этом пострадало 426 человек, в том числе 219 – смертельно. Наибольшее число несчастных случаев фиксируется на шахтах Китайской Народной Республики (КНР): только за последние 15 лет более 30 мощных взрывов, в результате которых погибли свыше 2 тыс. человек [2]. За последние 25 лет в Казахстане на угольных шахтах произошли 15 взрывов, что привело к более чем 100 летальным исходам [3].

Экспериментальная часть

Локализация и предупреждение взрывов в угольных шахтах — это сложная организационно-техническая задача. Способы локализации взрыва пылегазовоздушных смесей в выработках являются предметом научных исследований.

Целью данного исследования являются разработка методов по снижению пробивной способности фронта пламени и раскаленных поражающих элементов, распространяющихся в замкнутом пространстве шахт.

Во время испытаний составы готовились с различным соотношением компонентов: гранулированная аммиачная селитра (АС), бездымный порох, магниевый порошок, наноалюминий. Состав тщательно перемешивался и вводился в водоустойчивый патрон. Инициирование осуществлялось при помощи электричества через нихромовую нить. Проводились исследования на пробивную способность завесы, состоящей в первом случае из воды и во втором случае из насыщенного раствора поваренной соли.

Результаты и обсуждения

На первом на этапе исследования в лаборатории разрабатывался пиротехнический состав. Исследовались свойства 6 разных по составу смесей.

X International Symposium
 «THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF CARBON AND NANOENERGETIC MATERIALS»
 X халықаралық симпозиумы
 «ФИЗИКА ЖӘНЕ ХИМИЯ КӨМІРТЕКТІ ЖӘНЕ НАНОЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР»
 X Международный Симпозиум
 «ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ И НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ»

1. АС-50%, Бездымный порох-45%, Mg – 3%, Наноалюминий – 2%.
2. АС-50%, Бездымный порох-45%, Mg – 2%, Наноалюминий – 3%.
3. АС-50%, Бездымный порох-40%, Mg – 6%, Наноалюминий – 4%.
4. АС-45%, Бездымный порох-50%, Mg – 3%, Наноалюминий – 2%.
5. АС-45%, Бездымный порох-50%, Mg – 2%, Наноалюминий – 3%.
6. АС-40%, Бездымный порох-50%, Mg – 6%, Наноалюминий – 4%.

Таблица 1– Глубина поражения сквозь водный заслон

№	АС/БП, масс %	Mg/Наноалюминий, масс, %	Детонация	Глубина поражения сквозь водный заслон толщиной 50мм, мм
1	50/45	3/2	+	6,2
2	50/45	2/3	+	6,5
3	50/40	6/4	+	6,6
4	45/50	3/2	+	5,5
5	45/50	2/3	+	6
6	40/50	6/4	+	6,5

Из результатов видно, все 6 составов детонировали безотказно. По своим физико-химическим характеристикам отличаются незначительно. Составы с большим процентным содержанием алюминия показывали лучшую пробиваемость. В ходе лабораторных экспериментов был выбран оптимальный по составу пиротехнический состав: Аммиачная селитра – 50%,(порошок) Бездымный порох – 45%, Mg – 3%, Наноалюминий – 2%.

Второй этап исследования представлял собой имитацию взрыва в тоннеле шахты и поперечного движению фронта пламени и поражающих элементов, взрыву пиротехнического состава, распыляющему воду, и создающему 80 мм по толщине водяной султан. Данный эксперимент воспроизводился в большой емкости (бочке), в которой создавались два перекрестных взрыва.

Стоит отметить, что цистерна наполнялась водой повышенной плотности, путем добавления и растворения в ней поваренной соли. Для чего провели дополнительные исследования, прямым выстрелом из мортиры по стеариновой мишени.



Рисунок 1– Мишени после выстрелов с частичным и полным проникновением

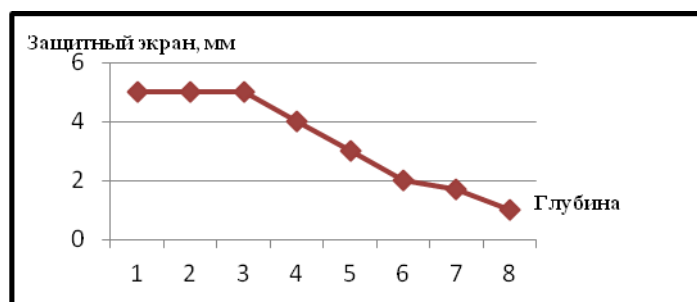


График 1– Эффективность защитного водного экрана



График 2– Эффективность защитного экрана с поваренной солью 25%.

Как видно из графиков, вода с растворенной поваренной солью имеет большую плотность, и соответственно более высокие защитные свойства.

1. Из мортиры заряженной порохом и поражающими элементами (картечь, дробь, гвозди) производился выстрел, инициирование производилось с помощью охотничьей спички, в направлении шарика с газовой пропаново-бутановой смесью.



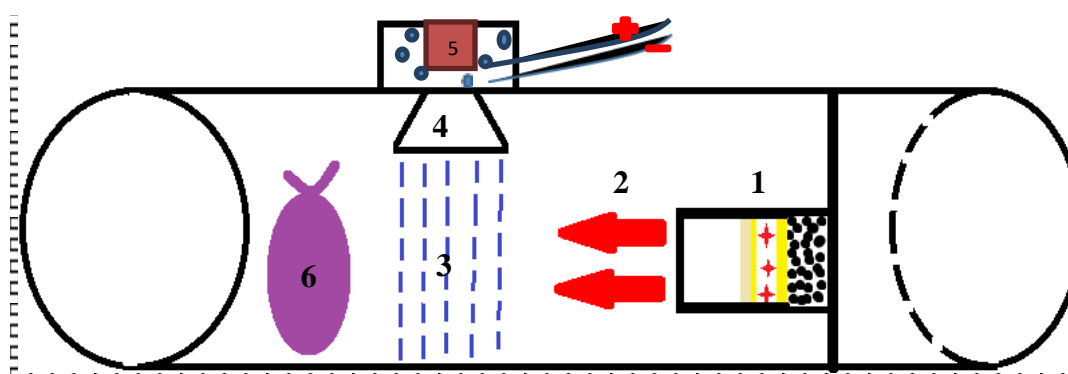
Рисунок 2– Мортира с поражающими элементами

2. Поперек движению фронта пламени производился второй выстрел из цистерны с водой, и с помещенным в водоустойчивую оболочку пиротехническим составом, который инициировался посредством электрического тока. Водяная цистерна с распылителем работала по принципу водяной пушки, где давление создавал взрыв пиротехнического состава.



Рисунок 3– Водяная цистерна и распылитель

3. Поражающие элементы и раскаленные частицы в результате выстрела должны были взорвать шарик, а созданный водяной заслон должен был предотвратить распространение пламени. Выброс воды происходил через специальные отверстия (распылители или сопла, диаметром 50, 60, 70, 80 мм), таким образом создавалась водяная завеса повышенной плотности. Мортира с поражающими элементами имитировала взрыв газовой смеси в шахте и дальнейшее распространение фронта пламени в направлении шарика с газом.



1 – мортира с пороховым зарядом и поражающими элементами, 2 – направление фронта пламени и раскаленных частиц, 3 – водяной заслон диаметром 80 мм, 4 – резервуар с водой и распылитель, 5 – пиротехнический состав, 6 – шарик с газовой пропаново-бутановой смесью.

Рисунок 4 – Перекрестные взрывы

Из мортиры производился выстрел в направлении шарика, поперек производился выстрел из водяной пушки. Толщина струи воды (водяного султана) перед шариком менялась от 20мм до 80 мм. В случае если пламя выстрела пробивало водный заслон, происходил разрыв шарика и воспламенение газовой смеси. Если же толщина воды оказывалась достаточной, то шарик оставался целым. Таким образом, было проведено 14 экспериментов, с двумя водными составами. Результаты сведены в таблицу №2.

Заключение

Таким образом, в результате экспериментов установлено наиболее эффективно использование воды повышенной плотности с 25% содержанием поваренной соли. Оптимальным пиротехническим составом является смесь с содержанием компонентов аммиачная селитра – 50%, Бездымный порох – 45%, Mg – 3%, Наноалюминий – 2%, который пробивал мишень на глубину до 6,5 мм, при толщине заслона 50мм. Водяная пушка с соплом

диаметром 80мм, позволяет локализовать распространение фронта пламени, поэтому использование метода локализации взрыва с помощью создания водяного заслона весьма эффективно и может быть применено после проведения полигонных испытаний.

Таблица 2 – Зависимость пробивания водного заслона от ширины сопла и плотности воды

№	Ширина сопла водяной пушки, мм	Вода	Вода и 25% NaCl
1	20	+	+
2	30	+	+
3	40	+	+
4	50	+	+
5	60	+	-
6	70	+	-
7	80	-	-

Литература

1. Балтайтис В.Я. К вопросу о скорости и распространении пожара в горных выработках. - Безопасность труда в промышленности, 1964, № 12, с. 18-19.
2. Левкин Н.Б. Предотвращение аварий и травматизма в угольных шахтах Украины. – Макеевка: МакНИИ, 2002. – 392 с.
3. <http://miningwiki.ru>

SYNTHESIS OF WS₂ CRYSTALS BY THE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (CVD) METHOD ON A SiO₂ SUBSTRATE

Renat Beissenov^{1,2,3}, Altynay Shaikenova^{1,2}, Dauren Muratov², Z.A. Mansurov³.

¹Satbayev University, 22a Satpayev St., Almaty 050013, Kazakhstan

²LLP «Institute of Physics and Technology», 11 Ibragimov St., Almaty 050032, Kazakhstan

³RSE on PVC «Institute of Combustion Problems», Bogenbai batyr st. 172

altynay.shaikenova@mail.ru

The synthesis and characterization of WS₂ single crystals grown by chemical vapor deposition (CVD) method through sulfurization of tungsten oxide thin layer on quartz substrate studied. Synthesis of WS₂ carried out at 800-1000 °C in CVD system. The sulphur vapor transported by argon gas (500 sccm). Obtained WS₂ single crystals characterized by optical microscope, Raman spectroscopy and photoluminescence analysis. Optical microscope analysis demonstrated that triangular WS₂ domains with single-phase crystal structure formed. The thickness of WS₂ is 6 layers, which determined by Raman spectroscopy. Photoluminescence spectroscopy analysis revealed a strong peak between 600-660 nm, typically for a monolayer WS₂ crystal, where the band gap is equal to 1.96 eV.

1. Introduction

Two-dimensional (2D) materials have significantly different electronic and physical properties than bulk materials, due to electron localization and lack of interlayer interaction, see Figure 1. Optical and physical properties of monolayers of transition metal dichalcogenides (TMDs) have new possibilities for nanoelectronic and optoelectronic devices. Two-dimensional (2D) materials are quite interesting for the manufacture of photosensitive devices, such as photodetectors, multifunction memory devices. In addition, the hybridization of WS₂ layers with other two-dimensional (2D) layered materials intensively studied for fabricating vertical and planar heterostructures. Recently, the synthesis of laminates MoS₂ and WS₂ studied in several approaches, such as mechanical exfoliation, liquid exfoliation and sulfurization of transition metals and oxides of these metals. The CVD method can be more promising for growing a high-quality WS₂ thin sheet.

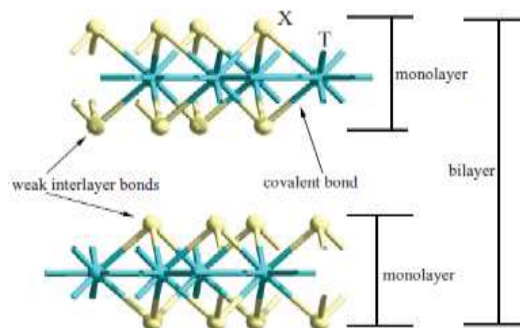


Figure 2. 2-D transition metal dichalcogenides structure

New 2D optoelectronic devices created by integrating various 2D materials into heterostructures with unique characteristics. However, the synthesis of graphene and related 2D materials and heterostructures remains a problem; therefore, the development of new methods is a

quite interesting area of research. Chemical vapor deposition (CVD) recognized as the most effective method for the synthesis of graphene and many other 2D materials.

2. Experimental section

A detailed study of the growth of individual grains of WS₂ carried out in this CVD system. A quartz substrate with a small amount of nanosized WO₃ powder used. The temperature of WO₃ powder is 900 °C and supplying inert gas flow with the sulfur vapor through the powder surface, sublimated WS₂ droplets formed on the quartz substrate. (Figure 3).

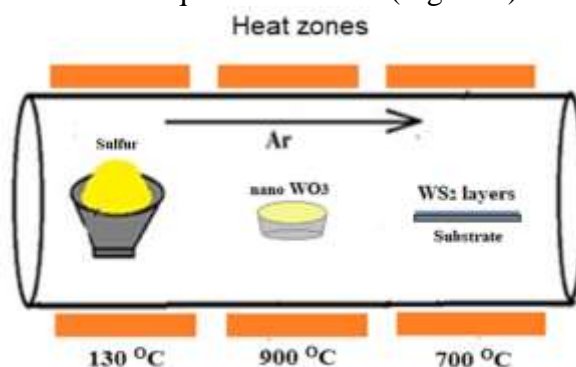


Figure 3. Synthesis of 2-D TMD layers

3. Results and discussion

There is a high-resolution optical microscopy analysis in Figure 4 shows the formation of a two-dimensional layer of a separate domain WS₂. In the middle of the crystal, a sublimated WS₂ nucleus distinctly observed, which reacts with tungsten and sulphur oxide pairs to form oriented layers of a two-dimensional material.

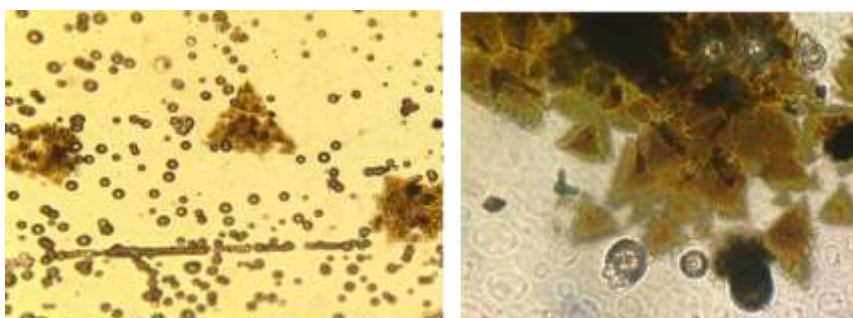


Figure 4. Optical microscope pictures of WS₂ grains

Raman spectroscopy of a grown single crystal of a WS₂ crystal studied using a laser with a wavelength of 514 nm. The choice of the laser length in this wavelength range is due to a more detailed and informative parameter for determining the thickness of the obtained layers compared to other lasers. An analysis of the intensity of the phonon peaks presupposes the formation of a thickness of the region of the contour of the WS₂ crystal in 6 layers.

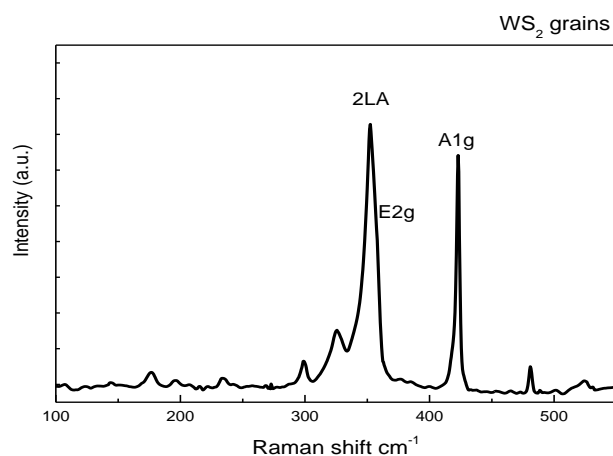


Figure 5. Raman spectroscopy of WS₂ crystal

Figure 6 shows the photoluminescence spectrum of WS₂ grains. The photoluminescence spectrum of a separately synthesized WS₂ crystal showed a band gap value of 1.92 eV in the wave band of 600-660 nm.

4. Conclusions

Obtained WS₂ single crystals characterized by optical microscope, Raman and photoluminescence analysis. Optical microscope analysis demonstrated that triangular WS₂ domains with single-phase crystal structure formed. The thickness of WS₂ is 6 layers, which determined by Raman spectroscopy. Photoluminescence spectroscopy analysis revealed a strong peak between 600-660 nm, typically for a monolayer WS₂ crystal, where the band gap is equal to 1.96 eV.

In further study will develop hybrid multilayer heterostructures based on graphene, 2D-TMD layers, and nanoparticles, which will deposited or grown on graphene layers using various techniques for further investigation of their electrical and optical characteristics.

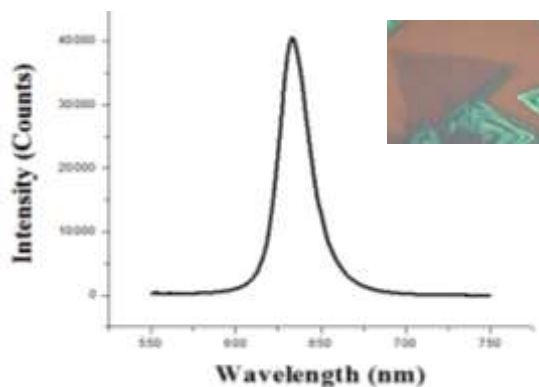


Figure 6. Photoluminescence spectrum for produced WS₂ single crystals.

Acknowledgments

This research was funded the program AP05132763 «Development and study of graphene based heterostructures for photocatalytic systems and gas sensors applications» from the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОГО АНОДА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Умирзаков А.Г., Бейсенов Р.Е., Мереке А.Л.

ТОО «Физико-технический институт», Алматы, Республика Казахстан, arman_umirzakov@mail.ru

Исследована методика горячего прессования для получения пористого никелевого анода для использования в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Приводятся методологические подробности и результаты исследования полученных анодов (СЭМ, АСМ, EDX). Исследования показали образование объемной пористой структуры.

Пористая анодная микроструктура играет важную роль в повышении производительности ТОТЭ. Для генерирования высокой плотности мощности, необходимо получить высокопористый анод с размерами пор близких к наноуровню, что обеспечит максимальное количество участков электрохимической реакции и облегчит диффузию газа к электролиту.

Научная работа направлена на решение актуальнейшей проблемы по снижению рабочих температур твердооксидных топливных элементов с 850 – 1000 °С до 400 – 550 °С, что достижимо путем уменьшения толщины напыляемого на пористый анод электролитического слоя до микронного уровня. При этом анод должен обладать высокой каталитической активностью и развитой пористой структурой.

В работе использовались порошки компании Aldrich Chemistry чистотой 99.99%. Учитывая параметры пресс-формы горячего пресса, а также держателя мишени камеры ИЛН, проводилась пробоподготовка никеля и пористого агента.

Горячее прессование – одновременное применение высокой температуры и сжимающего напряжения, чтобы объединить мелкозернистые порошки в частично или полностью спеченные структуры [1].

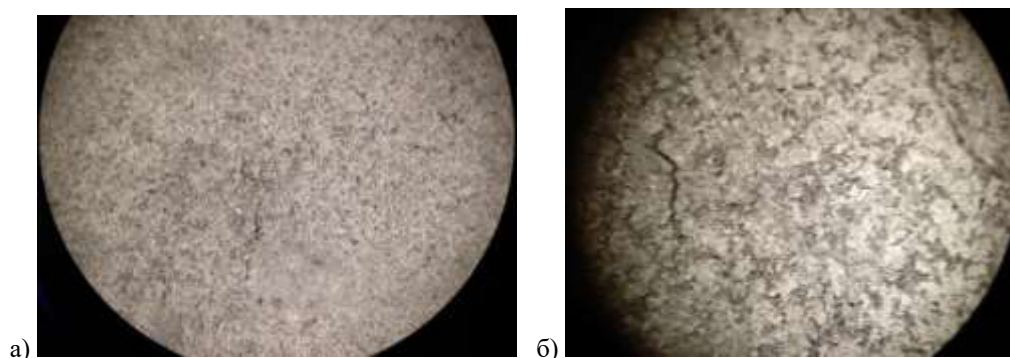


Рисунок 1 – Поверхность образца под микроскопом после отжига
(а – соотношение 75/25; б – соотношение 60/40)

Измельченная смесь порошков помещается в пресс-форму, затем в камеру для горячего прессования, где происходит откачивание камеры до вакуума 10^{-6} Торр., образец испытывает давление до 2000 тонн на см^2 . Нагрев осуществлялся в 3 этапа:

- 1 – нагрев до 900 °С со скоростью 25 градусов в минуту (всего 36 минут);
- 2 – удержание температуры 900 °С (в течение 60 минут);
- 3 – охлаждение 5 °С в секунду (до комнатной температуры).

Кроме хорошей каталитической активности, никель обладает высокой микротвёрдостью и устойчивостью к коррозии, низкой теплопроводностью и химической стабильностью при высоких температурах [2].

На рисунке 1 представлены микрофотография поверхности пористого анода после горячего прессования с различными соотношениями порошков. EDX анализ после горячего прессования (рисунок 2) показывал на успешный процесс отжига и формирования пористой структуры, содержание Ni 98% указывает на отсутствие пористого агента в структуре образца.

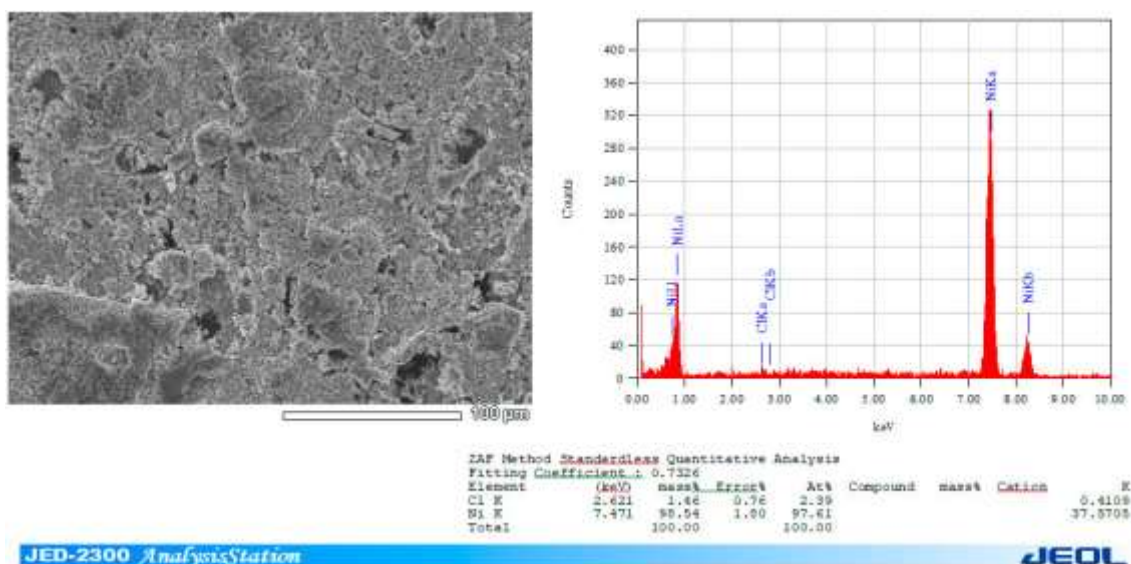


Рисунок 2 - EDX анализ слоя YSZ осажденного методом ИЛН

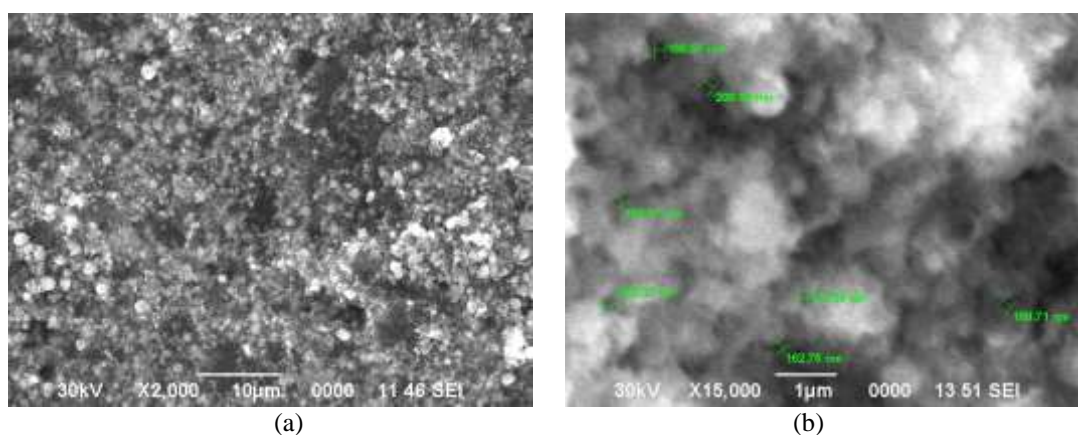


Рисунок 3 – изображения СЭМ изготовленного пористого никелевого анода.

СЭМ изображения четко показывают поверхностную и объемную пористую структуру анода с размерами пор 100 нм - 1 мкм. Крупные поры позволяют топливу легко достигать интерфейса анод/электролит.

Для выравнивания поверхностного распределения пор, проводили дополнительную обработку поверхности никеля для получения не только плоской поверхности, но и поверхности с небольшими порами (размер <500 нм) (рисунок. 4а, б), так что можно было бы осадить непрерывный тонкопленочный электролит и избежать как газовой утечки, так и добиться электрической герметичности. Гладкая поверхность изготовленного никелевого анода позволит осаждать гладкую непрерывную пленку с диоксидом циркония стабилизированную оксидом иттрия (YSZ) толщиной 3 мкм, что представляет собой не только слой электролита, но и слой который эффективно блокирует водород от катода.

Метод импульсного лазерного напыления (ИЛН) является одним из наиболее подходящих методов напыления тонких пленок с точки зрения стабильности процесса, возможности независимого регулирования основных параметров процесса напыления, и как результат, получение однородных покрытий с необходимыми структурными и эксплуатационными характеристиками, а также возможности обработки поверхностей с большей площадью. Эксимерный лазер KrF длиной 248 нм при 7 Гц и 380 мДж был использован для осаждения слоя электролита на поверхность пористого никелевого анода [2]. В этой работе плотный слой электролита YSZ (толщиной около 1-2 мкм) осаждался при 150 мТорр и 650 °С в атмосфере 96% аргона, 4% водорода, чтобы избежать окисления никеля.

Поверхностные и поперечные СЭМ изображения были выполнены для изготовленного пористого никелевого анода после импульсного лазерного осаждения (рис. 5а, б). Из изображений осажденного тонкого (0,5-3 мкм), гладкого и не содержащего поры электролита видно отсутствие трещин, не допускающих диффузию, как топлива, так и воздуха.

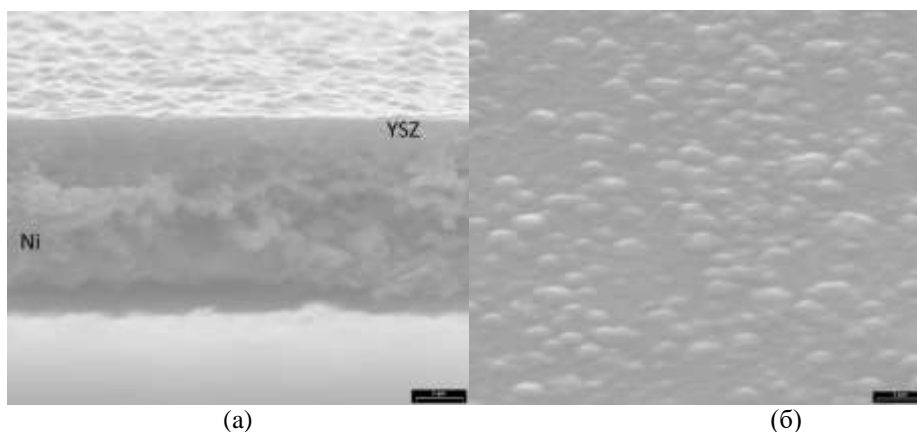


Рисунок 5 - СЭМ изображения пористого анода и электролита: а) поперечное сечение анода после осаждения электролита; б) поверхность электролита после осаждения.

Заключение

Пористый анод был получен методом горячего прессования порошков никеля и пористого агента. Размер пор в пределах 100 до 500 нм, что позволяет H₂ проходить через анод к слою электролита YSZ. Тонкий слой электролита YSZ распыляется импульсным лазерным осаждением. Были получены результаты анализа SEM и EDS. Анализ показывает осаждение тонкого (0,5-3 мкм), гладкого и не содержащего поры электролита, который не позволит диффузию как топлива, так и воздуха. Анализ EDS показывает правильное соотношение материала после отжига в печи при 800 °С, наличие кислорода из-за взаимодействий после выгрузки из печи.

Литература

1. Коровин Н.В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. // М.: издательство МЭИ, 2005. – 280 с.;
2. 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.

О МОДЕЛЯХ КОЛЬМАТАЦИОННО-СУФФОЗИОННОЙ ФИЛЬТРАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Б.С.Хамзина, Б.А. Байкадамов

КазНУ им. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан

sapi.bolash@gmail.com

Аннотация. В работе на основе известных литературных источников приводятся общие сведения о кольматационно-суффозионной фильтрации. Затем дается краткий анализ моделей кольматационно-суффозионной фильтрации и методов их реализации. В отдельном параграфе выведены дифференциальные приближения при решении задач кольматационно-суффозионной фильтрации конечно-разностным методом.

Кольматационно-суффозионная фильтрация

При фильтрации жидкости, содержащей твердые взвешенные частицы, происходит изменение основных физических свойств пористой среды – пористости, проницаемости, объемного веса и др. Такие изменения называются фильтрационными деформациями грунта. К фильтрационным деформациям относятся заиливание или кольматация грунта, вынос мелких частиц из пористой среды и др. . Различают равномерную и неравномерную фильтрационные деформации. Под равномерной фильтрационной деформацией подразумевается такая деформация, в которой поперечное сечение фильтра [12] изменяется только во времени, но не изменяется по координате/. В неравномерной фильтрационной деформации поперечное сечение фильтрации изменяется как во времени, так и по длине. В качестве равномерной фильтрационной деформации можно считать случай «чистой» суффозии, когда по длине порового канала равномерно срываются мелкие частицы, которые больше не осаждаются, а выносятся фильтрационным потоком за пределы рассматриваемого участка пористой среды [2]. Как пример неравномерной фильтрационной деформации может служить случай суффозии, когда мелкие частицы срываются и осаждаются в процессе фильтрации и степень заполнения порового канала изменяется как во времени, так и по координате

Дифференциальные приближения для задач кольматационно-суффозионной фильтрации

Здесь построим дифференциальные приближения для задач кольматационно-суффозионной фильтрации.

Рассмотрим первое дифференциальное приближение для системы

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{v_0}{\varepsilon} \frac{\partial n}{\partial x} = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t},$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = (\varepsilon_0 - \varepsilon) \frac{\omega_1 v_0 (1 - \varepsilon)^2}{k \varepsilon^2} - \omega_2 \varepsilon n, \quad (1)$$

$$v_0 = k_0 \varepsilon^3 |\nabla p| / (1 - \varepsilon)^2.$$

Используем следующие разложения

$$\frac{\partial n(t, x)}{\partial x} = \frac{1}{h} [n(t, x) - n(t, x - h)] + \frac{h}{2} \frac{\partial^2 n(t, x)}{\partial x^2} + O(h^2),$$

$$\frac{\partial n(t, x)}{\partial t} = \frac{1}{\tau} [n(t + \tau, x) - n(t, x)] - \frac{\tau}{2} \frac{\partial^2 n(t, x)}{\partial t^2} + O(\tau^2),$$

$$\frac{\partial \varepsilon(t, x)}{\partial t} = \frac{1}{\tau} [\varepsilon(t + \tau, x) - \varepsilon(t, x)] - \frac{\tau}{2} \frac{\partial^2 \varepsilon(t, x)}{\partial t^2} + O(\tau^2).$$

Подставляя их в (1.4.1) получим

$$\frac{n_i^{j+1} - n_i^j}{\tau} - \frac{\tau}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial t^2} + \frac{v_0}{\varepsilon} \left(\frac{n_i^{j+1} - n_{i-1}^{j+1}}{h} + \frac{h}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \right) = \left(\frac{\varepsilon_i^{j+1} - \varepsilon_i^j}{\tau} - \frac{\tau}{2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2} \right) / \varepsilon_0. \quad (2)$$

При выводе (1.4.2) использован шаблон, аналогичный а) (Рис.3) с узловыми точками $(i-1, j)$, $(i, j+1)$, (i, j) .

Главная часть ошибки аппроксимации в (1.4.2) есть

$$R = -\frac{\tau}{2} \left(\frac{\partial^2 n}{\partial t^2} - \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2} \right) + \frac{v_0 h}{2\varepsilon} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (3)$$

Из первого уравнения, дифференцируя по t , имеем

$$\frac{\partial^2 n}{\partial t^2} + \frac{v_0}{\varepsilon} \frac{\partial^2 n}{\partial x \partial t} - \frac{v_0}{\varepsilon^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \cdot \frac{\partial n}{\partial x} = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2},$$

откуда

$$\frac{\partial^2 n}{\partial t^2} - \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2} = \frac{v_0}{\varepsilon} \left(\frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \cdot \frac{\partial n}{\partial x} - \frac{\partial^2 n}{\partial x \partial t} \right). \quad (4)$$

Производим следующие преобразования

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 n}{\partial x \partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} - \frac{v_0}{\varepsilon} \frac{\partial n}{\partial x} \right) = \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\omega_1 v_0 (\varepsilon_0 - \varepsilon)(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon_0 k_0 \varepsilon^3} - \frac{\omega_2 \varepsilon n}{\varepsilon_0} - \frac{v_0}{\varepsilon} \frac{\partial n}{\partial x} \right] = \\ &= F'(\varepsilon) - \frac{\omega_2}{\varepsilon_0} \cdot \left(\varepsilon \frac{\partial n}{\partial x} + n \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right) - \frac{v_0}{\varepsilon} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{v_0}{\varepsilon^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \frac{\partial n}{\partial x}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $F'(\varepsilon) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\omega_1 v_0 (\varepsilon_0 - \varepsilon)(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon_0 k_0 \varepsilon^3} \right]$.

С учетом (1.4.4), (1.4.5) для ошибки аппроксимации согласно (1.4.3) получим следующее выражение

$$\begin{aligned} R &= -\frac{\tau v_0}{2\varepsilon^2} \left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \frac{\partial n}{\partial x} + F(\varepsilon) + \frac{\omega_2 \varepsilon}{\varepsilon_0} \cdot \left(\varepsilon \frac{\partial n}{\partial x} + n \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right) - \frac{v_0}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \frac{\partial n}{\partial x} \right] - \\ &- \frac{v_0 h}{2\varepsilon} \left(\frac{\tau v_0}{\varepsilon h} - 1 \right) \frac{\partial^2 n}{\partial t^2}, \end{aligned}$$

где $F(\varepsilon) = \frac{\omega_1 v_0}{\varepsilon_0 k_0 \varepsilon^3} (1 - \varepsilon) [(2\varepsilon_0 - 3\varepsilon + 1)\varepsilon + 3(\varepsilon_0 - \varepsilon)(1 - \varepsilon)] \frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$.

Принимая во внимание полученное выражение ошибки аппроксимации, уравнение (1.4.2) запишем в дифференциальной форме

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{v_0}{\varepsilon} \frac{\partial n}{\partial x} &= \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{\tau v_0}{2\varepsilon^2} \left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \frac{\partial n}{\partial x} + F(\varepsilon) + \frac{\omega_2 \varepsilon}{\varepsilon_0} \left(\varepsilon \frac{\partial n}{\partial x} + n \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right) - \frac{v_0}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \frac{\partial n}{\partial x} \right] + \\ &+ \frac{v_0 h}{2\varepsilon} \left(\frac{\tau v_0}{\varepsilon h} - 1 \right) \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Уравнение (1.4.6) решается при условиях

$$\begin{aligned} \varepsilon(0, x) &= \varepsilon_0, & \varepsilon(t, \infty) &= \varepsilon_0, \\ n(0, x) &= 0, & n(t, 0) &= n_0, & n(t, \infty) &= 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Уравнение (1.4.6) является первым дифференциальным приближением разностной схемы первого порядка относительно τ и h системы (1.4.1). Как видно из этого уравнения, первое дифференциальное приближение является гораздо сложным уравнением по сравнению с исходным. Поэтому можно сделать вывод, что улучшение свойств разностной схемы достигается очень дорогой ценой и, естественно, исследование задачи (1.4.6.), (1.4.7) вместо исходной является нерациональным.

В качестве другого, более приемлемого варианта можно рассмотреть уравнение

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{v_0}{\varepsilon} \frac{\partial n}{\partial x} = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad (8)$$

где D - малый параметр.

Добавленный член в (8) обеспечивает диссипативный характер решения, т.е. регуляризует разностную схему. Степень регуляризации зависит от значения D . При очень больших D низкочастотные составляющие решения могут быть подавлены, а при слишком малом D эффект регуляризации может быть недостаточным. Поэтому его значение подбирается на основе вычислительных экспериментов. При этом решение должно реагировать на изменение D слабо.

Литература

1. Khuzhayorov B. A model of Colmatation-suffosion Filtration | Journal of Porous Media., P – 163-172 (2004)
2. Хужаеров Б.Х. Сафаров М.К. Об особенностях кольматационно-суффозионной фильтрации // Узбекский журнал Проблемы механики, № 3, с-63-65.(2005)

SORPTION INTERACTIONS OF HEAVY METALS WITH BIOCHAR IN SOIL REMEDICATION STUDIES

^{1,2}Kerimkulova M.R., ¹Mansurov Z.A., ³Kozybaeva F.E., ²Oshakbayeva Zh.O.,
¹Kerimkulova A.R., ¹Azat S.

¹Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

²Kazakh national agrarian university, Almaty, Kazakhstan

³Kazakh Research Institute of Soil Science and Agrichemistry named for U.U.Uspanov, Almaty, Kazakhstan

E-mail: biomak111@mail.ru

Abstract. The article analyzes the accumulation of heavy metals - zinc and lead in soils, the zones of influence of the emissions of the zinc plant in the city of Ridder, East Kazakhstan region (EKO). The possibility of adsorption of heavy metals of zinc and lead in the soil with the help of biochar from rice husk is shown. Physicochemical characteristics of the biochar and the elemental composition of the biochar and soil were studied.

Introduction

Protection of the environment from pollution in recent years is becoming more urgent against the backdrop of increasing anthropogenic and technogenic burden. Due to such a load, various pollutants can accumulate in the soil. The highest content in the soils of elements such as Zn, Cu, Cr, Pb, they often exceed the MPC. Contaminated soil is the main source of danger, because using soil resources, a person receives 90-95% of food products with which 70-90% of all toxins, including heavy metals, can enter the body [1].

It should be noted that most of the loss of soils and their fertility is anthropogenic in nature, that is, due to unreasonable, irrational human activities. The main sources of pollution of the soil cover are the enterprises of non-ferrous metallurgy and mining complex, the agriculture sector [2]. The influence of heavy metals on the components of the ecological system is due to the interaction with the components of the soil solution and the change in the soil-adsorbing complex; changes in the structural state of soils, their density, humidity and, as a consequence, changes in microbiological activity [3].

Therefore, it is necessary to develop a new soil conditioner in the form of biochar, which has the characteristics of a strong reducing ability, high stability and environmental friendliness. Biochar is a solid material obtained by thermochemical process of biomass under condition of absence of oxygen (pyrolysis), which has good pore structure, large specific surface and various surface oxygen-containing functional groups.

This excellent physicochemical characteristics of the biochar are useful for the adsorption and immobilization of TM in the soil, therefore being a kind of soil conditioner with an excellent prospect of application [4].

At the present time, numerous ways of isolating the biochar have been developed, allowing to return to the natural circulation cleaned soil and reduce the amount of waste for utilization [5]. To date, bio-coal is a fairly common and widely used adsorbent in many industries. Biochar are carbon bodies with a porous structure, due to which, and its high sorption properties are provided - the ability to absorb certain substances from liquids and gases. The more porous the structure of biochar, the better its sorption properties [6].

Materials and methods

The study subjects were chernozems leached contaminated with heavy metals from the emissions of the zinc plant in Ridder, East Kazakhstan region. Biochar obtained by the carbonization of rice husk. Determination of the specific surface by the method of Brunauer, Emmett, and Taylor. Using a modern ED spectrometer of the JED-2300 EDS type from JEOL, Japan, which is an additional device for the scanning electron microscope, the elemental composition of the biochar and soil was determined.

Results and discussion

Emissions of the zinc plant adversely affect the environment. The soil cover is broken, vegetation is destroyed. Figure 1 shows the scheme for obtaining biochar. To obtain biochar, rice husk was used. Which is an annually renewable waste of plant origin. Which was previously washed with water, and dried in an oven at a temperature of 120 ° C. The dried rice husk was carbonized in a laboratory carbonization reactor at a temperature of 650 ° C for an hour in an inert atmosphere to the Ar stream.

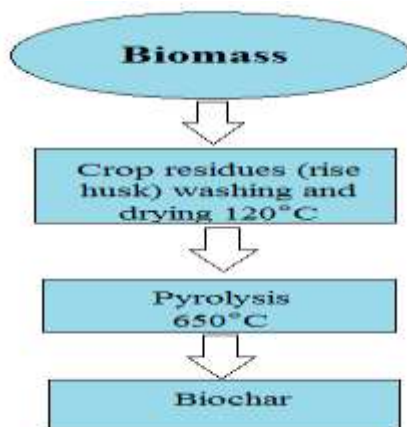


Fig. 1 – Scheme obtaining biochar

After carbonization, the specific surface of the biochar on the Sorbometer-M analyzer was determined. According to the data obtained on the Sorbtometer-M analyzer, the specific surface area of the obtained biochar was 292.5 m²/g, the pore volume was 0.125 cm³/g. Extraneous inclusions (plant residues, large mineral inclusions, etc.) were removed from the soil. The so prepared soil had the following characteristics: pH 7.85; the humus content is 5.31 %; total nitrogen 0.120 %; mobile phosphorus (P₂O₅) 35 mg/kg. Zinc 8804.84 mg/kg, lead 429.2 mg/kg, determined by the value of clarke: zinc concentration - 100 mg/kg, lead - 30 mg/kg was determined in the soil.

After receiving the biochar, studies were carried out to determine the sorption capacity of heavy soil metals. To determine the effectiveness of the biochar obtained by us, 0.5 % was added to the soil; 1 %; 2% biochar, a control sample of soil without biochar was also prepared (Figure 2).

Spectral analysis of soils with a biochar polluted zinc plant showed that 2% of the biochar reduces the zinc content in the soil from 3.38 % to 2.06 % (fig. 2 a, b, c, d, e.). The results showed only sorbed zinc, but no sorption of lead was detected. Thus, spectral analysis has shown the sorbing properties of biochar.

X International Symposium
 «THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF CARBON AND NANOENERGETIC MATERIALS»
 X халықаралық симпозиумы
 «ФИЗИКА ЖӘНЕ ХИМИЯ КӨМІРТЕКТІ ЖӘНЕ НАНОЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР»
 X Международный Симпозиум
 «ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ И НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ»

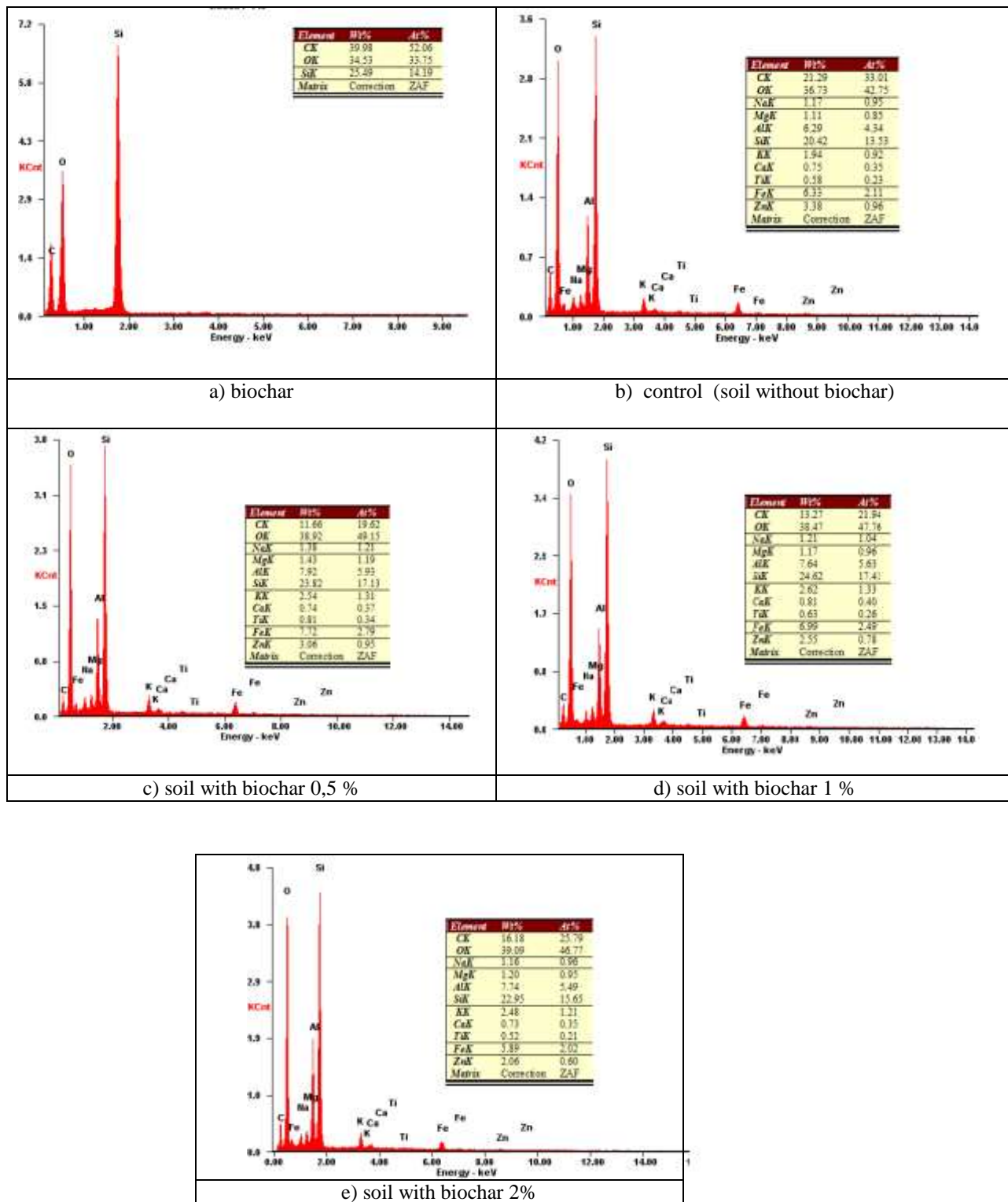


Fig. 2 – Elemental analysis of soil with biochar of different ratios (0.5%, 1%, 2%)

Conclusions

In work, a biochar received of rice husk with a specific surface of 292.5 m²/g and with a total pore volume of 0.125 cm³/g was obtained. The efficiency is shown of soil cleaning contaminated with heavy metals like zinc and lead is shown. It was found that soil content of 2 % biochar reduces zinc concentration in soil from 3.38 % to 2.06 % and improves soil fertility.

References

1. Alexeev Yu.V. Tyazhelyi metalli v pochvah i rasteniyah. L. : Agroprom-izdat, 1987.142 p.
2. Vasilyeva LI, Kadatsky V.B. Formi tyazhelyh metallov v pochvah urbanizirovannih I zapovednih territorii // Geohiniya. 1998. № 4. Pp. 426-429.
3. Hong Wang, Wen Xia, and Ping Lu Korean Study on adsorption characteristics of biochar on heavy metals in soil. Korean J. Chem. Eng., 34(6), 1867-1873 (2017) DOI: 10.1007/s11814-017-0048-7
4. Yurischeva A.A, Kydyralieva K.A, Pukalchik M.A, Timofeev M.A I dr. Nanocompozitnie sorbenty dlya ochistki prirodnyh sred I ego ecotoxicologicheskaya osenka // Ecologiya i promicshlennoost Russii. 2011. № 9. Pp. 50-53.
5. Dolan, M.S., C.E. Clapp, R.R. Allmaras, J.T. Baker, and J.A. Molina. Soil organic carbon and nitrogen in a Minnesota soil as related to tillage, residue and nitrogen management. Soil Tillage Res. 2006. 89:221–231.
6. Kinle H., Bazer E. Aktivnie ugli i ih promischlennoe primenenie. L., 1984. - 215 p.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ 3D-ПОРИСТОГО АНОДА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТИТАНА, ОКСИДА КОБАЛЬТА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ВОДЫ.

**Мереке А.Л^{1,2}., Умирзаков А.Г^{1,2}., Бейсенов Р.Е^{1,2}., Рахметов Б.А¹., Муратов Д.А¹.,
Айтмукан Т^{1,2}.**

Физико-технический институт, ул. Ибрагимова 11, СЭЗ ПИТ «Алатау», Алматы, Казахстан¹.
НАО "КазННТУ им.К.И.Сатпаева", ул. Сатпаева 22а, 050013, Алматы, Казахстан².

АННОТАЦИЯ В данной работе рассматривается методика получения сверхтонких фотокаталитических анодов из бинарных и сложных оксидов с использованием порообразующего агента. Трехмерные пористые фото-аноды были изготовлены путем смешивания наноразмерных порошков Co_3O_4 , и TiO_2 . Смесь порошков измельчалась в течение 20 мин в шаровой мельнице. Измельченная смесь порошков смешивалась в водном растворе, в котором был растворен пропант (порообразующим агентом) субмикронного размера (который возгоняется при низких температурах). Тонкие покрытия с различными фотокаталитическими материалами наносятся на поверхность Ni и быстро спекают в трубчатой печи при температуре 900°C в течение 2 часов в атмосфере воздуха. Исследование морфологии трехмерного тонкопленочного пористого фото-анода методами СЭМ показало образование пористой структуры с субмикронными размерами пор.

ВВИДЕНИЕ

Постоянное увеличение численности населения мира и стандартов образа жизни привело к увеличению потребления мировой энергии [1]. Около 90% мировой энергии, получаемые ископаемыми видами топлива, используются в транспортной и промышленной отраслях, что приводит к высокой эмиссии парниковых газов, включая углекислый газ [2,3] что привело к существенному истощению углеродсодержащих ресурсов, которые можно было бы использовать иным образом к примеру, для производства ценных химических веществ. В 2013 году мировое потребление энергии было 17 ТВт и, как ожидается, увеличится по крайней мере в два раза к 2050 году [4]. Развитие чистых и возобновляемых источников энергии имеет решающее значение для смягчения последствий потребления ископаемого вида топлива, включая изменение климата, в конечном итоге истощение энергетических запасов, рыночной неопределенности и зависимости от нефти [5-7].

Есть несколько альтернативных источников энергии, включая ветер, геотермальная, гидроэнергия, и солнечная энергия, которые являются относительно чистыми и устойчивыми по сравнению с ископаемым топливом, однако, каждый из них имеет некоторые ограничения, которые делают эту замену сложной задачей. Электроэнергия, вырабатываемая ветряными турбинами не хранимая. Гидроэнергетика страдает от строительства плотины ограничений из-за высокой стоимости и возможных неблагоприятных воздействий окружающей среде. Геотермальная энергия является непрерывным источником, который ограничен по времени жизни и впоследствии будет дорогостоящим в работе [8].

Будучи неограниченным, возобновляемым и бесплатным, солнечная энергия способна производить электричество или тепло без требований к наличию турбин и техническому обслуживанию. Использование получасового солнечного излучения на поверхности Земли может обеспечить энергией на один год [9]. Однако, солнечный свет является прерывистым источником энергии, который ограничен количеством солнечной радиации, из-за своей зависимости от географического положения, дня, время, и сезон [10,11]. Другим недостатком солнечной энергии является низкая плотность на единицу поверхности Земли [12]. Таким

образом, разработка источника энергии, который является сохраняемым, чистым, непрерывным и возобновляемым источником, требуется для удовлетворения глобального спроса на энергию. Основное преимущество водорода: (1) изобилия, получения из различных устойчивых источников (биомасса или вода); (2) высокий выход энергии; (3) безопасен для окружающей среды и (4) возможность хранения, таким образом, его можно считать идеальной альтернативой ископаемому топливу [13-15].

Экспериментальная часть

Для получения сверхтонких фотокаталитических анодов использовались наноразмерные порошки чистотой 99.9% и дисперсностью 50-70нм. Расчет порошкового состава проводился для получения стехиометрического состава $(Co_{0.50}Ti_{0.50})O_3$. Взвешивание проводилось на аналитических весах высокой точности. Полученная навеска предварительно смешивалась, промалывалась в агатовой ступке. Затем смесь порошков $CoTiO_3$ засыпалась в цилиндрическую емкость из карбида вольфрама и заполнялась шарами из карбида вольфрама с диаметром 5мм. Цилиндр из карбида вольфрама с шарами и порошок устанавливался в шаровую мельницу «SPEX8000» с таймером измельчения. Смесь порошков промалывалась в течение 20 минут. Измельченная смесь порошков смешивалась в водном растворе с различным количеством пропанта (порообразующим агентом), субмикронного размера (который испаряется при низких температурах). Тонкие покрытия с различными фотокаталитическими материалами наносятся на поверхность Ni фольги (которая предварительно была отчищена) и быстро спекают в высокотемпературная 3 зонная печь SPX (Германия) при температуре 900°C в течение 2 часов в атмосфере воздуха.

Результаты и обсуждения

Таблица 1- Параметры получения тонких пленок с добавлением различного количества пропанта (порообразующего агента)

№	Название	Кол-во добавленного пропанта в водный раствор по молярной массе от массы полученного образца	Температура отжига / время
1	TiO_2/Co_3O_4	33%	900°C/ 2 часа
2	TiO_2/Co_3O_4	30%	900°C/2 часа
3	TiO_2/Co_3O_4	27%	900°C/2 часа
4	TiO_2/Co_3O_4	24%	900°C/2 часа
5	TiO_2/Co_3O_4	21%	900°C/2 часа
6	TiO_2/Co_3O_4	19%	900°C/2 часа

Результаты анализа, полученного тонкопленочного фотокаталитического анода с различным количеством порообразующего агента в водном растворе сканирующим электронным микроскопом компании JSM-6490LA, JEOL.

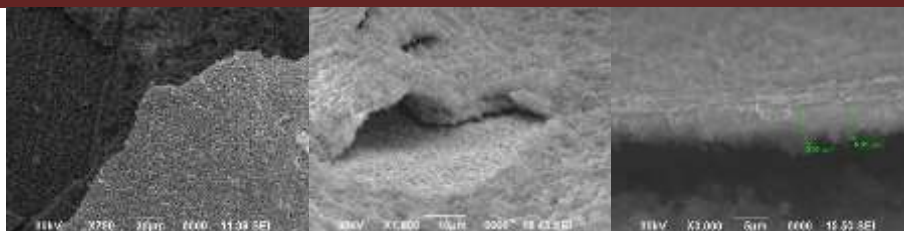


Рисунок 1-СЭМ поверхности пористого фотокаталитического анода на Ni подложке.

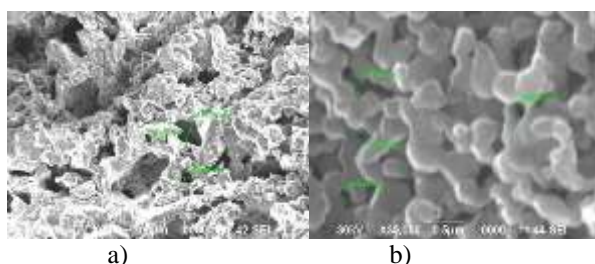


Рисунок 2-СЭМ поверхности пористого фотокаталитического анода с добавлением парообразующего реагента на Ni подложке, а)33% и б)30%.

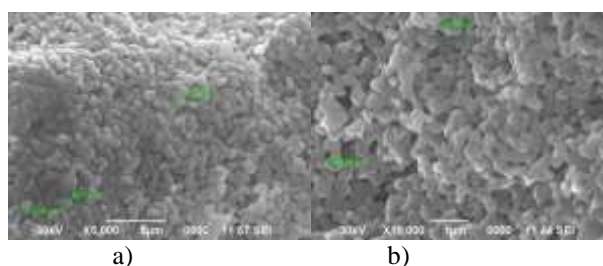


Рисунок 3-СЭМ поверхности пористого фотокаталитического анода с добавлением парообразующего реагента на Ni подложке, а)27% и б)24%.

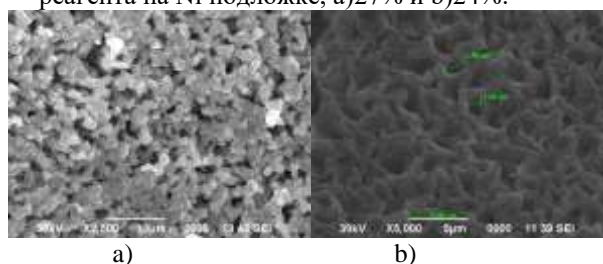


Рисунок 4-СЭМ поверхности пористого фотокаталитического анода с добавлением парообразующего реагента на Ni подложке, а)21% и б)19%.

Из рисунков СЭМ было замечено что поверхность у образцов однородная пористая структура с средним размером пор 2мкм. А также было замечено что размеры пор на прямую зависит от количество добавленного порообразующего агента в водный раствор.

Исследование кристаллической решётки трехмерного тонкопленочного пористого фото-анода методами рентгеноструктурного анализа показала полное испарение порообразующего материала из полученного образцов.

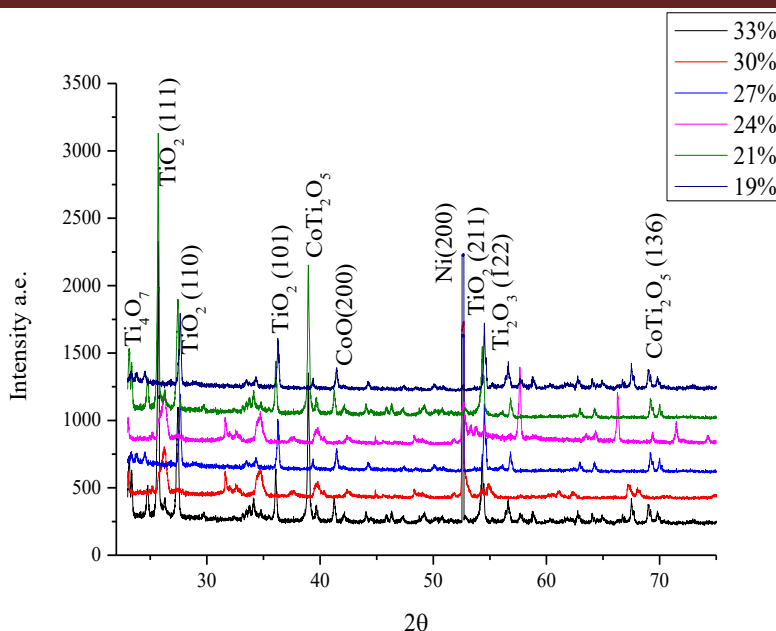


Рисунок 5-Рентгеноструктурный анализ фото-анодного материала с различным количеством порообразующего агента в водном растворе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведения литературного обзора была разработана методика получения сверхтонких фотокаталитических анодных материалов из бинарных и сложных оксидов при проведении процесса с использованием порообразующего агента.

Была подобрана оптимальное время измельчения и смешивания наноразмерных частиц Co₃O₄, и TiO₂ для получения трехмерного пористого фото-анодного материала.

Были подготовлены водные растворы с различным количеством порообразующего агента для дальнейшего смешивания с смесями порошков.

Разработали методику нанесения слоев фото-анода на поверхность Ni подложки с дальнейшим спеканием в трубчатой печи.

Исследование морфологии трехмерного тонкопленочного пористого фото-анода методами СЭМ показало образование пористой структуры с субмикронными размерами пор зависящая от количество добавляемого в водный раствор порообразующего агента.

Исследование кристаллической решётки трехмерного тонкопленочного пористого фото-анода методами рентгеноструктурного анализа показала полное испарение порообразующего материала из полученного образцов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pao, H.-T.; Tsai, C.-M. CO₂ emissions, energy consumption and economic growth in BRIC countries. *Energy Policy* **2010**, 38, 7850–7860. [[CrossRef](#)]
2. Davis, S.J.; Caldeira, K. Consumption-based accounting of CO₂ emissions. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, 107, 5687–5692. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Dodman, D. Blaming cities for climate change? An analysis of urban greenhouse gas emissions inventories. *Environ. Urban.* **2009**, 21, 185–201. [[CrossRef](#)]

4. Moniz, S.; Shevlin, S.A.; Martin, D.; Guo, Z.; Tang, J. Visible-Light Driven Heterojunction Photocatalysts for Water Splitting—A Critical Review. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 731–759. [[CrossRef](#)]
5. Byrne, J.; Hughes, K.; Rickerson, W.; Kurdgelashvili, L. American policy conflict in the greenhouse: Divergent trends in federal, regional, state, and local green energy and climate change policy. *Energy Policy* **2007**, *35*, 4555–4573. [[CrossRef](#)]
6. Solomon, S.; Plattner, G.-K.G.; Knutti, R.; Friedlingstein, P. Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 1704–1709. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Di Primio, R.; Horsfield, B.; Guzman-Vega, M. Determining the temperature of petroleum formation from the kinetic properties of petroleum asphaltenes. *Nature* **2000**, *406*, 173–176. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
8. Barbier, E. Geothermal energy technology and current status: An overview. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2002**, *6*, 3–65. [[CrossRef](#)]
9. Dincer, I.; Zamfirescu, C.; Dinçer, I.; Zamfirescu, C.; Dincer, I.; Zamfirescu, C. *Sustainable Energy Systems and Applications*; Springer Science & Business Media: New York, NY, USA, 2011; Volume 6.
10. Parida, B.; Iniyar, S.; Goic, R. A review of solar photovoltaic technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 1625–1636. [[CrossRef](#)]
11. Xie, W.T.; Dai, Y.J.; Wang, R.Z.; Sumathy, K. Concentrated solar energy applications using Fresnel lenses: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 2588–2606. [[CrossRef](#)]
12. Zamfirescu, C.; Dincer, I.; Naterer, G.F.; Banica, R. Quantum efficiency modeling and system scaling-up analysis of water splitting with Cd_{1-x}Zn_xS solid-solution photocatalyst. *Chem. Eng. Sci.* **2013**, *97*, 235–255. [[CrossRef](#)]
13. Turner, J. A Sustainable hydrogen production. *Science* **2004**, *305*, 972–974. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Melián, E.P.; Díaz, O.G.; Méndez, A.O.; López, C.R.; Suárez, M.N.; Rodríguez, J.M.D.; Navío, J.A.; Hevia, D.F.; Peña, J.P. Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂-based photocatalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, *38*, 2144–2155. [[CrossRef](#)]
15. Zhu, J.; Zäch, M. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, *14*, 260–269. [[CrossRef](#)]

РАЗРАБОТКА МЕДЛЕННОГОРЯЩЕГО ЗАМЕДЛИТЕЛЬНОГО СОСТАВА

Ш.Е. Габдрашова¹, М.И. Тулепов¹, Ю.В.Казаков¹, Б. Элоуади²

¹Казахский Национальный университет им. аль-Фараби г. Алматы, пр.ал-Фараби, 71

²Université De La Rochelle, Technoforum, 23 avenue Albert Einstein, BP 33060 – 17031, La Rochelle - France
esenjolovna_sh@mail.ru

Аннотация. В данной работе был разработан медленногорящий замедлительный состав на основе хромата бария и диборида титана со скоростью горения 1,14-1,53 мм/сек. Показано, что при горении этого состава наблюдается «спиральное» и «безгазовое» горение. Было исследовано закономерности горения смеси $\text{BaCrO}_4/\text{TiB}_2$ в среде инертного газа.

Введение

В настоящее время проявляется повышенный интерес к медленногорящим замедлительным смесям, необходимость создания таких составов, устойчиво работающих в герметизированных устройствах, связана, с очевидной тенденцией к миниатюризации замедлительных элементов различных устройств. Пиротехнические замедлители являются тепловыми источниками и широко используются в качестве источника тепла при сварке и пайке, как средства для повышения безопасности промышленных взрывов, в промышленных средствах инициирования и т.д. И с каждым годом требования к пиротехническим замедлительным составам становятся более разнообразнее и гораздо строже, особенно в области пироавтоматики. Габариты замедлительных устройств с пиротехническими смесями связаны со скоростью горения замедлительного заряда: чем ниже скорость горения замедлительной смеси, тем меньше высота замедлительного заряда и тем миниатюрнее временное устройство [1].

Герметизация устраняет влияние внешнего давления на скорость и время горения замедлителя и предохраняет его от воздействия атмосферной влажности, что необходимо для обеспечения возможности длительного хранения этих устройств. Герметизированные пирозамедлители могут снаряжаться только малогазовыми замедлительными составами, горение которых происходит без образования газообразных продуктов [2].

Главная задача разработки медленногорящих составов, способных устойчиво гореть при условии невозможности свободного оттока образующихся газообразных продуктов, минимизация количества газов, выделяющихся при горении. Для этого в наибольшей степени в качестве горючих подходят цирконий, титан и бориды этих металлов, потому что при их окислении газообразные продукты не образуются. Эти горючие при повышенных температурах могут взаимодействовать с расплавом окислителей [3-4].

Целью данной работы являлось создать медленногорящий состав на основе диборида титана и хромата бария, исследовать некоторые закономерности горения смеси в среде инертного газа.

Экспериментальная часть

В работе использовались в качестве окислителя хромат бария (ТУ 4211-75, 99,2% BaCrO_4) и в качестве горючего диборид титана (ТУ 113-07-11.040-89, 98% TiB_2). В качестве связующего в малых количествах использовалась динитроцеллюлоза (ГОСТ 4976-83).

Методика приготовления замедлительного состава $\text{BaCrO}_4/\text{TiB}_2$ заключалась в следующем: Взвешивание → Сухое смешивание окислителя и горючего → Смешивание со связующим компонентом → Прессование в гидравлической прессформе → Сушка.

Для определения скорости горения образцы запрессовывались в цилиндрической прессформе с диаметром 10 мм и высотой 8-10 мм с помощью гидравлического пресс инструмента YES Series Compression Testing Machine в несколько запрессовок для достижения равномерной плотности заряда при максимальной напряжении 6 МПа. После прессования образцы сушились на воздухе при температуре 25°C в течение 12 часов.

Процесс горения образцов исследовался в бомбе постоянного давления объемом 3,3 л, в инертной среде. Эксперименты проводились в интервале давлений 1-4 атм.

Результаты и обсуждения

Одним из основных требований, предъявляемые к медленногорящим замедлительным составам является малая зависимость температуры и скорости горения от давления. Для системы $\text{BaCrO}_4/\text{TiB}_2$ температура горения остается постоянной во всем диапазоне давлении аргона. При изменении давления аргона в интервале 1–4 атм скорость горения меняется слабо (рисунок 1), от 1,26 мм/сек до 1,37 мм/сек. Максимальное значение скорости горения наблюдается при давлении 2 атм., минимальное значение при 3 атм.

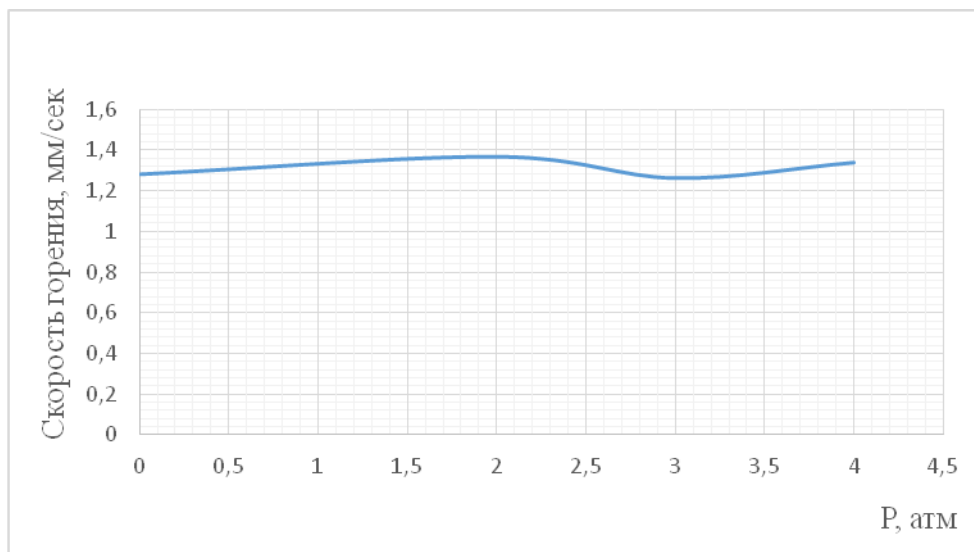


Рисунок 1 - Зависимость скорости горения системы $\text{BaCrO}_4/\text{TiB}_2$ от давления

На рисунке 2 показана фотография сгоревшего образца. Сгоревший в аргоне образец почти не меняет свою форму и при горении образца наблюдается спиральное горение, это свидетельствует о том, что при горении цилиндрического образца на боковой поверхности образуются два очага энерговыделения, которые распространяются в противоположных направлениях по окружности [5]. Как видно из рисунка 2 сгоревший образец снаружи имеет спиралевидный рисунок и соответствующую структуру. Спиральные волны возникают из разрывов волнового фронта в двухмерной среде и характер формирования зависит от интенсивности выделения тепла в зоне процесса горения. А если интенсивность тепловыделения значительно велика, свободный конец волны «прорастает», отстает и скручивается в спираль [6].

По разности масс исходного и сгоревшего образца рассчитывали коэффициент потери массы: $k_m = 0,04$.

Методом электронной микроскопии была исследована морфология продукта горения. Поверхность сгоревшего образца характеризуется шероховатостью, в результате фазового превращения образовались шпинельобразные твердые кристаллические структуры.



Рисунок 2 – Сгоревший образец

Исходя из полученных данных рентгенофазового анализа, в результате горения медленногорящей смеси $BaCrO_4/TiB_2$ образуются шпинельобразные кристаллические структуры трудно поддающиеся к измельчению.

Таким образом, в результате проделанной работы, был разработан медленногорящий замедлительный состав на основе хромата бария и диборида титана со скоростью горения 1,14-1,53 мм/сек.

Наблюдаемая в данной работе независимость скорости горения от давления инертного газа и незначительные потери в весе, позволяют считать, что горение состава протекает по механизму «безгазового» и состав можно применить в герметизированных замедлительных устройствах.

Также, состав обладает высокой физико-химической стабильностью и низкой чувствительностью к механическим воздействиям, безопасен в производстве и на всех стадиях обращения.

Литература

1. Демьяненко Д.Б. Актуальные направления разработки пиротехнических замедлительных составов // Современные проблемы пиротехники: Материалы V Всероссийской научно-технической конференции, Сергиев Посад, 19-20 ноября 2009 г. г. Сергиев Посад: ИИЦ «Весь Сергиев Посад», 2010. С.162-165.
2. Русин Д.Л., Михалев Д.Б. Исследование и оптимизация комплекса замедлителей, получаемых методом проходного прессования // Современные проблемы пиротехники: Материалы II Всероссийской конференции. 27-29 ноября 2002 г. Сергиев Посад: ИИЦ, «Весь Сергиев Посад», 2003. С. 192-197.
3. Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Справочник. М.: Металлургия, 1976. 560 с.

X International Symposium
«THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF CARBON AND NANOENERGETIC MATERIALS»
X халықаралық симпозиумы
«ФИЗИКА ЖӘНЕ ХИМИЯ КӨМІРТЕКТІ ЖӘНЕ НАНОЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР»
X Международный Симпозиум
«ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ И НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ»

4. Мадякин Ф.П., Тихонова Н.А. Компоненты и продукты сгорания пиротехнических составов. Полимеры и олигомеры, Т.2. Казань: Изд-во Казанского гос. технологического университета, 2008. 492 с.

5. К.Л. Клименок, С.А. Рашковский Особенности спинового горения безгазовых систем, Горение и Взрыв, 2015. Т. 8. №2. С. 218-225

6. В.А. Давыдов, А.С. Михайлов, П.К. Бражник Спиральные волны и вихревые кольца при горении с последующим восстановлением исходных свойств среды Кинетика и горение, Материалы всесоюзного симпозиума по горению и взрыву, 13-17 октября, 1986

ПОЛУЧЕНИЕ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ В РЕЖИМЕ САМОСПЕКАНИЯ

¹Б.Н. Сатбаев, ¹Э.О. Аймбетова, ²Н.Б. Есболов, ²С.М. Фоменко, ²Р.Г.Абдулкаримова,

¹Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан (г. Астана)

²Институт проблем горения, Казахстан (г. Алматы)

E-mail:nurmahan_esbolov@mail.ru

Аннотация. В работе приведены результаты исследований по синтезу огнеупорных материалов на основе карбида кремния в режиме самоспекания. Для интенсификации процессов спекания и синтеза исследованы образцы огнеупорных материалов с добавками алюминиевого порошка марки ПА-4. Определены их физико-механические свойства полученных материалов.

Введение

Огнеупорные материалы в промышленности применяются для сооружения металлургических печей и имеют температуру плавления не ниже 1580 °С. Огнеупорные материалы требуются для изготовления различных нагревательных, сушильных, обжиговых и плавильных печей, а также используются для футеровки ковшей и в качестве сталеразливочного припаса. Основными требованиями, предъявляемыми к таким материалам, являются термостойкость, сопротивление высоким температурам и стойкость против химического воздействия различных расплавленных сред.

Огнеупорные материалы (огнеупоры) — это материалы, изготавливаемые на основе минерального сырья и отличающиеся способностью сохранять без существенных нарушений свои функциональные свойства в разнообразных условиях эксплуатации при высоких температурах [1].

По составу огнеупорные материалы - это керамические смеси тугоплавких оксидов, силикатов, карбидов, нитридов и боридов. В качестве огнеупорного материала применяется также углерод (кокс, графит). В основном это неметаллические материалы, обладающие огнеупорностью не ниже 1580 °С, применяющиеся практически везде, где требуется выполнение какого-либо процесса при высоких температурах.

Одним из перспективных направлений разработок новых керамических материалов, включая огнеупорные, является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [2]. Металлотермические окислительно-восстановительные реакции, протекающие в волне горения, характеризуются высокими температурами и тепловыми эффектами. Температуры синтеза достигают 1600 – 3000 °С. При таких температурах происходит образование тугоплавких оксидных соединений и солей, представляющих практический интерес как огнеупорные материалы. Систематические исследования твердофазного металлотермического горения оксидных систем с целью разработки новой технологии производства огнеупоров выполнены в Институте проблем горения [3]. Результатом этих исследований явилось создание СВС-технологии огнеупоров «ФУРНОН», которая получила в настоящее время достаточно широкое практическое применение при ремонте футеровки высокотемпературных тепловых агрегатов – печей обжига известняка и цемента, печей прокалики кокса и анодной массы. На основе СВС в настоящее время получили развитие

различные комбинированные процессы получения огнеупоров, в том числе самоспекания и синтеза [4, 5].

Экспериментальная часть

Для исследования физико-технических характеристик огнеупорных смесей были изготовлены образцы с различными компонентными составами. В качестве компонентов были использованы шлаки разных марок, огнеупорная глина, жидкое стекло. Массовое соотношение компонентов следующие: шлак-65%, огнеупорная глина-25% и жидкое стекло-10%. Образцы получали методом самоспекания.

Компоненты взвешивали на электронных весах ВЛЭ-134 и тщательно перемешивали в фарфоровой ступке. Затем добавляли незначительное количество воды, достаточное для приготовления полусухой смеси с целью изготовления образцов прессованием. Влажность смесей составляла 5 - 10 %.

Для определения теплофизических и прочностных характеристик готовились образцы в виде цилиндров диаметром 20 мм и высотой 40 мм, цилиндры изготавливались прессованием в пресс-форме при давлении около 70 МПа. После формования образцы оставляли на естественную сушку при комнатной температуре в течение 20 – 24 ч, затем выдерживали в сушильном шкафу при температуре 70 – 80 °С в течение 5 часов. Просушенные образцы помещали в муфельную печь, обжиг образцов проводилось при температурах: 150 °С, 900 °С, 1200 °С. В работе проведены испытания на огнеупорность, прочность на сжатие и на термостойкость синтезированных образцов.

Следующий этап работы заключался в исследовании возможности синтеза и условий самоспекания. Для этого из 15 промышленных огнеупорных масс были отобраны четыре образца соответствующие химическим критериям огнеупорных смесей. Составы образцов огнеупорных смесей приведены в таблице 1. Для увеличения внутренней энергии при спекании, были приготовлены образцы огнеупорных смесей с добавками алюминиевого порошка марки ПА-4, связующего раствора сульфата магния и иницирующей добавки фторида кальция.

Для выполнения экспериментальных работ использовались следующие компоненты: сухие огнеупорные смеси на основе карбидокремниевых масс, применяемых на различных тепловых агрегатах черной металлургии, порошок алюминия марки ПА-4, сульфат магния, флюорит (CaF₂). Дисперсность компонентов составляла менее 90 мкм.

Таблица 1 – Состав образцов

Маркировка образцов	Al _{па4} , %	MgSO ₄ , %	CaF ₂ , %
ДП 3 набивная масса DR 30	6; 8; 10; 12	6	2
ДП 3 ТОРКРЕТ масса 8КХ-7	6; 8; 10; 12	6	2
ДПЗ бетон желобный «ВЕЗУВИ» АГ 390	6; 8; 10; 12	6	2
ДП4 бетон для желоба ВГМА 155 «Денур»	6; 8; 10; 12	6	2

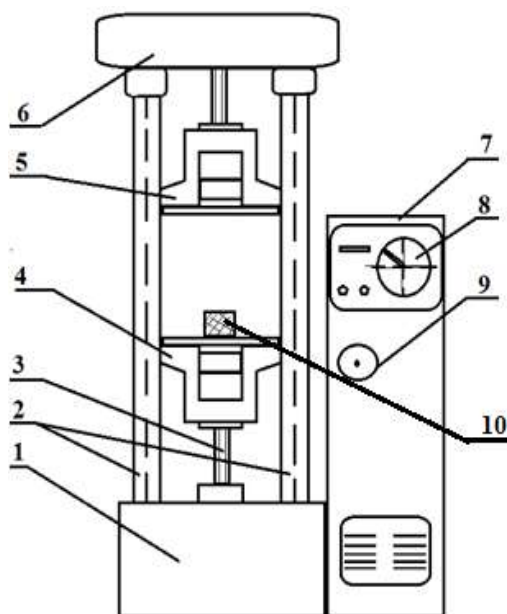
Определение предела прочности при сжатии

Для определения предела прочности при сжатии использовали стандартный метод определения предела прочности на сжатие огнеупорных изделий, который характеризуется 10 %-ным уменьшением исходной высоты образца огнеупорных изделий. Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 982-78.

Определение прочности на сжатие проводили на испытательной машине: YES Series Compression Testing Machine, YES 2000 Type, Serial number 0545, Jinan Zhong Lu Chang Testing Machine Co ltd. RFP – 03.

Принципиальная схема испытательной машины показан на рисунке 1. Машина для испытания на сжатие, обеспечивала следующие условия испытания: максимальное усилие достаточное для разрушения образца, результат фиксировался на дисплее, погрешность не превышала 2 % от измеряемой величины.

Измерение сопровождалось плавным нагружением со скоростью повышения давления равным 1,0 МПа. Измерение обеспечивалось возможностью плотного зажатия образца между обеими плитами испытательной машины по всей поверхности соприкосновения, с использованием для этой цели сферической опоры на одной из плит испытательной машины, допускающей наклон плиты.



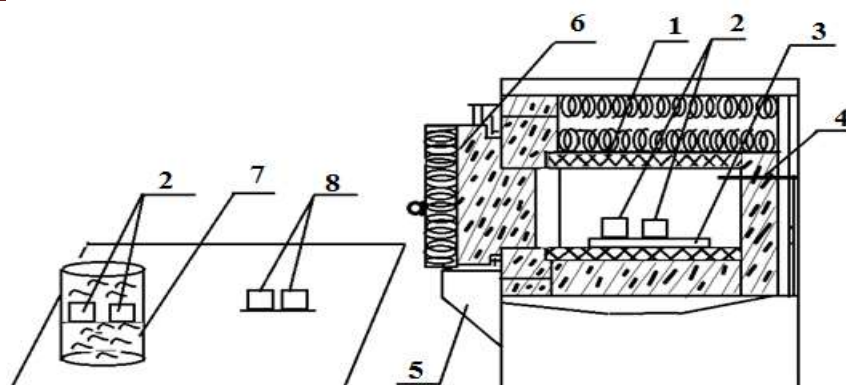
1 – основание 1 выполнено в виде литой конструкции, где установлены колонны 2 и червячный привод, червячное колесо надето на гайку ходового винта – 3, 4, 5 – нижняя и верхняя тавреса, 6 – поперечная тавреса, 7 – пулт управления, 8 – панель управления, 9 – ручной привод, 10 – образец.

Рисунок 1 – Принципиальная схема испытательной машины

Определение термической стойкости (термостойкость)

Испытание огнеупорных изделий на термостойкость заключается в определении количества теплосмен (нагревов и резких охлаждений), которые может выдержать изделие до определенной степени его разрушения по ГОСТ 7875-56. (рисунок 2).

Метод предназначен для определения термической стойкости огнеупорных изделий: шамотных, полукислых, высокоглиноземистых, форстеритовых, шпинельных, магнезитохромитовых, хромомagneзитовых, хромитовых, графитовых (на керамической связке) и карборундовых.



1- муфельная печь, 2- образцы, 3- керамическая подставка, 4-термопара, 5-регулятор температуры, 6-дверца, 7- специальные емкости для проточной воды (температура воды 5 –25 °С), 8-образцы на воздухе

Рисунок 2 – Принципиальная схема установки для испытания огнеупоров на термическую стойкость

Качественный и количественный состав синтезированных продуктов определяли методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-4М. На рисунке 1 представлена характерная рентгенограмма одного из образцов. Все образцы близки по составу, основу составляет карбид кремния, также содержат оксиды алюминия и кремния, некоторые образцы элементарный углерод и кремний.

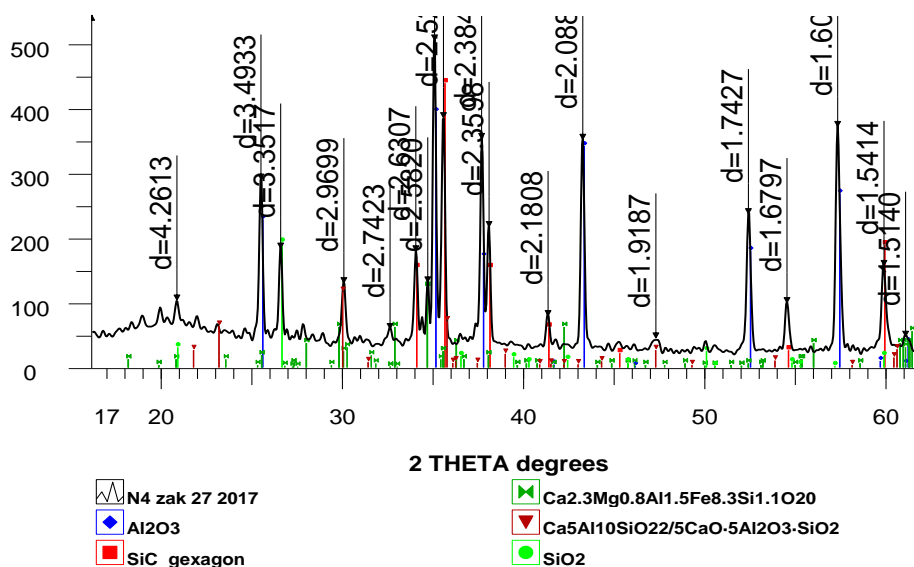


Рисунок 1 – Рентгенограмма образца ДП2 ТОРКРЕТ масса VH72НО

Результаты и обсуждение

По результатам проведенных исследований по влиянию добавок алюминиевого порошка марки ПА-4, связующего раствора сульфата магния и иницирующей добавки фторида кальция показали, что почти все образцы хорошо спекаются при температуре 1000°C, значительно увеличивают прочностные характеристики (табл. 2). Оптимальное количество алюминиевого порошка составляет 8%. Дальнейшее увеличение алюминия

X International Symposium
 «THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF CARBON AND NANOENERGETIC MATERIALS»
 X халықаралық симпозиумы
 «ФИЗИКА ЖӘНЕ ХИМИЯ КӨМІРТЕКТІ ЖӘНЕ НАНОЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР»
 X Международный Симпозиум
 «ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ И НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ»

приводит к ухудшению прочностных свойств. На термостойкость количество добавленного алюминия значительного влияния не оказывало. (табл. 3). А добавление алюминия более 10 % приводит к уменьшению термостойкости.

При исследовании на огнеупорность все образцы показали хороший результат более 1800 °С.

Таблица 2 – Результаты проведенных исследований на прочность на сжатие

Маркировка образцов	Без добавки	Al _{па4} -6% MgSO ₄ -6% CaF ₂ - 2%	Al _{па4} - 8% MgSO ₄ -6% CaF ₂ - 2%	Al _{па4} - 10% MgSO ₄ - 6% CaF ₂ - 2%	Al _{па4} -12% MgSO ₄ -6% CaF ₂ - 2%
ДПЗ набивная масса DR 30 «Везуви»	2,67 МПа	5,9 МПа	27,2 МПа	9 МПа	7,1 МПа
ДПЗ ТОРКРЕТ масса «Везуви» 8КХ-7	8,25 МПа	11,6 МПа	10,5 МПа	13,8 МПа	12,6 МПа
ДПЗ бетон желобный «ВЕЗУВИ» АГ 390	0,48 МПа	6,2 МПа	6,5 МПа	7,7 МПа	7 МПа
ДП4 бетон для желоба ВГМА 155 «Денур»	3,67 МПа	5,5 МПа	3,5 МПа	3,9 МПа	2,9 МПа

Таблица 3 – Результаты проведенных исследований на термостойкость

Маркировка образцов	Количество теплосмен при температуре 1000°С				
	Без добавки	Al _{па4} -6% MgSO ₄ -6% CaF ₂ - 2%	Al _{па4} - 8% MgSO ₄ -6% CaF ₂ - 2%	Al _{па4} -10% MgSO ₄ - 6% CaF ₂ - 2%	Al _{па4} -12% MgSO ₄ -6% CaF ₂ - 2%
ДПЗ набивная масса DR 30 «Везуви»	16	19	18	20	19
ДПЗ ТОРКРЕТ масса «Везуви» 8КХ-7	15	18	19	20	19
ДПЗ бетон желобный «ВЕЗУВИ» АГ 390	15	17	18	20	19
ДП4 бетон для желоба ВГМА 155 «Денур»	14	18	19	20	19

Выводы

Проведенные исследования показали, что почти все образцы хорошо спекаются при температуре 1000°С, значительно увеличивают прочностные характеристики.

Оптимальное количество энергетической добавки в виде алюминиевого порошка составляет 8 %. Максимальные значения получены для образца на основе ДПЗ набивная масса DR 30 «Везуви» Al_{па4} - 8 %, MgSO₄-6 %, CaF₂- 2 %.

Прочность на сжатие синтезированных образцов 27 МПа, термостойкость 20 теплосмен, огнеупорность более 1800 °С.

Литература

1. К.К. Стрелов, И.Д. Кашеев., П.С. Мамыкин // ТЕХНОЛОГИЯ ОГНЕУПОРОВ/ «Металлургия». – Москва: – 1988.
2. Мержанов А.Г. // В сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии.- Черноголовка- 1975. – С.5.
3. Ксандопуло Г.И., Исмаилов М.Б. СВС-огнеупоры «Фурнон». // В сб.: Проблемы горения газов и конденсированных систем. – Алма-Ата, 1993. – Вып.5. – С.5.

X International Symposium
«THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF CARBON AND NANOENERGETIC MATERIALS»
X халықаралық симпозиумы
«ФИЗИКА ЖӘНЕ ХИМИЯ КӨМІРТЕКТІ ЖӘНЕ НАНОЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР»
X Международный Симпозиум
«ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ И НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ»

4. S.M.Fomenko., E.E.Dilmuhambetov., Z.A. Mansurov // TECHNOLOGY OF REFRACTORY MATERIALS BASED ON SHS IN METEL-OXIDE SYSTEMS / SHS-COMPOSITE MATERIALS. Qazaq university, – Almaty: - 2017. P - 212-256.

5. Б.Н Сатбаев., А.А Жарменов // Самоспекающаяся огнеупорная масса для изготовления периклазоалюмосиликатных изделий. Патенты РК. № 25365. – 2011г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ МИКРОСТРУКТУРЫ ПЕРИКЛАЗОВЫХ ОГНЕУПОРОВ ПРИ ЗНАКОПЕРЕМЕННЫХ ТЕПЛОВЫХ НАГРУЗКАХ

Акишев А.Х., Фоменко С.М., Бекджанова М.Т. Коркембай Ж., ¹Дильмухамбетов Е.Е.

Институт Проблем Горения, Алматы, РК, exotherm@yandex.ru

¹ Казахский аграрный университет

Введение

При воздействии знакопеременных тепловых нагрузок разнонагретые поверхностные и внутренние структурные элементы подвергаются механической деформации. На поверхности огнеупора действуют реактивные силы сжатия, а во внутренних слоях – противодействующие силы растяжения. Неравномерно нагретый огнеупорный материал, имеющий дискретную структуру, имеет условно гипотетические слои, ориентированные перпендикулярно движению теплового потока [1].

Структурные элементы огнеупорного материала реагируют на температурные колебания поверхностного слоя изменением своих размеров. В результате сцепления частиц материала свободное перемещение их ограничивается силами контактного диффузионного спекания составляющих минералов изделия [2].

При повышении температуры воздействия до 1050 – 1500 °С в структуре огнеупора наблюдается появление сети микротрещин с интенсивностью до 15 – 20 блоков с размерами до 100 мкм при тепловой нагрузке (плотности теплового потока) 280 – 537 Вт/м². Воздействие градиентов теплового поля и теплового потока в условных гипотетических слоях способствуют появлению внутренних напряжений.

При воздействии напряжений сдвига или растяжения, превышающих силы контактного слияния частиц и образованных прямых связей происходит процесс их разрыва и появления микротрещин. В результате слияния микротрещин образуются блоки – комплексные элементы фрагментарной структуры, повышающие термостойкость огнеупора [3]. Противодействие материала тепловым нагрузкам и его последующее разрушение определяется физико-химическим свойством огнеупора – стойкостью к резким перепадам температур.

В работе исследовано воздействие тепловых импульсных потоков в периклазовых огнеупорах на возникновение сложных напряжений во внутренних структурных элементах, приводящее к образованию микротрещин и разупрочнению огнеупора.

Экспериментальная часть

Исследования микроструктуры (рисунки 1–4) и процессов, происходящих в периклазовых огнеупорах при воздействии теплового импульсного потока, проводили на сканирующем электронном микроскопе PHENOM ProX (Нидерланды) с применением встроенного энергодисперсионного микроанализатора, позволяющего определить макро-микроуровневые изменения в структуре и фазовое перераспределение материала при изменении температурных условий.

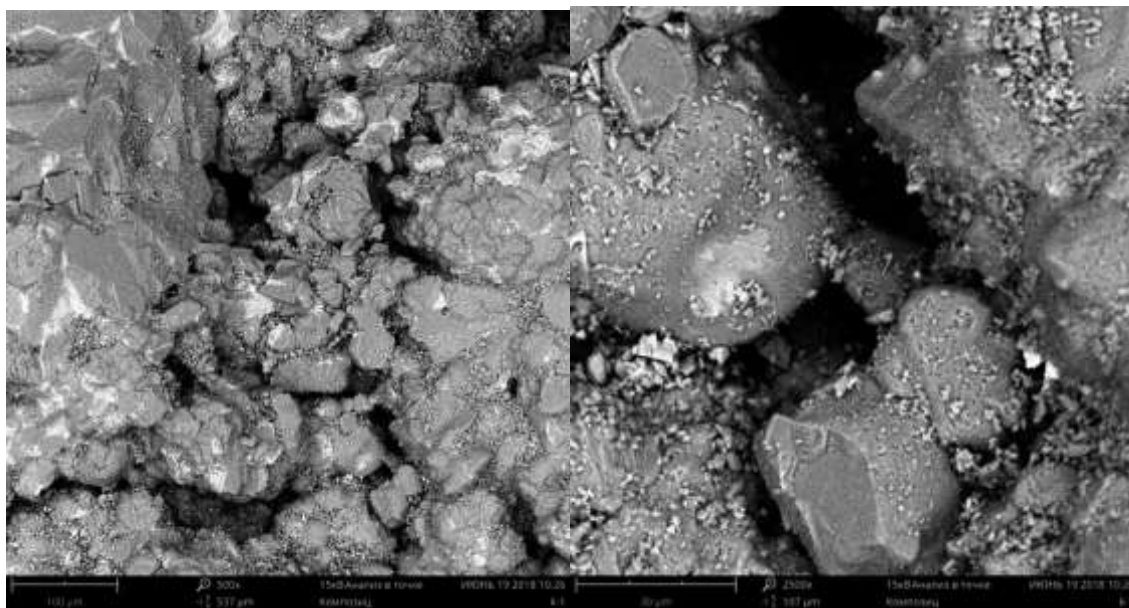
Для постановки экспериментов воздействия тепловых импульсов на температурную деформацию структурных элементов огнеупоров торцевая часть периклазового кирпича

размером 115x65 мм помещалась в предварительно нагретую до 500, 700, 900, 1050 и 1500 °С муфельную печь. Послойное изменение температуры по длине (230 мм) кирпича регистрировалось установленными термодарами на глубинах от торцевой поверхности на расстоянии 10, 80 и 145 мм и боковых частях материала по направлению теплового потока по площади торца – всего 18 контрольных точек. Эталонным материалом служила структура периклазового кирпича, не подвергшегося воздействию теплового импульса (рисунок 1). Соответственно, лицевая сторона кирпича, подвергшегося быстрому нагреву со скоростью 25 °С/мин и медленному охлаждению вместе с печью (рисунок 2). Внутренний слой материала на расстоянии 10 мм от поверхности воздействия теплового импульса, показан на рисунке 3.

Результаты и обсуждение

Исследование показало, что визуальных изменений в испытуемом торце кирпича не происходит независимо от величины температуры воздействия. При температурах 500, 700, 900 °С скорость нагрева составила от 5 до 10 °С/мин, при 1050–1500 °С – 25–40 °С/мин.

Электронно-микроскопические исследования позволили установить, что при температурах 500, 700, 900 °С появление микротрещин характеризуется с незначительной интенсивностью 5 – 7 блоков с размерами 3–10 мкм. Тепловая нагрузка составила 3,5–8,6 Вт/м².



а

б

Рисунок 1 – Микроструктура эталонного периклазового огнеупора (не подвергнутого воздействию теплового импульса). Увеличение: а) x500, б) x2500. Темное поле – поры

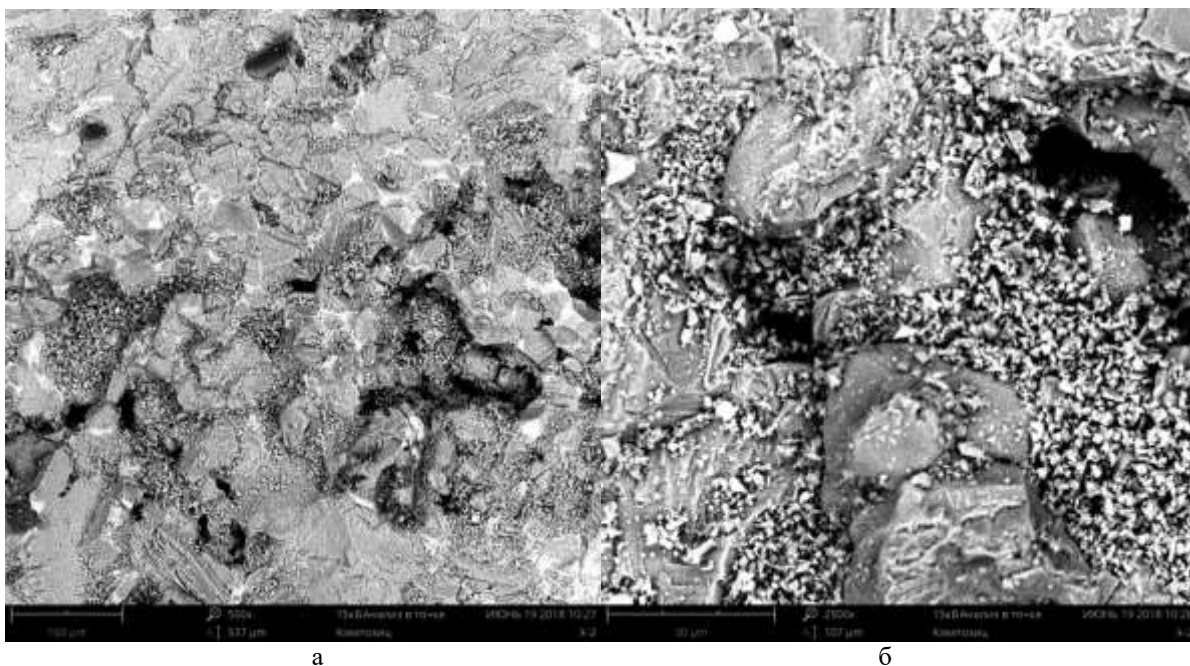


Рисунок 2 – Микроструктура поверхности эталонного периклазового огнеупора после теплового импульсного воздействия. Увеличение: а – х500, б – х2500. Темное поле – поры

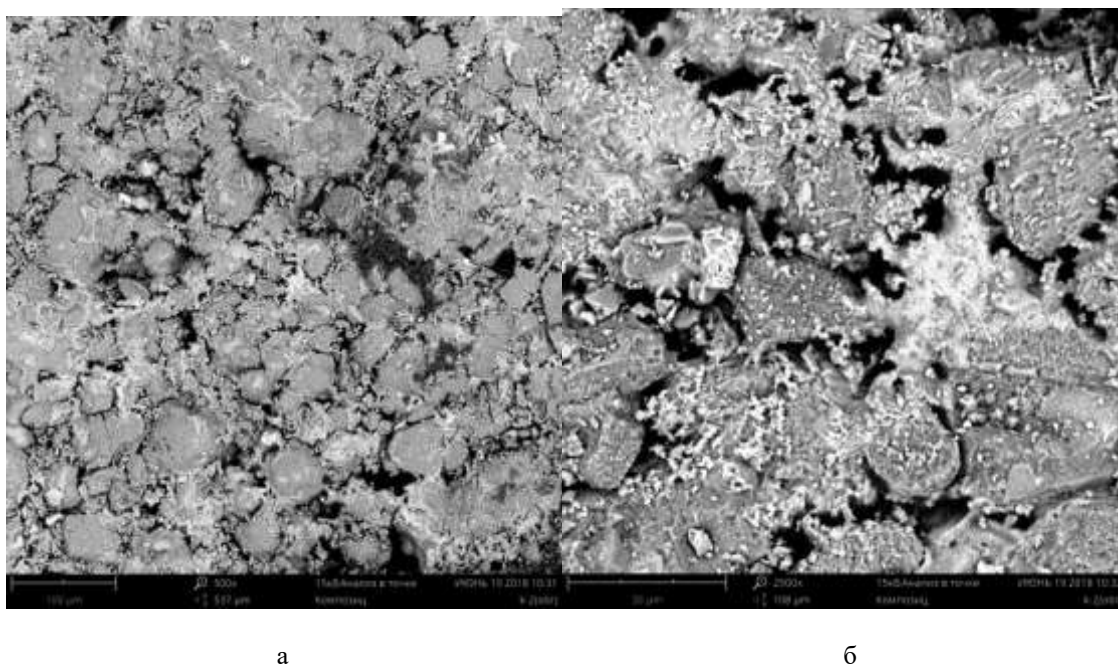


Рисунок 3 – Микроструктура внутреннего слоя (10 мм от лицевой стороны) периклазового огнеупора. Увеличение: а–х500, б – х2500. Темное поле – поры

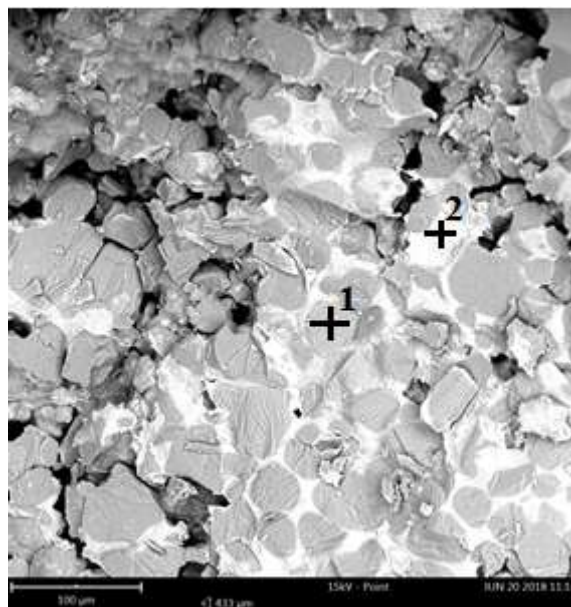


Рисунок 4 – Микроструктура излома периклазового огнеупора. Увеличение: $\times 500$. Исследование минерального фазового состава в точке: 1 – периклазовая область, 2 – силикатные включения

В структуре периклазового эталонного огнеупора (рисунок 1) четко различаются крупные зерна и расположенная между ними связующая часть с мелкими дисперсными кристаллами периклаза соединенными канальными порами от 5 до 100 мкм, образованными в процессе спекания изделия. Поверхность имеет незначительные участки-островки свободного оксида магния и примесных фаз, соединений и минералов (CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , FeO).

Лицевая поверхность кирпича (рабочая часть), подвергшаяся быстрому нагреву ($25^\circ\text{C}/\text{мин}$) и медленному охлаждению вместе с печью (рисунок 2) имеет на значительной поверхности дисперсные вкрапления оксида магния, и выделения соединений CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , FeO . Сосредоточенные в канальных порах и термоударных микро-, макротрещинах соединения диффундируют в структурные элементы материала. При длительном воздействии температуры они способствуют залечиванию пор. Однако, при охлаждении поверхности происходит перераспределение фаз с появлением ранее распавшихся соединений в межкристаллических промежутках, сопровождающихся их объемными изменениями. Это приводит к дополнительным структурным химическим напряжениям, которые накладываются на уже возникшие знакопеременные термические напряжения.

Исследование изделий по глубине воздействия теплового потока проводилось путем послойного разреза кирпича на расстоянии от поверхности на величину 10 мм, 80 мм, 145 мм. При микроструктурном изучении на глубине 10 мм (рисунок 3) прослеживается появление микротрещин в виде мелких разветвлений, частично заполненных диспергированными кристаллами периклаза и свободного оксида магния с минеральными примесями. В сравнении с лицевой поверхностью материала (рисунок 2) структура испещрена канальными порами, которые образуют свободную сеть слабосвязанных фрагментированных текстурных элементов.

Исследование внутренних участков на глубине от 80 до 145 мм показало, что количество термонапряжений трещин снижается и процесса переменного фазообразования не наблюдается.

Рентгенографический, элементный, фазовый анализ и микроструктурные электронные исследования излома кирпича (рисунок 4) показали, что зерна периклаза (1) содержат MgO – 96,35 %, растворенный в нем магнезиоферрит ($MgFe_2O_4$) - 2,3 % и небольшое количество силикатов в виде монтичеллита 1,35 %.

Область (2) представлена в виде силикатных включений (рисунок 4), в которой обнаружены легкоплавкие минералы: монтичеллит ($CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$), гидратная форма алюмосиликата ($Al_2SiO_5(OH)$), следы свободного кварца и кристобалита.

Общий фазовый состав периклазового огнеупора составил, вес. %: MgO – 94,6, монтичеллит – 3,9, гидратная фаза – 0,4–0,8 %, магнезиоферрит – 1,8 %.

Заключение

Таким образом, макро-, микроструктурные исследования показали, что при воздействии интенсивного теплового потока, возникающие термонапряжения способствуют появлению дефектов внутреннего строения – разрыву межкристаллических связей и появлению сетчатой канальной структуры.

При исследовании изделий на всю глубину воздействия импульсного теплового потока наблюдается снижение прочности материала, обусловленное переменным фазовым составом с изменением температуры.

Термические напряжения и появляющиеся при этом знакопеременные нагрузки формируют в материале комплексные элементы структуры в виде разобщенных блоков, разделенных кольцевыми канальными порами.

Изменение фазового состава в межкристаллических и межзерновых контактах материала накладывается на термонапряжения, возникающие при знакопеременных нагрузках, которые могут снижать или увеличивать напряжения в зависимости от температуры – появление новых фаз при высокой температуре и их распаде при ее снижении.

Литература

1 Акишев А.Х., Фоменко С.М. Исследование термостойкости огнеупорных изделий-конструкций в термонапряженных условиях. // Труды Международной научно-практической конференции «Современные инновационные системы машиностроения и транспорта. Интеграция науки, образования и бизнеса». – 15-16 марта 2018 г. – Алматы. – с.45-47.

2 Кащеев И.Д. Химическая технология огнеупоров. – М.: Интернет Инжиниринг. – 2007.- 752 с.

3 Якушев В.К. Процессы разрушения футеровок тепловых агрегатов. – Алма-Ата.: Наука. – 1997. – 205 с.

СИНТЕЗ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА МАГНИЯ В РЕЖИМЕ ТВЕРДОФАЗНОГО ГОРЕНИЯ

С. Толендиулы^{1*}, С.М. Фоменко¹, З.А. Мансуров¹, К.С. Мартиросян²

¹Институт Проблем Горения, Алматы, РК

²University of Texas Rio Grande Valley, Brownsville, USA

^{*}sanat_tolendiuly@mail.ru

Аннотация

Разработаны технические аспекты быстрого получения (в течении 2-5 мин) в режиме твердофазного горения в реакторе высокого давления композита на основе диборида магния, обладающего критической температурой перехода в сверхпроводящее состояние в пределах (T_c) 38,5-39,5 К, а допирующие добавки в виде углеродных одностенных и многостенных нанотрубок позволяют получать образцы с критической плотностью тока значительно превосходящие известные аналоги.

Введение

В Республике Казахстан имеются все предпосылки к получению так называемой «зеленой» энергии. Районы с обширными источниками возобновляемой энергии обычно расположены далеко (до нескольких тысяч километров) от основных центров ее потребления, что требует создания эффективных систем накопления и передачи электроэнергии на дальние расстояния.

Без развития технологий получения высокотемпературных сверхпроводниковых материалов перспективы создания «зеленой» энергетики весьма проблематичны. Новые разработки и открытия в этой области в значительной мере определяют дополнительные возможности в реализации практических задач в развитии солнечной и ветровой энергетики.

Среди наиболее известных и применяемых сверхпроводящих материалов особое место занимают сверхпроводники на основе MgB_2 [1]. Открытие сверхпроводимости в дибориде магния открыло новые возможности для практического использования сверхпроводников в магнитных и электронных устройствах [2]. Их отличает замечательное сочетание уникальных электро-технических характеристик; высокая температура перехода в сверхпроводящее состояние, большие значения плотностей критического тока даже под воздействием высокого магнитного поля и возможности их получения в виде длинномерных проволок или лент при использовании стандартного прессового и волочильного оборудования [3]. Доступность компонентов для получения сверхпроводников на основе диборида магния и перспективы широкого применения их в различных отраслях промышленности ставят исследования в этой области весьма актуальными.

Одной из важнейших сверхпроводниковых характеристик, помимо критической температуры перехода, является критическая плотность тока, т.е. способность проводника не терять своих сверхпроводящих свойств и эффективно работать в условиях больших электромагнитных полей. Электронные свойства и природа межатомных взаимодействий во многом зависят от условий синтеза MgB_2 , соотношения компонентов и подбора допирующих добавок.

В настоящее время для получения порошков и компактных материалов активно используется метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4], в

основе которого лежат реакции экзотермического взаимодействия двух или нескольких химических элементов, соединений, протекающих в режиме направленного горения [5-6].

Новый подход к получению сверхпроводниковых композитов на основе диборида магния с улучшенными сверхпроводящими свойствами заключается в проведении СВ-синтеза в системе: бор – магний – допирующая добавка, в атмосфере аргона при давлении до 100 атм. В процессе СВС магний может переходить в газообразное состояние и уноситься газом из реакционной зоны. Термообработка под давлением инертного газа предотвращает испарение магния и обеспечивает максимальный переход магния в синтезируемый продукт - диборид магния. Новый технологический прием и использование реактора высокого давления (РВД) позволило значительно сократить временные и энергетические затраты. СВС при высоких давлениях является одним из эффективных методов формирования высокоплотной мелкодисперсной структуры различных материалов. При СВС под высоким давлением, как правило, сначала осуществляется сжатие, а затем нагрев образца до необходимой температуры. Большим преимуществом метода является простота и возможность быстрого получения сверхпроводников на основе диборида магния.

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментов по синтезу диборида магния был разработан СВС-реактор высокого давления.

Для измерения сверхпроводящих свойств в низкотемпературной области, использовали установку PPMS (Physical Properties Measurement Systems, EverCool-II, Quantum Design, USA). Рентгенофазовый анализ полученных материалов выполнялся, с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4. Исследование структуры и рельефа поверхности изучаемых материалов выполняли с помощью электронного растрового микроскопа микроанализатора JEOL JXA-8230.

Результаты и обсуждение

Исследованы основные закономерности синтеза сверхпроводников на основе диборида магния допированного одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) в установке высокого давления. Сырьем для синтеза диборида магния служили порошки аморфного бора (1-5 мкм), магния (200 мкм) и ОУНТ (с диаметром 1,1 нм и длиной 20-30 нм).

Смесь исходных порошков магния, аморфного бора и УНТ загружали в цилиндрическую металлическую пресс-форму для получения плотного материала. С помощью гидравлического пресса, прессовались образцы в форме цилиндра с усилием 400 кН. СВ-синтез образцов диборида магния, допированных ОУНТ проводили в реакторе высокого давления в среде аргона. Для увеличения полноты синтеза и инициирования СВС процесса в системе магний - бор, был использован внешний предварительный нагрев (трубчатая нагревательная печь, установленная внутри РВД). При достижении температур 600-650°C, происходило самовоспламенение и синтез образцов. Максимальные значения температур во время СВС процесса достигало 1000-1100 °С. Давление аргона в установке соответствовало 2.5 МПа, это оптимальное значение определено экспериментальным образом.

Полнота реакции определялась по фазовому составу продуктов синтеза. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов на основе MgB_2 показал, что конечный продукт состоит в основном из фазы диборида магния и содержит примесные фазы MgO и MgB_4 . По результатам СЭМ анализа (рис. 1) видно, что полученные образцы состоят из

кристаллитов неправильной формы со средними размерами в пределах ~500 нм, между которыми расположены нанотрубки с размерами 70-150 нм.

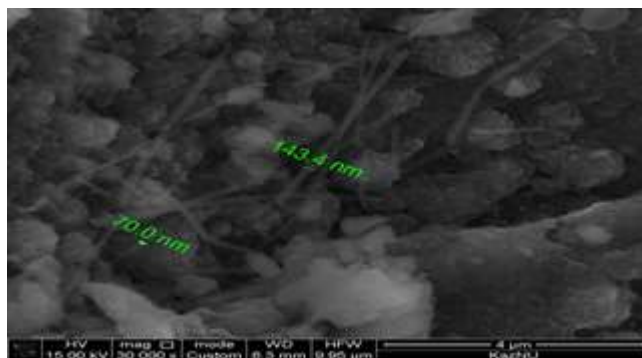


Рисунок 1 – Микрофотография диборида магния с ОУНТ

В результате измерений температурных зависимостей магнитного момента образцов системы Mg-B-ОУНТ обнаружено уменьшение магнитного момента в интервале температур $38 < T < 50$ К, которое предшествует резкому отклику магнитного момента в диамагнитное состояние при $T = 39.5$ К. Полученные данные свидетельствуют о зарождении сверхпроводящей фазы в образцах системы Mg-B-ОУНТ при температуре $T_c = 39.5$ К.

Таблица 1 – Сверхпроводящие свойства для системы Mg-B+ОУНТ

№	Наименование	Критическая температура T_c , К	Критическая плотность тока J_c , А/см ²		
			В отсутствии внешнего поля, 0 Тесла	При воздействии внешнего поля 2 Тесла	При воздействии внешнего поля 4 Тесла
1	Система Mg+B+0.5%ОУНТ	39,5	$3,2 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^7$	$0,4 \cdot 10^7$
2	Система Mg+B+1%ОУНТ	36,4	$2,4 \cdot 10^8$	$0,7 \cdot 10^7$	$0,4 \cdot 10^7$
3	Система Mg+B+5%ОУНТ	39,4	$0,6 \cdot 10^8$	$0,4 \cdot 10^7$	$0,3 \cdot 10^7$

Согласно полученным результатам (таблица 1), можно сделать вывод, что допирование ОУНТ не существенно влияет на критическую температуру перехода (T_c), которая остается предельно стабильной для всех образцов. Было обнаружено, что критическая плотность тока (J_c) в зависимости от содержания ОУНТ в дибориде магния изменяется в широких пределах.

Заключение

Экспериментальным путем установлено оптимальное соотношение компонентов для максимального выхода полезной сверхпроводящей фазы в процессе твердофазного горения, с учетом потерь при переходе атомов магния в газообразное состояние при высоких температурах СВ-синтеза. Обнаружено, что наличие допирующих компонентов в исходной смеси приводит к формированию полезных фаз, которые в свою очередь, положительно влияют на сверхпроводящие свойства композиционного материала на основе диборида магния, действуя как пиннинг-центры.

Согласно проведенным математическим расчетам, самой оптимальной дозой допирования, при которой достигается наилучший показатель плотности тока J_c , является 0.5 масс. %.

Литература

- 1 Вонсовский С.В., Изюмов Ю.А., Курмаев Э.З. Сверхпроводимость переход металлов, их сплавов и соединений // Успехи физ. наук - 2004 – С. 145-152.
- 2 Гудилин Е.А., Олейников Н.Н., Попов Г.Ю., Третьяков Ю.Д. // Неорган. Материалы, 2002, Т. 56, № 12, С. 12-16.
- 3 Мейлихов Е.З., Гудилин Е.Е. Токи в высокотемпературных сверхпроводниках-керамиках // Природа, 2004. №7-8. С.45-52.
4. Merzhanov A.G. SHS technology // Adv Mater. 1992, 4, P. 294-295.
5. Tolendiuly S, Fomenko S.M., Mansurov Z.A., Dannangoda G., Martirosyan K.S., Self-propagating high temperature synthesis of MgB₂ superconductor in high-pressure of argon condition //Eurasian Chemico-Technological Journal, 2017, V.20, #2, P. 265-269.
6. Tolendiuly S., Fomenko S.M., Abdulkarimova R.G., Mansurov Z., Dannangoda G., Martirosyan K.S., The effect of MWCNT addition on superconducting properties of MgB₂ fabricated by high-pressure combustion synthesis //Int. J. of SHS,2016, V.25, #2, P. 97-101.

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ ГОРЕНИЯ ОРГАНИЗАЦИЕЙ КООКСИАЛЬНОГО ПЛАМЕНИ

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

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

³ КазНУ 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

Аннотация

В работе приведены результаты исследований по изучению образования промежуточных частиц в совмещенной реакционной зоне коаксиальных пламен бензола и ацетилена, бензола и этанола, пропана и этанола с целью создания метода управления процессом формирования заданных конечных продуктов горения

Производство целевых углеродных материалов в процессе окисления и пиролиза углеводородов является одним из наиболее распространенных методов, используемых в крупносерийном производстве. Тем не менее, несмотря на многочисленные исследования, до сих пор остаются актуальными проблемы, связанные с управлением процессами формирования продуктов горения в пламени, что ограничивает диапазон целевого производства углеродных материалов с заданными свойствами путем сжигания углеводородов. Развитие методов экспериментальной диагностики спектров пламен, оказало существенное влияние на развитие теории цепных реакций и химической кинетики. Проводятся многочисленные исследования структур пламен, с целью установить основные закономерности образования полиароматических соединений. В работе [1] достаточно полно изучены вопросы, связанные с процессами образования фуллеренов в бензол-кислородном диффузионном пламени. В работе [2] разработан метод синтеза фуллеренов в толуол-кислородном пламени и авторы сообщают, что разработанный метод пригоден для промышленного производства фуллеренов до нескольких тонн в год. В последние годы появились работы по разработке методов синтеза графенов пламени. Так, в работе [3] авторы исследовали образования графеновых слоев на подложке из никеля и меди с одновременным использованием двух пламен. В работе [4] процесс синтеза графенов в пламени проводят в горелке особой конструкции с чередующимися соплами, в которых осуществляется одновременное горение диффузионного и предварительно-перемешанного пламени. В обеих работах сообщается о преимуществах использования комбинированного пламени для синтеза графенов. К основным преимуществам метода можно отнести синтез графенов в открытой атмосфере, малое время процесса роста, отсутствие дополнительных энергетических затрат благодаря эффективному использованию топлива как источника тепла. Но, несмотря на многочисленные исследования процессов горения до сих пор остаются открытыми вопросы, связанные с механизмами образования конечных продуктов горения. Исходя из вышеизложенного, в предложенной работе приведены результаты исследований по применению коаксиальных пламен разных топлив для управление процессом горения.

Процесс горения представляет собой сложную цепную химическую реакцию, проходящую через множественные параллельные элементарные действия: реакции зарождения (образование активных радикалов), разветвление (увеличение числа радикалов в реакции), продолжение и прекращение цепи (радикальная рекомбинация). Состав, структура и свойства образующихся продуктов горения в пламени зависят от природы исходных частиц и химической кинетики этих процессов. В настоящее время исследования, связанные с зарождением и ростом твердого углеродного продукта в пламени указывают, что реакционные маршруты формирования прекурсоров ароматических молекул, C₃H₃, C₄H₃, C₄H₅, C₂H₂, C₃H₂, C₄H₂ и C₄H₄, не являются универсальными для различных видов топлив и сильно зависят от условий протекания процесса, который определяет кинетику наработки активных радикалов процесса горения OH, H, O, NO₂, CH₃, C₂H, HCO, C₂H₃, ионов и молекул [5,6,7]. Состав, структура и свойства формирующихся первых ароматических молекул, их рост до поли-ароматических продуктов горения в пламени зависят от состава и концентрации образующихся промежуточных частиц и ароматических прекурсоров. Комбинируя составы промежуточных частиц и плотности ароматических прекурсоров можно создать условия наиболее выгодные для роста поли-ароматических молекул, которые в дальнейшем выступают зародышами конечных продуктов горения. Так как различные классы углеводородов - изо - и нормальные парафины, олефины, ацетилены, нафтены (циклические) и ароматические имеют индивидуальные особенности наработки ароматических прекурсоров и активных радикалов - агентов развития цепной реакции горения и роста ароматических колец, представляется эффективным использование комбинации промежуточных продуктов окисления различных типов углеводородов с целью получения ароматических молекул заданного свойства и размера. Углеводороды можно разделить на четыре основных класса: изо- и нормальные парафины, нафтены и ароматические. Они отличаются физико-химическими характеристиками молекул и, таким образом, имеют отдельные кинетические особенности в ходе реакций окисления, выработки радикалов и продуктов. Нами предлагается организовать процесс смешивания реакционных зон при коаксиальном сжигании различных видов топлива: начальная стадия сжигания каждого топлива осуществляется на отдельной горелке с возможностью последующего объединения пламени на разной высоте от матрицы горелки с последующим образованием объединенной реакционной зоны. Таким образом, предлагаемый метод позволяет изменять состав взаимодействующих промежуточных частиц в зоне реакции коаксиального пламени и тем самым контролировать структурные и температурные характеристики пламени. В статье обсуждаются результаты исследования.

В целях создания коаксиального горения, обеспечивающего совмещение зон пламен различных газообразных топлив, была спроектирована и создана экспериментальная установка. Основным узлом установки является горелочное устройство с коаксиальным расположением двух сопел. Конструкция горелочного устройства позволяет подавать отдельно в каждое сопло разные виды топлива. Конструкция горелки спроектирована так, что можно перемещать сопла относительно друг друга по вертикальной оси, что позволяет регулировать общую площадь совмещенной реакционной зоны в коаксиальном пламени разных топлив. Устройство коаксиальной горелки инсталлирована таким образом, что позволяет смешивать пламена на различных стадиях развития реакции горения. Это позволяет изучать эффект влияния смешения промежуточных радикалов, образующихся для разных топлив на различных стадиях процесса окисления, на формирование ароматических прекурсоров выступающих в качестве зародышей конечных продуктов горения.

Отличительной особенностью коаксиального пламени является то, что происходит

повышение температуры как в совмещенной реакционной зоне так и по всему объему пламени. К примеру пламя пропана в нашем случае при сохранении определенного соотношения углерода к кислороду не превышает 830°C этанола 860°C. При процессе организации коаксиального пламени с сохранением условий для обоих отдельно взятых пламен когда пропан подается посередине, а этанол по краю повышение температуры достигает значения 915°C при расстоянии 100 мм от поверхности горелки. При расположении исходных топлив, когда этанол подается посередине, а пропан по краю пламени, температура пламени значительно выше, чем при горении чистых топлив и достигает максимального значения 1150°C.

Состав промежуточных частиц в исследуемых пламенах были изучен с применением метода зондового отбора проб ЭПР спектрометром, а также методом спектрального анализа. Проведенные исследования показали возможность регулирования концентрационной плотности и состава промежуточных частиц в конкретной локальной зоне пламени, методом организации коаксиального режима горения разных топлив, что позволяет управлять процессом образования конечных продуктов горения.

Список использованной литературы

1. Peter Hebggen, Anish Goel, Jack B. Howard, Ienore C. Rainey, John B. Vander Sande. Synthesis of fullerenes and fullerene nanostructures in a low-pressure benzene/oxygen diffusion flame //Proceedings of the Combustion Institute. – 2000. – Vol. 28 (1). – P. 1397-1404.
2. H.Takehara, M.Fujiwara, M.Arikawa, M. D.Diener, J. M.Alford. Experimental study of industrial scale fullerene production by combustion synthesis //Carbon. – 2005. – Vol. 43 (2). – P. 311-319.
3. Zhen Li, Hongwei Zhu, Dan Xie, Kunlin Wang, Anyuan Cao, Jinqun Wei, Xiao Li, Lili Fan and Dehai Wu. Flame synthesis of few-layered graphene/graphite films //Chemical Communications. – 2011. – Vol. 47 (12). – P. 3520-3522.
4. Nasir K. Memon, Stephen D. Tse, Jafar F. Al-Sharab, Hisato Yamaguchi, Alem-Mar B. Goncalves, Bernard H. Kear, Yogesh Jaluria, Eva Y. Andrei, and Manish Chhowalla. Flame synthesis of graphene films in open environments //Carbon. – 2011. – Vol. 49 (15). – P. 5064-5070.
5. J.Appel, H.Bockhorn, M.Frenklach. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C₂ hydrocarbons //Combustion and Flame. – 2000. – Vol. 121 (1). – P. 122-136.
6. M.J. Height, J.B. Howard, J.W. Tester, J.B. Vander Sande. Flame synthesis of single-walled carbon nanotubes //Carbon. – 2004. – Vol. 42 (11). – P. 2295-2307.
7. 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. – Vol. 127 (1). – P. 1995-2003.

НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ И УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКОЙ

Н.Н. Мофа, Т.В. Черноглазова, Б.С. Садыков, Т.Б. Осеров, Т.А. Шабанова

Институт проблем горения, Богенбай батыра 172, Алматы, республика Казахстан

Nina.Mofa@kaznu.kz

Аннотация

Получению различных наноконпозиционных материалов уделяется большое внимание. В настоящее время существует множество методов получения нанопорошков оксидных систем, в том числе диоксида кремния, который используется в качестве наполнителя полимерных и коллоидных композиций. Эти композиции могут использоваться в лечебно-косметических препаратах и средствах.

Многие наноматериалы являются не отдельными частицами наноразмерного масштаба, а представляют собой сложные микро- и макрообъекты, которые наноструктурированы на поверхности или в объеме. Такие материалы, образованные с участием структурных наноэлементов, характеризуются особым состоянием вещества. Наиболее ярко это проявляется при получении наноконпозиционных систем, играющих ключевую роль при их использовании в медицине и косметике. В большинстве своем они представляют собой сложные системы, состоящие их гелевой основы и нанодисперсного наполнителя, частицы которого выполняют роль контейнеров для активных добавок конкретного функционального действия, определяющих и назначение данного препарата. Одним из наиболее эффективных наполнителей для систем лечебно-косметического назначения является диоксид кремния особенно в сочетании с наночастицами серебра [1].

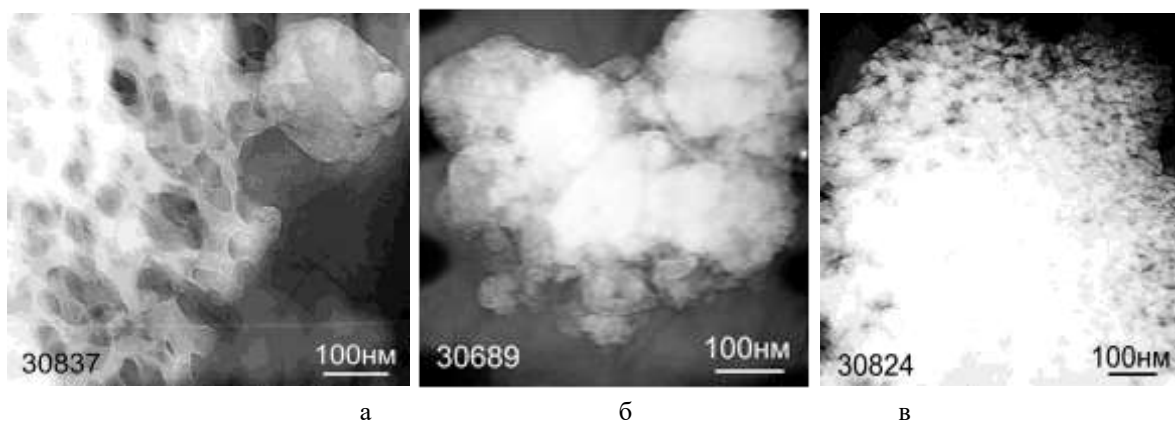


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические снимки частиц диоксида кремния в исходном состоянии (а) и после 60 минут МХО (б) и УЗО (в) в водном растворе этилового спирта

Диоксид кремния подвергался сначала механохимической обработке (МХО) в мельнице в присутствии водно-спиртового раствора в течении 1 часа, а затем еще и ультразвуковой обработке (УЗО). После МХО и УЗО наблюдается как изменение дисперсности, так и морфологии частиц (рисунок 1).

В исходном состоянии частицы (размером от 10 до 100 мкм) имеют пористую структуру, при МХО происходит измельчение порошка и агломерирование высокодисперсных частиц, а при УЗО наблюдается эрозия поверхности частиц, откалывание и разрушение до более мелких размеров. В результате УЗО частицы имеют рыхлую поверхность, что повышает адсорбционную способность диоксида кремния, а это имеет важное значение при использовании его в качестве наполнителя в гелиевых системах фармацевтического и косметического назначения.

Для повышения антисептических характеристик системы в нее вводили золь серебра, полученный в результате электролизной обработки минеральной воды источника «Коктем». Для стабилизации наночастиц серебра в водном растворе и сохранения высокоактивного состояния в систему вводились различные органические соединения (лимонная кислота, глюкоза, желатин, глицерин, гель на эфира - целлюлозе и другие ингредиенты), способные формировать на поверхности металлической частицы тончайшие слои, препятствующие слипанию частиц и выпадению их в осадок. Чтобы обеспечить модифицирование наночастиц серебра органическими молекулами, водные серебряные растворы с добавками органических стабилизаторов подвергались ультразвуковому воздействию. Механическое ударное воздействие при кавитационном эффекте [2] прохождения ультразвуковой волны в водной среде приводит как к разрушению агрегатов, так и взаимодействию поверхности наночастиц серебра с химически активными добавками, присутствующими в среде [3]. В результате формируются сферические, достаточно равномерно распределенные в жидкой среде модифицированные наночастицы серебра. Видимый средний размер кристаллитов от 12 до 25 нанометров (рисунок 2). Такая система устойчива к агломерации частиц серебра, а особенно высокий эффект стабилизации был получен для системы, обработанной глюкозой.

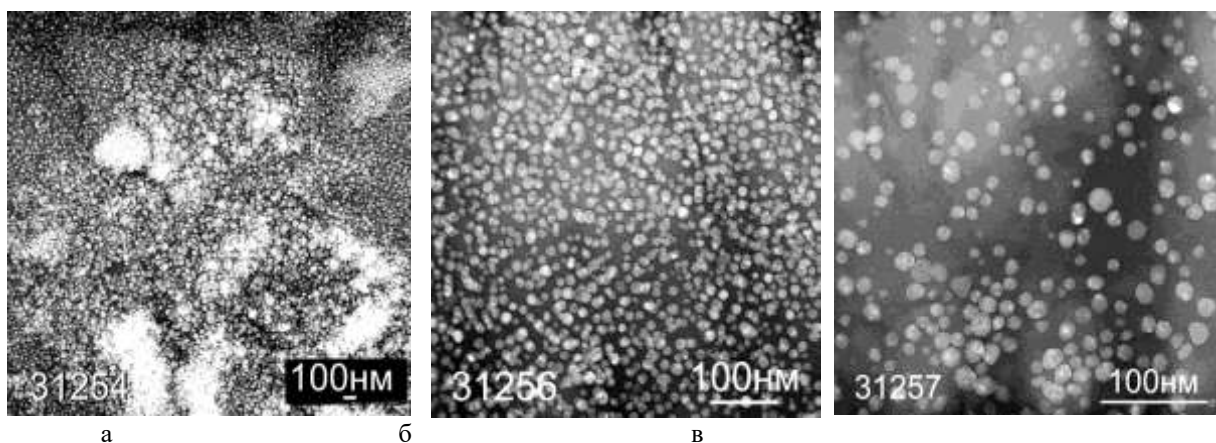


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки наночастиц серебра, модифицированные глюкозой (а), глицерином (б) и желатином (в)

Стабилизация высокоактивного состояния наночастиц серебра обусловлена образованием поверхностной пленки, которая не проявляет структурной упорядоченности, т.е. аморфная [4]. В результате кавитационного эффекта при ультразвуковой обработке серебросодержащих водных растворов с добавками органических стабилизаторов происходит дополнительно восстановление серебра (таблица 1).

Таблица 1 – Изменение содержания серебра в водном растворе от времени ультразвукового воздействия и вида модифицирующих добавок

Время УЗО, мин	Содержание серебра, мг/л			
	Модификатор, 1%			
		Глюкоза	Глицерин	Желатин
-	9,9	11,2	17,2	11,5
1	11,2	15,4	17,6	19,5
2	14,5	28,1	21,7	21,9
4	24,9	25,6	19,2	21,5
6	17,9	19,6	19,8	18,5

Причем оптимальное время обработки составляет 2 минуты. При увеличении продолжительности ультразвукового воздействия происходит нагрев раствора, что влечет нарушение стабильности системы и возможное окисление частиц серебра. Максимальные значения по содержанию ионов серебра в воде получены после УЗО в присутствии глюкозы, которая одновременно выполняла роль стабилизатора.

После УЗО золь серебра вводился в диоксид кремния, также прошедший УЗО. Затем композиция перемешивалась и подвергалась ультразвуковой обработке в течение 10 минут. В результате был получен коллоидный раствор насыщенного серебром диоксида кремния (рисунок 3).

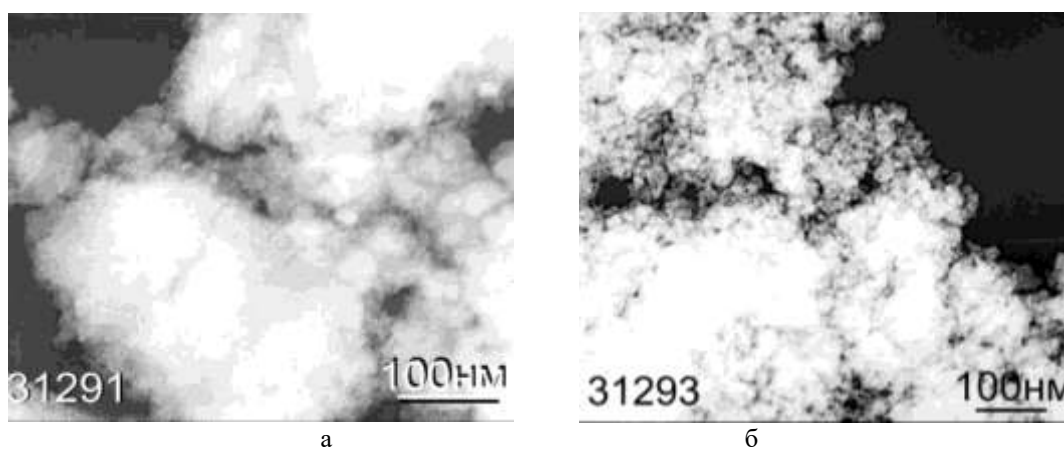


Рисунок 3 – Электронно-микроскопические снимки в просвечивающем микроскопе высушенных систем с диоксидом кремния после МХО (а) и УЗО в присутствии золя серебра (б)

Ультразвуковая обработка способствует повышению степени дисперсности системы. На рисунке представлены конгломераты, состоящие из частиц размером несколько нанометров. Снижение размера частиц обеспечивает повышенную стабильность и лучшее проникновение в клетки ткани кожного покрова наноэмульсионного препарата.

Комбинация гелевых основ и осеребренного золя диоксида кремния направлена на создание мазевых систем косметического действия по восстановлению и влагонасыщению кожного покрова, для размягчения и разглаживания морщин, а также с учетом антиаллергического действия. Функциональное назначение определяется вводимыми в препарат биологически активными добавками как синтетического, так и растительного происхождения.

Литература

1. Чуйко А.А. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния. - Наукова думка, Киев. -2003.- 417 с.
2. Абрамов О.В., Харбенко И.Г., Шведла Ш. Ультразвуковая обработка материалов. - М.: Машиностроение, 1984. - 346 с.
3. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. - М.: Химия, 1983. -191с.
4. Коляда Л.Г., Ершова О.В., Ефимова Ю.Ю., Тарасюк Е.В. Синтез и исследования наночастиц серебра //Альманах современной науки и образования. -2013. -№10(77). – С 79-82.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ГРАФИТА

Д.М.Аманжолова, К.К. Кудайбергенов

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы
dina.amanjolova@mail.ru

Наиболее опасным для арктических акваторий считается химическое нефтяное загрязнение, поскольку низкие температуры окружающей среды способствуют замедлению процесса деградации нефти и как следствие – накоплению нефтяных углеводородов в морских организмах. При физико-химическом методе очистки воды от нефти из воды удаляются тонко дисперсные и растворенные примеси и разрушаются органические и плохо окисляемые вещества нефти. Чаще всего из физико-химических методов применяется коагуляция, окисление, адсорбция, экстракция и т.д. Поэтому созрела острая необходимость основываясь на принципах нанотехнологий создания принципиально нового поколения сорбентов предназначенных для очистки воды в производственных масштабах. В работе раскрываются проблемы очистки природных вод. Загрязненная вода негативно влияет на человека, водных обитателей, растений и микроорганизмов. Одним из наиболее перспективных и эффективных методов очистки воды является сорбционный метод. В ходе проведенных испытаний установлена их эффективность поглощения нефтепродуктов, а также экономическая рациональность использования. Полученные сорбенты не уступают по сорбции нефтепродуктов известным промышленным сорбентами. Цель настоящей работы – исследование наноматериалов на основе углерода для использования в очистке воды.

Исследования были выполнены с чешуйчатым природным графитом (ЧПГ) рис.1 и с разными солями, в соотношений 8:2:

- 1) Железо (II) сернокислая 7-водная (FeSO_4);
- 2) Маганец (II) сернокислый 5-водный «чистый» (MnSO_4)
- 3) Калий двухромовокислый калий ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$);
- 4) Железоаммонийные квасцы «ч.д.а.»;
- 5) Магний хлористый (MgCl_2);
- 6) Хлорид железа (FeCl_3).

Взаимодействие образцов проводились при разных температурах от 300°C до 800°C в муфельной печи. Конечный результат- это термографический графит (ТРГ). Червеобразность конечного продукта определяется по объему, чем больше объем, тем точнее вероятность конечного продукта. Объем определим механическим путем, переместив конечный продукт в цилиндр.

На рисунке 2 приводятся фотографий эксперимента, которые выполнялись при 300°C , 400°C , 500°C при 5 минутах, что показало нам, что ТРГ не получился при данных температурах и времени 5 минут. Если присмотреться можно увидеть лишь сплав двух компонентов. На данном рисунке были использованы такие виды солей:

- 1) Железо (II) сернокислая 7-водная (FeSO_4);
- 2) Маганец (II) сернокислый 5-водный «чистый» (MnSO_4)
- 3) Калий двухромовокислый калий ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$); 4) Железоаммонийные квасцы «ч.д.а.»;

5) Магний хлористый ($MgCl_2$); 6) Хлорид железа ($FeCl_3$) и Чешуйчатый природным графитом.

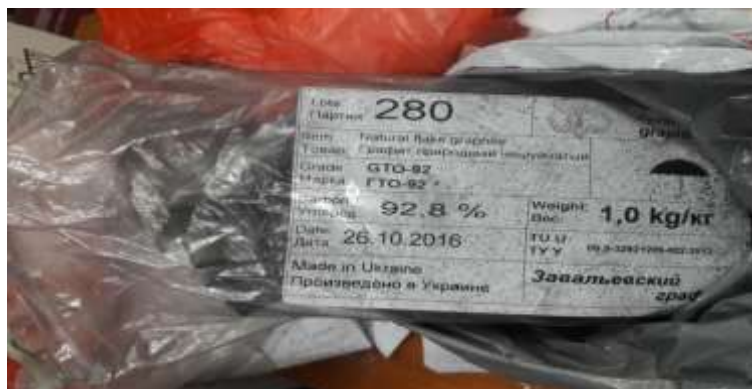


Рис.1 – Чешуйчатый природный графит



Рисунок 2 – Результаты при 300°C, 400°C, 500°C при 5 минутном времени.

На рисунке 3 мы можем увидеть те же соли во взаимодействии с чешуйчатым природным графитом в соотношений 8:2, только при температуре 800°C, 5 минут. Здесь же можно увидеть и лицезреть, что ТРГ получился отчетливо с определенными солями: калий двуххромовокислый ($K_2Cr_2O_7$) и хлорида железа $FeCl_3$. Нет сплавов, но четко видно червеобразность конечного продукта с двумя солями. Соответственно - это и есть термографический графит конечных продуктов определенных солей и ЧПГ.



Рисунок 3 – Результаты при 800⁰С при 5 минутном времени

Таким образом, более точные результаты были получены при использовании 2-х солей: Калий двуххромовокислый ($K_2Cr_2O_7$) и хлорида железа $FeCl_3$. При условиях: температура 800⁰С, при 5 минутах. Полученные образцы представляют собой уникальные сорбенты, в новом поколений использовать их в качестве очистки воды от нефти.

Литература

[1] Md Shahinoor Islam. Kerry N. McPhedran. Selamawit A. Messele. Yang Liu. Mohamed Gamal El-Din Isotherm and kinetic studies on adsorption of oil sands process-affected water organic compounds using granular activated carbon. *Chemosphere* 202 (2018) P.716-725

[2] J.O. Nwadiogbu. V.I.E.Ajiwe. P.A.C. Okoye Removal of crude oil from aqueous medium by sorption on hydrophobic corncobs: Equilibrium and kinetic studies // *Journal of Taibah Univesity for Science* 10 (2016) P.56-63

ГАЗОВЫЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ТОЛУОЛА

Темиргалиева А. Н., Лесбаев Б. Т.

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби
ainura.temirgaliyeva@mail.ru

Толуол ($C_6H_5CH_3$) - бесцветная подвижная летучая жидкость с резким запахом, проявляет слабое наркотическое действие, не растворима в воде, хорошо растворяется в органических растворителях, растворяет полимеры. Пары толуола легко образуют взрывоопасные смеси, воспламеняющиеся даже от искры статического электричества. Воздействие низких концентраций толуола в течении короткого времени раздражает дыхательные пути, а длительное время экспозиции может привести к серьезным заболеваниям.

Недавно проведенные исследования показало, что наноразмерный диоксид титана можем использовать в качестве основы для газовых сенсоров. Нанопорошок TiO_2 обладает высокой проводимостью и имеет отверстия в качестве носителей тока. Его сенсорное устройство основано на изменениях в электрических свойствах, которые происходят при помощи передачи заряда, когда материал подвергается действию целевых газов.

Цель проведенного исследования – изучение свойств порошка диоксида титана, синтезированного с использованием сонохимического (ультразвукового) метода в дальнейшем получения на его основе сенсоров для обнаружения токсических газов.

Экспериментальная часть

Тестирование чипов выполнялось в газовой камере(4) 20 см³, с суммарным расходом 500 мл/мин аммиака, смешенного с воздухом(1,2), с концентрацией паров толуола(3). Электрические измерения проводились с использованием VersaSTAT MC(АМТЕК, Princeton Applied Research) с помощью четырехпроводной индикации в 1 В(5). Изначально, все чипы продували сухим воздухом (объемный расход составил 500 мл/мин) до тех пор, пока не стабилизируется электрический сигнал. Затем их подвергали воздействию паров толуола на 100, 250 или 500 ч/млн, протекающий при 500 мл / мин, до тех пор, пока сигнал не достигнул устойчивого состояния. В качестве следующего шага, чипы продували сухим воздухом, для того, чтобы определить влияние хемосорбции (необратимые процессы) на процесс считывания. Чипы, обработанные таким методом, в дальнейшем тестировали на предмет считывания при помощи обратимых процессов, подвергали их действию толуола в течение 2 мин, а затем продували воздухом в течение 10 мин.

Результаты и обсуждение

Используем закон Ома для полной цепи:

$$I=U/R$$

Отсюда находим сопротивление – $R=U/I$, далее находим нормализованное сопротивление - $R_{норм} = R_0/ R_1, R_2, R_3...R_{33}$

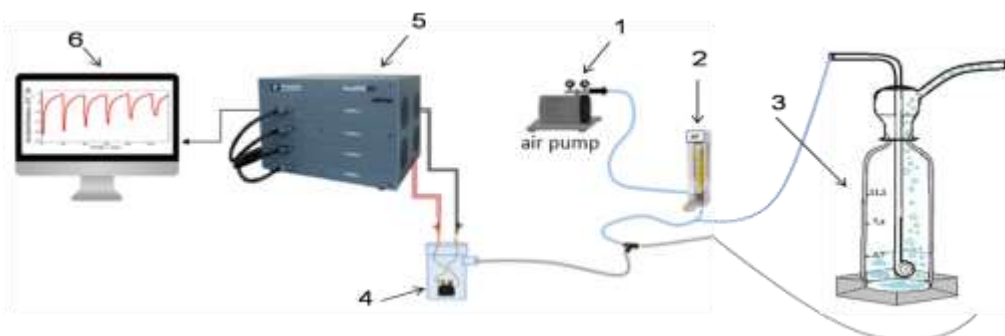


Рис. 1 – Схема установки проведенного эксперимента.

На рисунках - 2,3,4 показаны нормированные изменения сопротивления (R_t/R_0-1) TiO_2 , когда первоначально стабилизировалось воздухом, далее подвергались воздействию паров толуола, а затем извлекались на воздухе. Микрочипы с покрытием TiO_2 имеют сопротивление 10.98Ω . Несмотря на то, что удельное сопротивление систем велико, оно может обеспечить измеримый электрический сигнал во время процедуры измерения. TiO_2 подвергнутый воздействию толуола, демонстрирует постепенное увеличение сопротивления от нижней до средней концентрации на 12.5%, от средней до высокой концентрации на 27%.

Изменение нормализованного сопротивления находим по формуле приведенной ниже:

$$\Delta R/R_0 (\%) = (R_f - R_0)/R_0 * 100\%$$

где, R_f – конечное сопротивление

R_0 – начальное сопротивление

На рисунке 5 показано, что для сенсорных чипов на основе наноразмерного диоксида титана существует линейная тенденция нормализованного сопротивления с увеличением концентрации паров органического вещества. Такое поведение является желательной особенностью газового датчика.

Приведенное выше наблюдение указывает на то, что чувствительный механизм не изменяется с увеличением концентрации газа.

Эта линейность также указывает на то, что поры не заполняются, когда наноразмерный диоксид титана подвергается воздействию толуола при высокой концентрации в исследуемом органическом веществе. Более длительное время воздействия на более высокие концентрации толуола будет приводить к большему сигналу, поскольку большее количество паров толуола будет физически адсорбировано в структуре микропор и мезопор, что приведет к более полному заполнению пор.

Более высокое отклонение от линейности при низкой концентрации толуола связано с большей ошибкой в отношении этой концентрации.

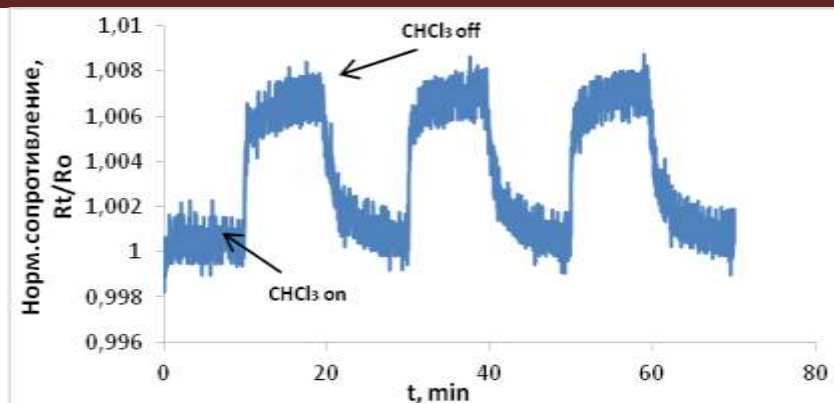


Рис. 2 – Зависимость нормализованного сопротивления на проведенное время при низкой концентрации паров толуола

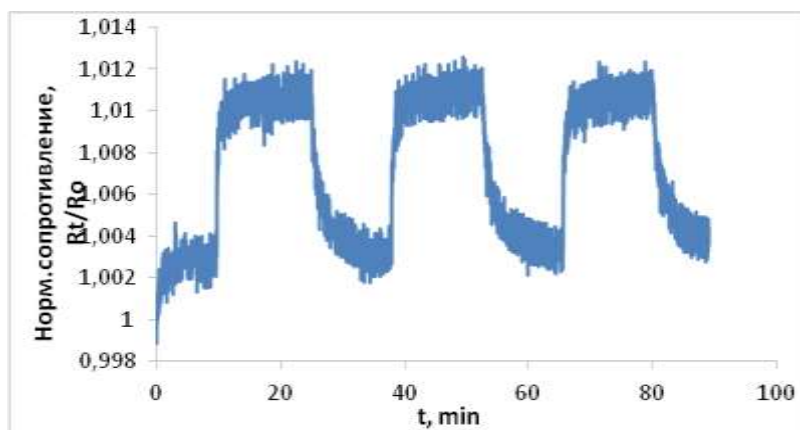


Рис. 3 – Зависимость нормализованного сопротивления на проведенное время при средней концентрации паров толуола

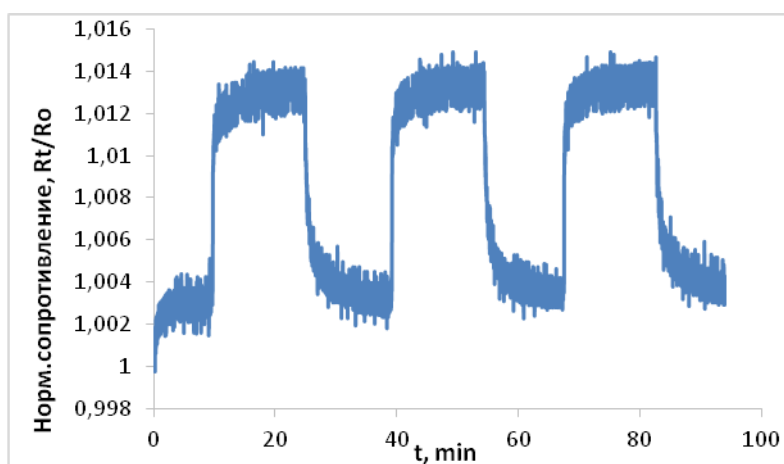


Рис. 4 – Зависимость нормализованного сопротивления на проведенное время при высокой концентрации паров толуола

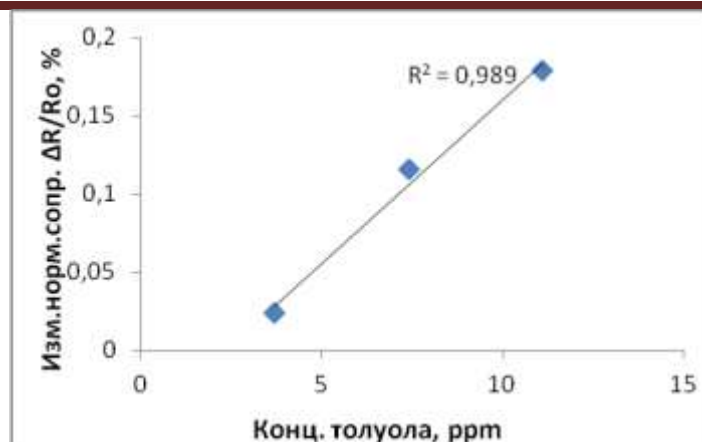


Рис. 5 – Зависимость изменения нормализованного сопротивления исследуемых образцов nanoTiO₂ от концентрации толуола

При этом, представленные нами результаты, являются очень перспективными для применения наноразмерного диоксида титана в газовых сенсорах, также необходимы дальнейшие исследования, чтобы лучше понять механизмы зондирования и оптимизировать сигнал датчиков и их специфичность.

PRIMER EXPLOSIVE SYNTHESIS IN MICRO-SEGMENTED FLOW

Ruiqi Shen, Yinghua Ye, Peng Zhu, Shuangfei Zhao, Wei Zhang, Yong Yang

School of Chemical Engineering,
Nanjing University of Science and Technology,
200 Xiaolingwei, Nanjing 210094, China

ABSTRACT: Synthesis process of primary explosives, such as azides and styphnate salts, is a dangerous process, but it is safety when synthesis is below critical diameter of explosives. A new concept of safety synthesis in which synthesis is below critical diameter is put forward and demonstrated in the paper. Experiment and simulation results indicated the segmented flow is a perfect micro flow to synthesize primary explosives in which the segmented flow is efficient to mix reactants and to protect crystal products from blocking of microchannel. Experiment results shown that the productive rate, purity and released heat of lead trinitroresorcinate (LTNR) synthesized by segmented flow reactor are better than the conventional batch reactor. Surfactants and ultrasound are efficient methods to control crystal forms and granularity of LTNR.

ПОЛУЧЕНИЯ НАНО-РАЗМЕРНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ

¹Бакболат Б., ¹Даулбаев Ч. Б., ¹Султанов Ф.Р.,
²Кутербек К.А., ²Бекмырза К.

¹Институт проблем горения, 050012 Алматы, Казахстан

²Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

Аннотация. Представлены результаты получения нано размерных волокон для фотокаталитических покрытий на основе титаната стронция. Исследован процесс электроформирования наноразмерных волокон под действием электрического поля. Получен титанат стронция спеканием оксидов титана и стронция в атмосфере воздуха при температуре 1200 С. Оксиды стронция и титана смешивались с учетом стехиометрического соотношения и спекались в силитовой печи в течении 2 ч.

Введение

Электроформирование наноразмерных волокон является простым и доступным способом для процесса получения наноразмерных объектов, которое представляет процесс получения нановолокон, испускаемые из капли жидкости под действием сильного электрического поля [1]. В процессе электроформирования, струя вытягивается электростатическими силами и силами тяжести. При этом происходит вытекание раствора жидкости из кончика шприца под воздействием механической силы и одновременное действие внешнего электрического силового поля на выходящую каплю. В результате одновременного действия механического выдавливания раствора, электрического поля и поверхностных сил натяжения раствора в капле образуется положительно заряженные частицы, которые под действием кулоновских сил отталкивания вытягиваются, образуя струю [2]. После того, как струя переходит от конуса Тейлора в почти прямую линию, движение жидкой струи подвергается различным силам, таким как кулоновская сила электрического поля, приложенной внешним электрическим полем, силы поверхностного натяжения, гравитационной силе, и сила сопротивления воздуха. Используя различные конструкции и модификации аппаратуры, методом электроформирования в настоящее время получают нановолокна из самых разных материалов – полимеров, композитов, полупроводников, металлов, керамики [3]. На рисунке 1 представлено схематичное изображение установки.

Высокое напряжение подавалось на два электрода, один из которых находился на стеклянной плате, а вторым была игла. Из иглы под действием шприцевого насоса скорость которого составляла 1,5 мл в час, выдавливался раствор, из которого под действием электрического поля получали нано-размерных волокон для фотокаталитических покрытий [4].

Для получения нано-размерных волокон для фотокаталитических покрытий на основе титаната стронция был приготовлен раствор, состоящий из полимерной составляющей и раствора прекурсора. Для полимерной составляющей раствора, был взят полиметилметакрилат в количестве 1 гр который был растворен в 5 мл дихлорэтана.

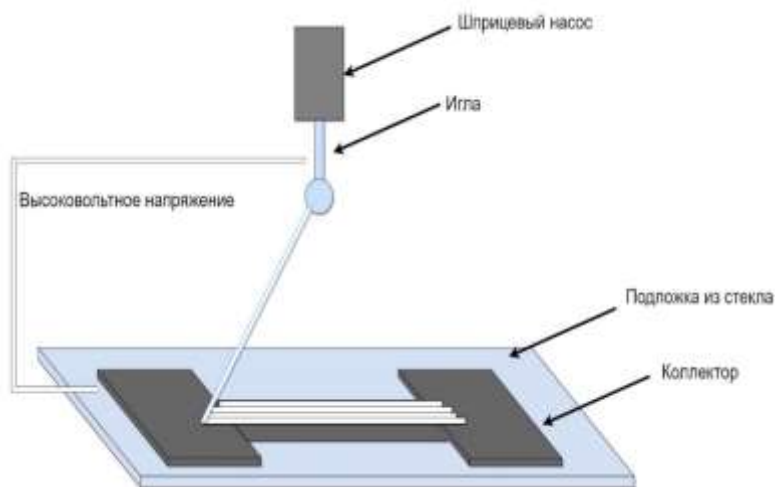


Рисунок 1 – Схематичное изображение экспериментальной установки

Раствор прекурсора состоял из титаната стронция SrTiO_2 в количестве 1 гр который был добавлен к 3 мл этанола и затем раствор перемешивался в течение 10 мин. Полученные растворы полимерной составляющей и прекурсора были перемешаны в течении 30 минут на магнитной мешалке.

Концентрация исходных реагентов раствора для электроформирования подбиралась экспериментально. Серия проведенных испытаний, показали, что при данном соотношении реагентов процесс электроформирования проходил стабильно.

Титанат стронция был получен спеканием оксидов титана и стронция в атмосфере воздуха при температуре 1200 С. Оксиды стронция и титана смешивались с учетом стехиометрического соотношения и спекались в силитовой печи в течении 2 ч. Полученный порошок подвергался механическому дроблению.

Во всех экспериментах для получения волокон методом электроформирования использовали одинаковые условия. Высокое напряжение, подаваемое на иглу и коллектор, составляло 1,5 кВ на каждый сантиметр.

Скорость шприцевого насоса составляла 1,5 мл / час. После полученные нано размерные волокна подвергались кальцинации при температуре 700 С в течении 2 часов.

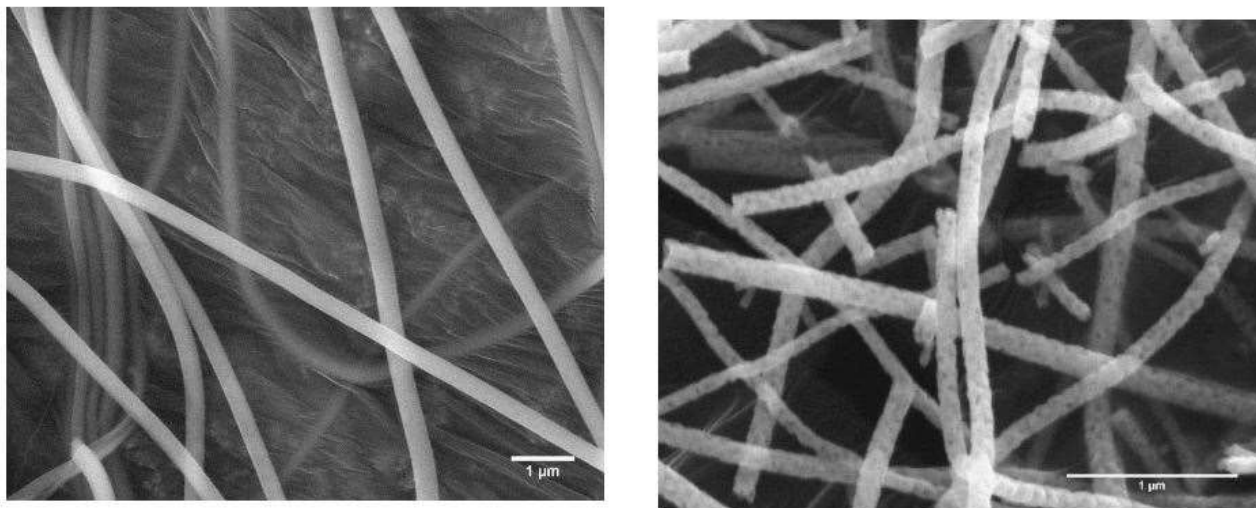
Метод электронной растровой микроскопии был использован для изучения морфологии полученных нано размерных волокон. На рисунке 2 представлены снимки, полученные на электронном микроскопе до и после кальцинации.

В результате работ были получены нано-размерные волокна на основе SrTiO_2 методом электроформирования для фотокаталитических покрытий. На снимках видно, что во время кальцинации волокна образуют структуру ветвей, что необходимо для получения эффективных фото каталитических покрытий. Диаметр нано размерных волокон до кальцинации составлял 300-400 нм, после кальцинации 80-110 нм.

В результате проведенных работ была разработана и собрана экспериментальная установка по получению для электроформирования нано-размерных волокон для фотокаталитических покрытий. Изучен процесс электроформирования волокон.

Экспериментально определены параметры процесса электроформирования нано размерных волокон на основе SrTiO_2 .

Отработан процесс спекания SrTiO₂ из оксидов титана и стронция при температуре 1200 С в течении 2 ч в силитовой печи. Проведен анализ полученных nano размерных волокон на основе SrTiO₂, получены снимки электронного микроскопа.



а б
Рисунок 2 – Снимки электронного микроскопа, а и б до и после кальцинации соответственно

Литература

1. Minhee Lee and Ho-Young Kim. Toward Nanoscale Three-Dimensional Printing: Nanowalls Built of Electrospun Nanofibers. Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Seoul 151–744, Korea, 2015.
2. Матвеев А. Т., Афанасов И. М. Получение нановолокон методом электроформования. Учебное пособие для студентов по специальности "Композиционные наноматериалы". Москва: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2010.
3. Huang Z.-M., Zhang Y.-Z., Kotaki M., Ramakrishna S. A Review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. Composites Science and Technology. 2003. Vol. 63. Pp. 2223–2253.
4. Luo, C. J.; Stoyanov, S. D.; Stride, E.; Pelan, E.; Edirisinghe, M. Electrospinning versus fibre production methods: from specifics to technological convergence. Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 4708–4735.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМОТРОНА С НАНОУГЛЕРОДНЫМ ПОКРЫТИЕМ ЭЛЕКТРОДОВ В ПЛАЗМЕННО-ТОПЛИВНЫХ СИСТЕМАХ

В.Е. Мессерле¹, А.Б. Устименко^{1,2}, В.Г. Лукьященко¹, К.А. Умбеткалиев¹

¹ Институт проблем горения МОН РК, г. Алматы, Казахстан

² Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

E-mail: ust@physics.kz

Аннотация. Представлены результаты физико-химического исследования депозита, образующегося на электродах электродугового плазмотрона при подаче пропанобутановой смеси в межэлектродный промежуток. По Раман-спектрам в катодном депозите идентифицированы разнообразные формы нанокристаллического углерода.

В современном мире нанотехнологии воспринимаются как наиболее перспективные технологии, успешное развитие которых может обеспечить революционное развитие базовых отраслей промышленности, включая энергетику, металлургию и химическую промышленность [1]. Переход к наноразмерным системам приводит к возникновению принципиально новых физико-химических свойств материалов, позволяющих улучшить их технические и эколого-экономические характеристики.

Рассматривается образование нанокристаллического покрытия электродов в электродуговых плазмотронах постоянного тока, используемых в плазменно-топливных системах для плазменного воспламенения углей [2–5]. Увеличить ресурс электродов плазмотрона можно методом регенерации материала электродов, заключающийся в осаждении на их активной поверхности атомов и ионов из приэлектродной плазмы. Для реализации метода разработана технология плазменного пиролиза углеводородных газов, сопровождающегося осаждением конденсированных продуктов пиролиза на электроды плазмотрона [2, 3]. Пропанобутановая газовая смесь подается в зону дуги на катоде и аноде через отверстия в электродах. В полости катода и на внутренней поверхности анода в результате плазменной диссоциации молекул пропан-бутановой смеси и ионизации атомов углерода образуются положительно заряженные ионы углерода. Под воздействием прикатодного падения потенциала они осаждаются на поверхности электродов, формируя углеродный наноструктурированный слой [2]. Этот слой служит «истинным» катодом, износ материала которого компенсируется возвратным потоком ионов и атомов углерода. Толщина углеродного наноструктурированного слоя зависит как от соотношения расходов пропан-бутана и воздуха, так и от тока дуги.

При испытаниях электродугового плазмотрона постоянного тока с подачей пропан-бутановоздушной смеси, в зависимости от условий эксперимента (тока и напряжения на электрической дуге, расхода пропан-бутановоздушной смеси и соотношения ее компонентов и др.) синтезируются различные формы нанокристаллического углерода, обнаруживаемые в депозите на графитовой вставке катода плазмотрона (рис. 1).

На графитовой вставке катода в ходе воздействия электрической дуги вначале образуется кратер с выступающими стенками, который затем служит мини-реактором, в разных зонах которого, за счет пиролиза пропанобутановой смеси ($40\%C_3H_8+60\%C_4H_{10}$) образуется нанокристаллический углерод самой разнообразной структуры (углеродные нанотрубки, графен,

стеклоуглерод, графит и др.) [6, 7]. Этот пиролизически синтезируемый из смеси пропан-бутана и воздуха нанокремнекислот образует большое разнообразие форм [5]. Установлено, что внутренняя поверхность стенки кратера состоит из стеклоуглерода. В центре кратера образуется нанокремнекислота черного цвета, не содержащий ангидридных групп.



Рисунок 1 – Высокоскоростной плазматрон постоянного тока

При удалении от центра кратера наблюдается появление более светлого депозита, Раман-спектры которого уже показывают присутствие в нём ангидридных групп малеинового цикла. Внутренняя стенка короны кратера - глубоко чёрного цвета и соответствует, согласно Раман-спектрам, графеновому нанокремнекислоте. Наконец, внешняя блестящая стенка кратера и корона кратера состоят из стеклоуглерода, что доказывается его Раман-спектром и сравнением с эталонным спектром стеклоуглерода. Причем на верхней части короны стенок кратера образуются характерные блестящие глобулы многоуровневой морфологии, построенные из многочисленных более мелких образований глобулярного углерода. Проведение Раман-микроскопического исследования нанокремнекислоты из разных зон кратера оказалось возможным благодаря специфике современного Раман-конфокального микроспектрометра, позволяющего направить и сфокусировать лазерный луч в нужную точку и получить из неё рамановский спектр путем многократного накопления сигнала за короткое время. Набор объективов микроскопа спектрометра дает возможность изменять размеры сфокусированного лазерного луча и, следовательно, латеральное пространственное разрешение, а также получать сигнал с разной глубины образца.

Анализ образцов углеродного катодного депозита методом Раман-микроспектроскопии показал, что при определенных условиях работы плазматрона в его прикатодном объеме происходит синтез малеинового ангидрида из пропан-бутана подаваемого газа, который затем по реакции Дильса-Альдера присоединяется к кластерам графита, образующимся на поверхности и стенках кратера катодного депозита. Таким путем получается новый углеродный материал, функционализированный пятичленными циклами малеинового ангидрида. В результате пиролизический графит обогащается ангидридными кислородными группами, которые придают синтезированному материалу новые физико-химические свойства. У вначале гидрофобного графита появляется гидрофильность и способность растворяться в ацетоне (воде) и других полярных растворителях. Такой материал может, к примеру, служить универсальным адсорбентом, носителем катализаторов и т.д.

С помощью оптической, электронной и Раман-микроскопии исследован нанокремнекислота, образующийся в ходе работы дугового плазматрона постоянного тока с подачей пропан-бутановой воздушной смеси. По Раман-спектрам идентифицированы разнообразные формы нанокремнекислоты, как по структуре, так и по морфологии, синтезируемые за счет пиролиза пропан-бутанового газа в различных зонах кратера катодного депозита. Электродуговой

плазмотрон постоянного тока с подачей защитного газа можно рассматривать как уникальный и универсальный мини-реактор для синтеза различных форм наноуглерода и модификации поверхности и физико-химических свойств материала.

В ходе исследований работы плазмотрона с подачей пропан – бутановой газовой смеси обнаружено явление синтеза малеинового ангидрида за счет окисления бутана в плазме дуги или на поверхности наноуглеродного депозита, без использования специальных катализаторов. В качестве гетерогенного катализатора, в данном случае, может выступать сам наноуглерод с его большой удельной поверхностью. Реакция конверсии бутана в малеиновый ангидрид сильно экзотермична, т.е. идет с выделением тепла. Зафиксировано ковалентное присоединение малеинового цикла к графитовым плоскостям наноуглерода в условиях работы плазмотрона. Это открывает новый способ функционализации графитового наноматериала кислородными группами для изменения его физико-химических свойств. Факт ковалентного соединения малеинового цикла и наногрфита доказывается Раман-спектрами (ν C=O полосы при 1869 см^{-1} и 3716 см^{-1}) и устойчивостью материала в условиях высоких температур, которые имеют место в плазмотроне. Температура плавления малеинового ангидрида всего 53°C и если бы мы имели механическую смесь углерода и малеинового ангидрида, а не ковалентное соединение, то малеиновый ангидрид просто бы испарился в плазмотроне. С помощью Раман-спектров, по соотношению интенсивностей I_D/I_G углеродных полос D и G определены размеры нанокластеров углерода, образующихся в разных областях кратера депозита. Они варьируются в широких пределах от 50 до 150 нм. Это доказывает, что мы получаем наноразмерный материал при пиролизе углеводородного газа в плазмотроне. Образующийся в кратере катодной вставки пиролитический наноуглерод, функционализированный малеиновыми циклами, подходит для защиты катода плазмотрона и повышения ресурса его работы, поскольку ковалентно присоединенные кислородные ангидридные группы повышают устойчивость материала к окислению, высоким температурам и другим неблагоприятным факторам, не ухудшая при этом эмиссионных, механических, тепловых и других свойств защитного наноуглеродного слоя на катоде. Следовательно, необходимо работать в таком режиме плазмотрона (избыток газа, оптимальная концентрация бутана в смеси, которую нужно определить хотя бы экспериментально, методом проб), когда образование и присоединение малеиновых циклов к наноуглероду максимально.

Список литературы

- 1 Galiay Ph. A Code of Conduct for Responsible Nanosciences and Nanotechnologies Research in Europe. // Nanotec2009. it. Nanotechnology, Competitiveness and innovation for industrial growth / Book of abstracts, March 31 – April 3, 2009, Italy, Rome, National Research Council. P. 23
- 2 Golish V. I., Karpenko E. I., Messerle V. E. et al. Long Life Plasmatron with Carbon Nanostructured Electrodes // Abstracts and Full-Papers CD of 18th International Symposium on Plasma Chemistry // Kyoto, Japan, August 26–31, 2007. Kyoto University, Japan – Abstract – p. 312, CD – Topic 30P-93.
- 3 Golish V. I., Karpenko E. I., Lukyashchenko V. G. et al. Nanocarbon Coating of Electrodes for Plasma Torch Life Prolongation // Nanotec2009. it. Nanotechnology, Competitiveness and innovation for industrial growth / Book of abstracts, March 31 – April 3, 2009, Italy, Rome, National Research Council. P. 141–142
- 4 Gorokhovski M., Karpenko E. I., Lockwood F. C. et al. Plasma Technologies for Solid Fuels: Experiment and Theory // Journal of the Energy Institute. - 78 (4), 2005. - P. 1–15.

5 Messerle V.E., Ustimenko A.B., Ushanov V.Zh., Lukyashchenko V.G. Многообразие форм наноклерода, получаемых и модифицируемых в плазматроне постоянного тока – универсальном мини-реакторе // Сборник материалов VII Международного Симпозиума "Горение и плазмохимия". (ISBN 978-601-04-0134-1) – Алматы: Казак университеті, 2013. – С. 81-84.

6 Messerle V.E., Ustimenko A.B., Lukyashchenko V.G., Ushanov V.Zh., Karpenko E.I. Long life DC arc plasmatron with nanocarbon coating of electrodes, Proceedings of the 20th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC20), Philadelphia, USA - July 24-29, 2011, CD – Topic SOU03

7 Messerle V.E., Ustimenko A.B., Lukyashchenko V.G., Ushanov V.Zh., Karpenko E.I. Nanocarbon coating for protection of the arc plasmatron electrodes. Contributed papers of VI International Conference on Plasma Physics and Plasma Technology, Volume I, Minsk, Belarus, September 28 – October 2, 2009. – P.374–377

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ ЦЕПЕЙ НА ИХ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ: ПСЕВДОЩЕЛЕВАЯ МОДЕЛЬ.

К.М.Мукимов¹, Б.Л.Оксендлер², Л.Акопян², Ф.Искандарова²

¹Национальный университет Узбекистана, Ташкент

²Институт Ион-лазерных и плазменных технологий им.Арифова, Ташкент, Узбекистан

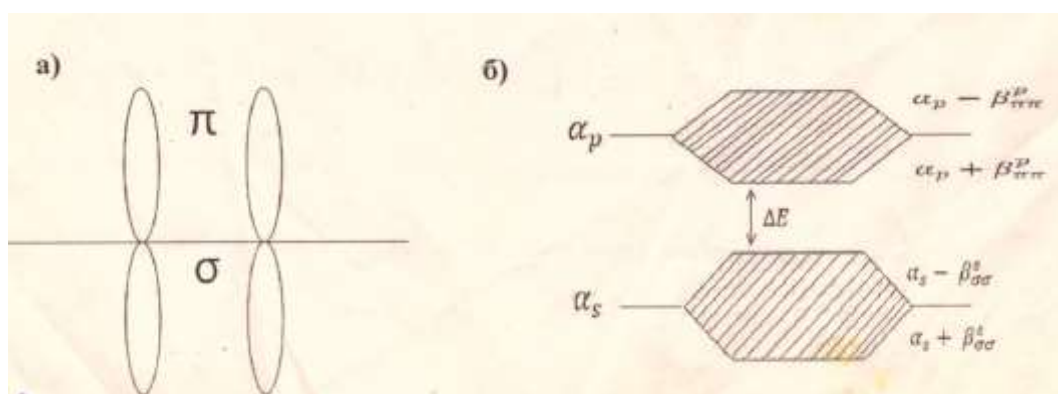
Email:oksengendlerbl@yandex.ru

Аннотация

Построена простая квантовохимическая модель зависимости электронной структуры углеродной цепи от степени её деформации на наномасштабе. Показано, что при этом электронная щель переходит в псевдощель, что в ряде случаев усиливает реакцию способность цепи.

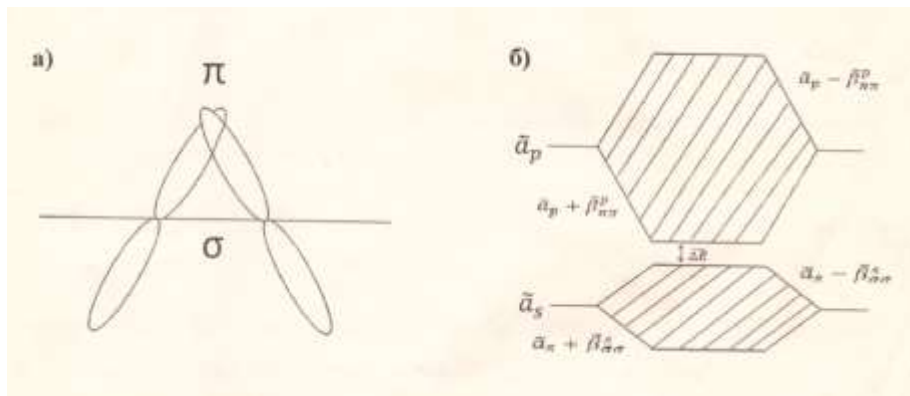
Природа многообразна использует длинные цепи на основе углерода, и это проявляется как в неживой, так и живой материи (см., напр). Это обычно связывается с мультивариантностью валентных состояниях углерода, т.е его образец легкой гибридизаций. Вместе с тем, изучение состояния углеродных цепей в живой природе, где химическая активность углеродных цепей особенно значительна, указывает еще на одну возможную причину этой активности – чрезвычайно большое число конформации в биосистемах (напр). Отсюда важный вывод: необходимо построить несложную модель, демонстрирующую зависимость реакционной способности полимеров от деформирования цепи.

Модель: Рассмотрим линейный (квазиодномерный) фрагмент углеродной цепи (а) и его энергетическую структуру (б) в простейшем приближении Хюккеля рис. 1.



Здесь α_p и α_s обозначают сигма и пи-химические связи; $\beta_{\pi\pi}^p$ и $\beta_{\sigma\sigma}^s$ – потенциалы ионизации и резонансные интегралы $\beta_{\pi\pi}^p$ и $\beta_{\sigma\sigma}^s$ - связей.

Если фрагмент цепи изогнут (что эквивалентно их наклону орбиталей), то картина несколько модифицируется (Рис.2).



Очевидно, что изменение картины (в частности, уменьшение при этом электронной щели) обусловлено увеличением перекрытия соседних орбиталей;

Расчет дает:

$$\Delta E = [\tilde{\beta}_1^I, \quad (1)$$

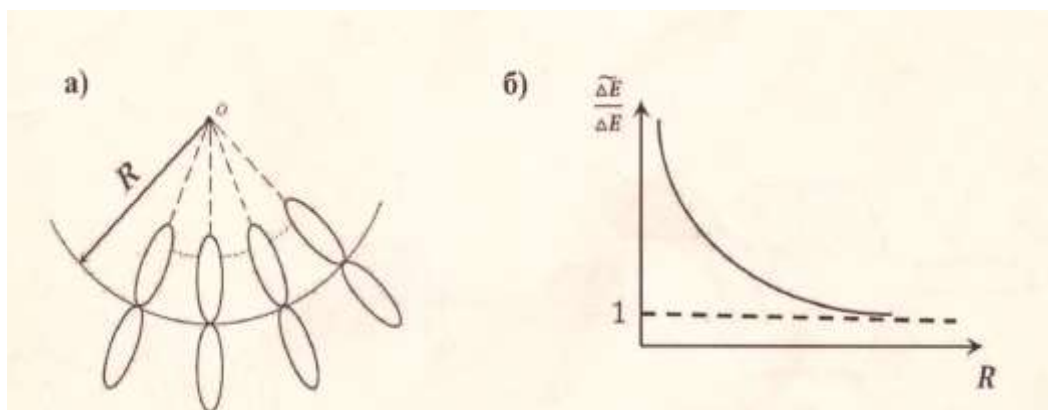
Где
$$\tilde{\beta}_{\pi-\pi}^p = \beta_1^I, \quad (2)$$

Здесь интегралы перекрытия в линейной и изогнутой конфигурации, причем

$$= \quad (3)$$

(θ – угол между пересекающимися орбитами)

Если перейти к специальному типу изогнутой цепи – полупетли (рис.3а), то энергетика электронных щелей (ΔE) оказывается весьма специфической, т.е. с увеличением радиации полупетли (R) отношение $\frac{\Delta E}{\tilde{\Delta E}}$ приближается к единице (рис. 3б).

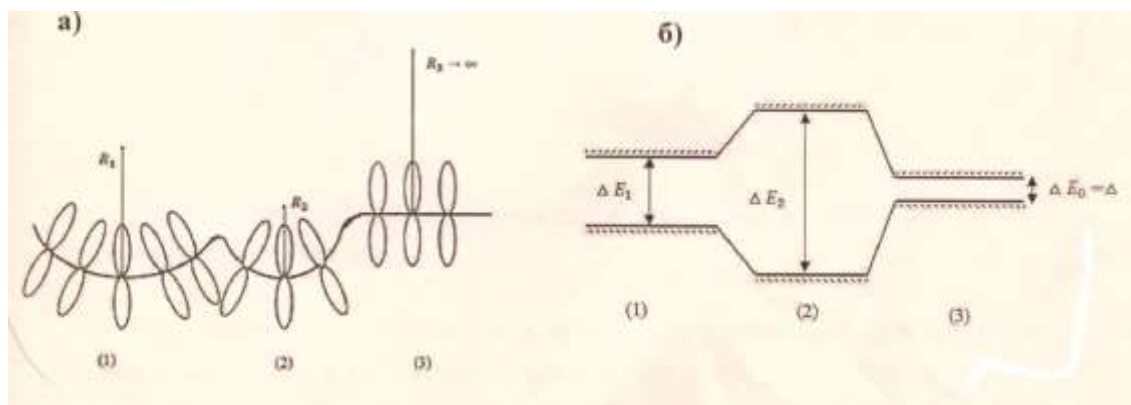


Отметим, что в этом случае

$$\text{и} \quad \text{,} \quad (4)$$

А λ - расстояние между соседними орбиталями линейного фрагмента.

Реакционная способность. Для того, чтобы применить построенную выше модель к проблеме реакционной способности, используем некий симбиоз квантово-химического анализа Дюара, Фукун, Бейдера и Берсукера (см. [5]), для чего изобразим электронную схему объединенной системы из локального фрагмента цепи и атакующей его малой молекулы (для линейной (а) и изогнутой (б) конфигурации на рис.4).



Согласно квантовым представлениям, имеем для вероятности реакции между полимерной цепью и атакующей молекулы следующее выражение [5], где барьер реакции Q ;

$$(1 - \exp(-\alpha Q)) \exp(-\beta Q) \quad (5)$$

Здесь Q – барьер без учета вибронных эффектов (без участия взаимодействия электрона и координаты реакции), α – вибронная константа, β – «упругость реакции», ΔE_1 – электронная щель между низшей свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями (ВЗМО и НСМО) для деформированной цепи; в случае же линейной щели в формуле (5) надо сделать замену $\Delta E_1 \rightarrow \Delta E_2$. Таким образом, очевидно что для деформированной цепи энергии барьера Q уменьшается по сравнению (по сравнению с линейной щелью), поскольку (рис.4а). Это свойство очень широко используется в молекулярной биологии (при образовании например петель на РНК) [6], что по-видимому, не дискутировалась применительно в неживой природе.

Литература

- [1] Науч-техн журн «Нанотехнологии» (разработка и применение). 2010, Т.2, №1 (Гл.ред. Л.С.Кузьменков).
- [2] Давыдов А.С. «Биология и квантовая механика» Киев. «Наукова думка». 1979, 298с.
- [3] Волькенштейн М.В. «Биофизика М. Наука», 1981. 575с.
- [4] Хабердитцл В «Строение материи и химическая связь» М., «Мир», 1974. 296с.
- [5] Берсукер И.Б. «Эффект Яна-Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии» М., «Наука», 1987. 344с.

APPLICATION OF DIATOMITE FOR ENERGY STORAGE DEVICES

^{1,2}Turganbay A.B., ^{1,2}Zhaparova A., ^{1,2}Nazhipkyzy M., ^{1,2}Lesbayev B.T., ^{1,2}Mansurov Z.A.

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

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

anar.turganbaeva@mail.ru

The ability to produce low-cost, hierarchically-structured and nanopatterned inorganic materials could potentially revolutionize the way we fabricate photovoltaic, energy storage, and optoelectronic devices. In nature, many organisms carry out the hierarchical assembly of metal oxide materials through cellular and biochemical processes that replicate periodic micro- and nanoscale features by a bottom-up approach at ambient conditions. For example, single-celled algae called diatoms produce a nanostructured amorphous silica skeleton called a frustule. The insertion of other metal oxide materials such as titanium or germanium dioxide into the nanostructure of the diatom frustule could potentially be utilized to fabricate new dye-sensitized solar cells, nanostructured battery electrodes, and electroluminescent display devices.

Thus, for the purpose of using diatomite, it was fully investigated. In this work, a comprehensive study of the characteristics of the Kazakhstan diatomite by physicochemical methods was carried out.

1.1 X-ray diffraction analyzes

Figure 1 shows the results of x-ray diffraction analyzes of selected diatomite samples from the Mugalzhar area of the Aktobe region.

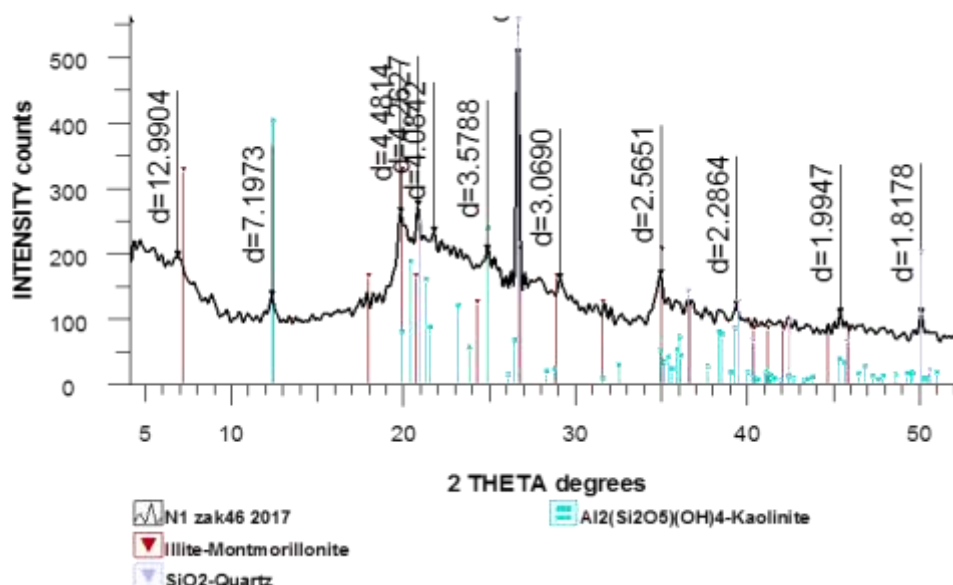


Figure 1 - Resultant X-ray fluorescence analysis of diatomite

As can be seen from Fig. 1, the sampled sample contains a lot of quartz, and the remaining components are crystalline phases containing mainly SiO₂. Note that quartz is a polymorphous modification of silicon dioxide.

The figure shows the constituent components of diatomite: Illit-montmorillonite, Al₂(Si₂O₅)(OH)₄. Kaolinite are present in a small amount. SiO₂-Quartz is somewhat larger, in addition, a significant amount of X-ray amorphous phase is present.

1.2 X-ray fluorescence analysis (XRF)

1.1. X-ray fluorescence analysis (XRF) At the next stage, X-ray fluorescence analysis (XRF) was used to determine the elemental composition of diatomite. X-ray fluorescence analysis (XRF) is one of the modern spectroscopic methods for studying a substance in order to obtain its elemental composition, that is, its elemental analysis. With the help of it, various elements from beryllium (Be) to uranium (U) can be analyzed.

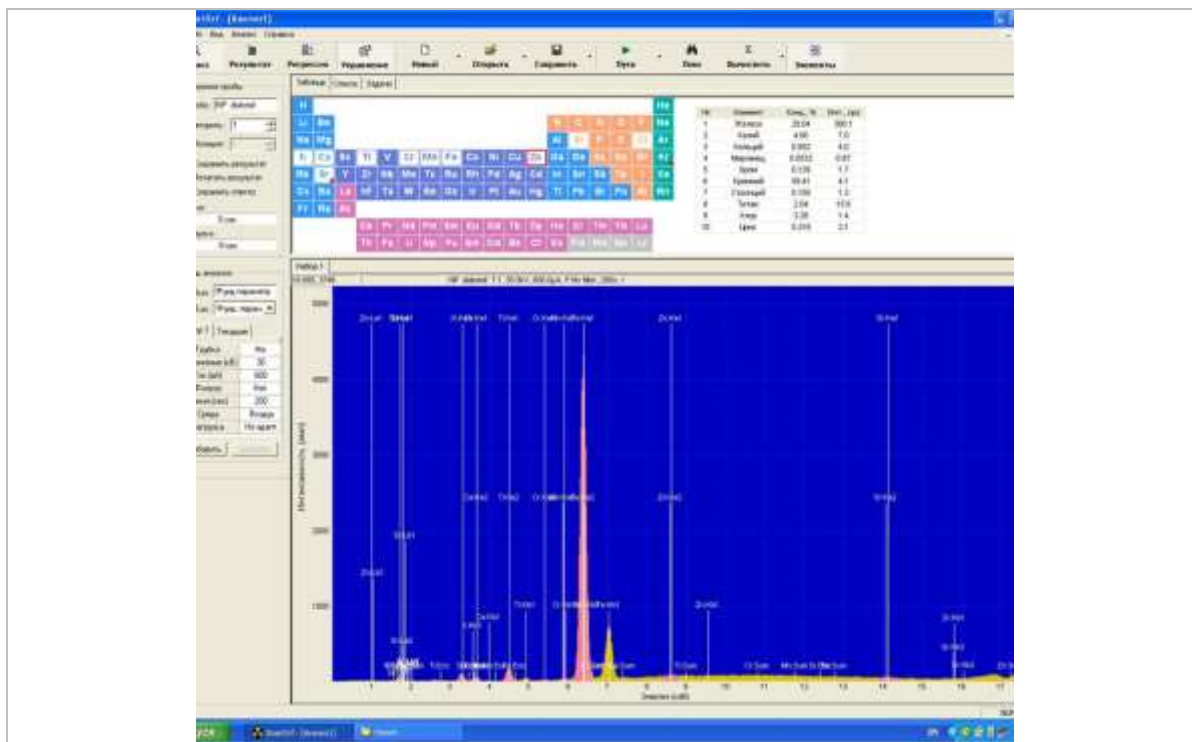


Figure 2 - Result of X-ray fluorescence analysis of diatomite samples

X-ray spectral analysis can be used for quantitative determination of elements in materials of complex chemical composition - in metals and alloys, minerals, glass, ceramics, cements, plastics, abrasives, dust and various products of chemical technologies.

1.3 Method of infrared spectroscopy

The method of infrared spectroscopy is a universal physicochemical method, which is used in the study of the structural features of various organic and inorganic compounds.

The analysis of the IR spectra results is shown in Figure 3. As a result, they were matched with the corresponding XRD data. The peaks found in the bands 3698 and 3621 cm⁻¹ of natural

untreated diatomite refer to the OH-vibration regime of the hydroxyl groups of kaolinite. A broad band centered at $3432\text{-}36\text{ cm}^{-1}$ was attributed to the OH vibration mode of physically adsorbed H_2O . The peaks associated with Si-OH or Al-OH are at the level of $915\text{-}917\text{ cm}^{-1}$ and Si-O-Al and are linked to the Al-octahedral sheet, found at 533 cm^{-1} . The bands were found about $793\text{-}798\text{ cm}^{-1}$ bound by free silica and / or quartz and are found in all the starting materials of diatomite.

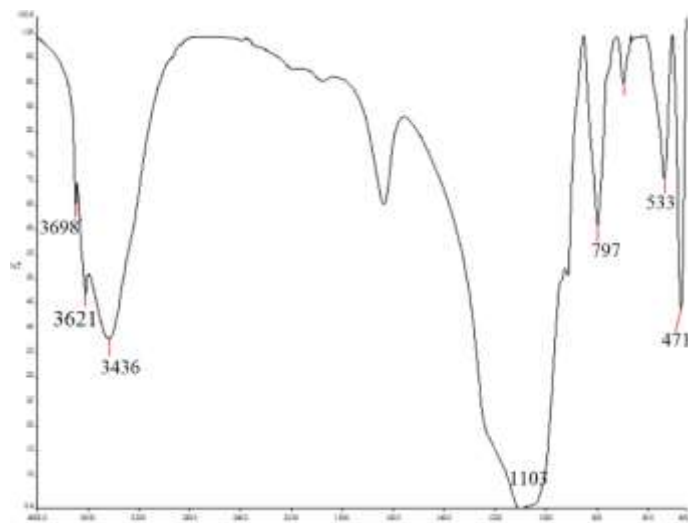


Figure 3 - The transmission spectra of natural diatomite are characterized by absorption bands at 1103, 797, and 471 cm^{-1} , caused by deformation vibrations of the Si-O quartz bond. The absorption bands at 797 cm^{-1} , and especially at 1103 cm^{-1} , associated with deformation vibrations of the CO_3^{2-} group, are due to the presence of calcite in the sample

A

According to studies, it can be assumed that this variety of shapes and ordered porous structures of diatomite irrefutably demonstrates the precision and brilliance of natural design on a micro- and nanoscale, providing a great opportunity to use this material for wide application.

NICKEL HYDROXIDE MODIFIED ACTIVATED RICE HUSK FOR SUPERCAPACITOR ELECTRODE MATERIAL

**Seidl C.^{1,2}, Yeleuov M.^{2,3}, Temirgaliyeva T.^{2,4}, Smagulova G.T.^{2,4}, Lesbayev B.^{2,4},
^{2,4}Ustayeva G.S., ^{1,2,5}Prikhodko N.G., Mansurov Z.A.^{2,4}**

¹Johannes Kepler University Linz, Austria, 4040 Linz, Altenberger Str. 69

²Institute of Combustion Problems, Kazakhstan, Almaty, Bogenbay Batyr st. 172

³Satpayev University, Kazakhstan, Almaty, Satpayev st. 22

⁴Al - Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty, Al - Farabi Ave. 71

⁵Almaty University of Energetics and Communications, 126, Baytursinova St.,
050013, Almaty, Kazakhstan

E-mail: seidl.ch@edumail.at, mukhtar.yu@gmail.com

Due to various environmental problems and the finiteness of fossil energy resources, the world's energy production is shifting towards renewable sources. It is in the nature of most renewable energy sources, like wind and solar, that they are strongly dependent from weather conditions and therefore a fluctuating source of energy. To always meet the energy demand of a modern society considerable amounts of storage facilities will be needed. To substantially reduce the amount of fossil fuels in the energy mix also the transport sector must shift to renewable energy sources. The challenge hereby is to store enough energy for the vehicle in a volumetric and gravimetric efficient way. Energy storage is therefore one of key issues on the way to a sustainable energy supply. Supercapacitors are promising devices for short term energy storage, they show outstanding performance when it comes to long cycle life, high power density and fast charge-discharge processes. However, there are still challenges to overcome in supercapacitor research, especially the increase of energy storage capacity and lowering the cost of electrode material besides still holding high the before mentioned characteristics. Also industry is showing a strong interest in research and development as supercapacitors market forecasts show an annual growth from more than 10 %. In general there are two types of charge storage in supercapacitors: (i) electrochemical double-layer capacitance (EDLC), which is a result of the formation of a double layer on the electrode surface and (ii) pseudo-capacitance, where the charge is stored via Faradaic redox reactions. In recent years various publications were aiming to enhance supercapacitor performance by preparing hybrid electrode composites which show both, EDLC and pseudo-capacitance.

In this work the renewable and cheap raw material rice husk was used to synthesize a highly porous carbon material. A two-step procedure was used including carbonization and chemical activation of rice husk, the yielded material is therefore called activated rice husk (ARH). The ARH showed a very high specific surface area of 4000 m² g⁻¹ when calculated by use of BET method. Furthermore, ARH was modified with nickel hydroxide (Ni(OH)₂) using a simple chemical precipitation method. The surfaces of the yielded materials were investigated by scanning electron microscopy (SEM). It was found that the surface of ARH is highly porous, with macropore sizes of around 15 μm, furthermore it was clearly visible that the Ni(OH)₂ was precipitating into these pores (Figure 1). As material for supercapacitor electrodes the electrochemical performance was tested by

conducting cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge discharge (GCD) measurements in a two-electrode setup. The specific capacitance was calculated from both measurements. It was found that the biggest increase in capacitance can be reached with Ni(OH)₂ loadings of around 9 wt.%. The measured specific capacitance of pure ARH supercapacitor electrodes calculated from CV measurements was 214 F g⁻¹ at a scan rate of 1 mV s⁻¹ whereas electrodes from material modified with 9 wt.% Ni(OH)₂ showed a specific capacitance up to 252 F g⁻¹ at a scan rate of 1 mV s⁻¹. When calculated using GCD curves (Figure 1), the specific capacitance for pure ARH electrodes reached 236 F g⁻¹ at a current density of 50 mA g⁻¹ whereas the 9 wt.% Ni(OH)₂ on ARH electrodes show a specific capacitance of 300 F g⁻¹. Consequently, the increase in capacitance is 27 %, an even higher value than the one calculated from CV curves (18 %).

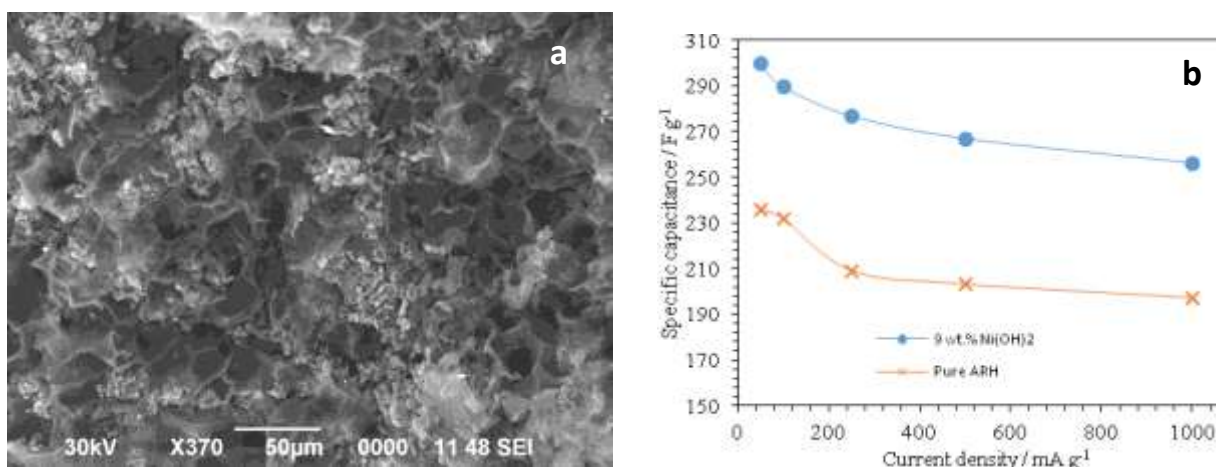


Figure 1 (a) SEM image of ARH powder modified with 9 wt.% Ni(OH)₂. (b) Specific capacitance of pure ARH and 9 wt.% Ni(OH)₂ electrodes calculated from discharge curves at various current densities.

ELECTRODUCING SMART-TEXTILE

¹Mansurov N.B., ^{2,3}Smagulova G.T.

¹Kazakh-British Technical University, Tole bi st., 59, Almaty

²Al-Farabi Kazakh National University, Al-Farabi ave., 71, Almaty

³Institute of Combustion Problems, Bogenbay batyr st., 172, Almaty

Technical progress of the 21st century led to the emergence of new textile materials with unique and specific properties used in various fields of human activity. This type of textile materials was called "smart textiles". Smart textiles and articles made of it can change under the influence of external influences or have properties not characteristic of conventional fabrics. Smart textiles include fabrics that can change color, emit light, conductive fabrics, etc. Smart textiles have been widely used for outfitting servicemen, cosmonauts and people in extreme weather conditions (climbers, athletes, etc.). Among the various types of smart textiles, fabrics with electrically conductive properties occupy a separate position, in view of the wide range of applications for the manufacture of resistive elements and elastic electric heaters used in industrial and household products, such as flexible heating elements in the automotive, aviation industry.

The developed technology for obtaining electrically conductive smart textiles has no analogues in the market of near abroad and Kazakhstan. Due to the good electroconductive properties of carbon nanotubes (CNTs) synthesized on the glass fabric surface and good adhesion, the proposed product has good electrical conductivity and low electrical resistance. In addition, by varying the synthesis conditions, it is possible to obtain an electrically conductive fabric with a wide range of electrical resistance. Due to the chemical stability of carbon nanotubes to the influence of aggressive media, high mechanical properties, the service life of products made of electrically conductive fabrics based on carbon nanotubes is significantly higher than that of corresponding products on the market.

The synthesis of nanoparticles of metal oxides is based on the exothermic process of liquid-phase interaction of components of the system, including fuel and oxidizer. For the preparation of catalysts, the glass cloth sample was impregnated with aqueous solutions of cobalt nitrate or iron chloride and glycine salts, followed by drying and heat treatment at a temperature of 230-250 °C. At a given temperature, an exothermic reaction takes place on the surface of the glass cloth, resulting in the formation of nanoparticles of metal oxides. The resulting nanoparticles of cobalt or iron oxides are catalysts for the growth of CNTs on glass fabrics [1]. For the synthesis of carbon nanotubes, a method of chemical vapor deposition from a propane-butane mixture or acetylene was used in the presence of argon. The synthesis temperature is 770-780 °C, the synthesis time is 20 min. To determine the structure of the obtained nanoparticles of metal oxides and CNTs, scanning electron microscope, DRON-3M diffractometer, transmission electron microscope and Raman spectrometer were used.

Studies have shown that as a result of the reaction on the surface of glass fibers, metal oxide particles were formed uniformly distributed over the entire surface of the glass fiber [2]. The process of interaction between a metal salt and glycine is an exothermic reaction with a local increase in temperature up to 1200 °C and the formation of metal oxide nanoparticles. Due to the

high temperature, as a result of the reaction, the surface layer of the glass fiber melts, which leads to the adhesion of the glass fiber surface and the nanoparticle of the catalyst. The results of X-ray phase analysis showed that as a result of synthesis, nanoparticles of iron and cobalt oxides of the composition: Co_3O_4 and Fe_2O_3 with dimensions of 30-100 nm are formed on the surface of the glass fibers.

Figure 1 shows SEM and TEM images of carbon nanotubes grown on fiberglass with nanoparticles of cobalt oxide. As can be seen from the photographs, superfine cobalt oxide particles are formed on the surface of glass fibers with Co_3O_4 , which are active centers of growth of carbon nanotubes. Carbon nanotubes have a diameter of 23-25 nm. The resulting one-dimensional carbon nanomaterials have good adhesion to the glass fiber surface due to the strong adhesion of the catalyst particles to the near-surface layer of glass fibers. CNTs intertwining together form a strong film on the surface of the fiber.

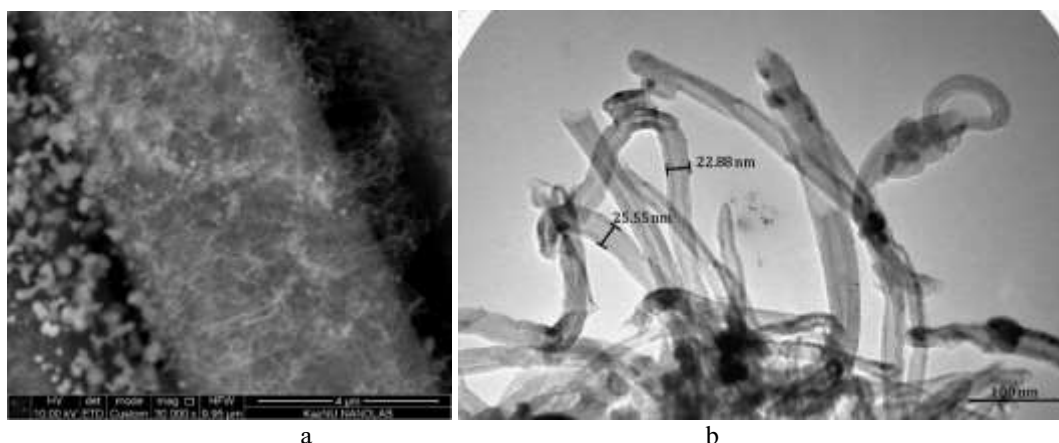


Figure 1 - a) SEM and b) TEM images of carbon nanotubes grown on fiberglass with nanoparticles of cobalt oxide Co_3O_4

To establish the electrically conductive properties of the obtained material, the resistance was measured and the current-voltage characteristics were taken off. A pure fiberglass cloth is a dielectric and does not conduct an electric current. The specific resistance of the obtained textile is $R_{sp} = 0.3636 \Omega/\text{cm}^2$. Figure 2a shows a graph of the current-voltage characteristic. Based on the position and direction of the curve on the I-V curve, this sample has semiconductor properties. Regardless of the size, the sample has stable resistance values, so the scatter of resistance readings over the sample area does not exceed 3 wt. %. For this sample, the change in temperature was investigated as a function of the applied current. Figure 2b shows the change in the temperature of a glass cloth sample with CNT on Co_3O_4 . As can be seen from the obtained graph, the obtained material has good conductive properties and shows a good Joule heating.

Based on the received smart textiles, a vest was made for the model of a soldier. For this purpose, a sample of fiberglass with carbon nanotubes was equipped with two electrodes made of copper wire and connected to a power source. Figure 3 shows a photograph of a soldier's model with a vest on the basis of the obtained electrically conductive smart textiles.

After the mock-up, the material was tested for calorific value at low temperatures, which is a simulation of the behavior of the resulting material under critical conditions. It can be seen from Fig. 3 that when the waistcoat was connected on the basis of glass fiber cloth with CNT to the power source, the temperature gradually rose from 0°C 36°C . The obtained results showed that,

varying the power of the power source, it is possible to change the maximum heating temperature. To demonstrate the possibility of using the obtained electrically conductive textiles in the building sector, a model of the house was made in which the obtained electrically conductive smart textiles were used to make the "warm floor".

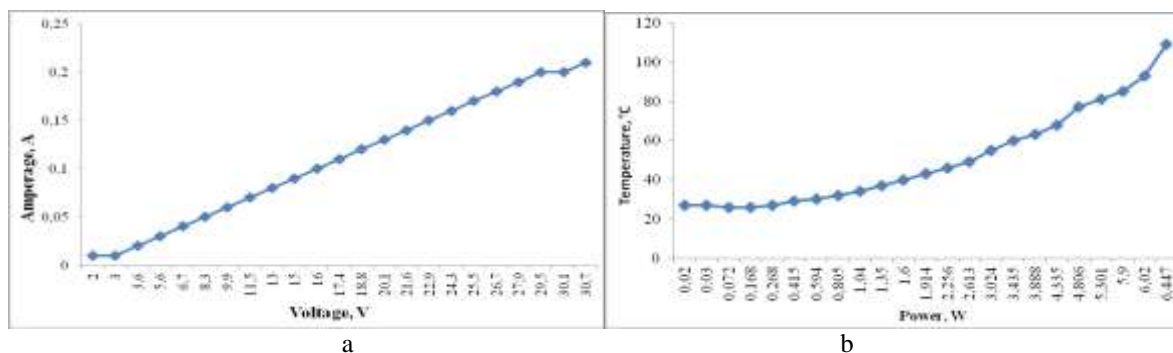


Figure 2 - a) volt-ampere characteristics for fiberglass with carbon nanotubes on Co_3O_4 ;
 b) graph of the change in the temperature of the glass fabric with CNT on Co_3O_4



Figure 3 - Photographs of the layout and dynamics of temperature changes before connecting and after connecting of sample to the power source

In the results of the research, a simple and inexpensive technology for obtaining electrically conductive tissue was developed. These smart textiles can be used as a basis for manufacturing flexible heating elements and products from them. Based on the obtained results, a patent was obtained for the utility model "Method of fabrication of conductive fabric" [3].

References

1. Smagulova G.T., Prikhodko N.G., Zakhidov A.A., Mansurov Z.A. Thermocatalytic synthesis of carbon nanotubes on Fe_2O_3 -glass-fiber catalysts // News of NAS RK (Izvestiya NAN RK). - No. 2(410). - 2015. - P. 29-34.
2. Smagulova G.T., Mansurov N.B., Prikhodko N.G., Mironenko A.V., Zakhidov A.A., Mansurov Z.A. Synthesis of carbon nanotubes on catalysts prepared by solution combustion on glass-fibers // European Combustion Meeting, Budapest, Hungary. – 30 March-2 April 2015. – P. 117 – 118.
3. Mansurov Z.A., Smagulova G.T., Zakhidov A.A., Lesbayev B.T., Prikhodko N.G., Mansurov N.B. Application 2015/0468.2 Republic of Kazakhstan, IPC H05B 3/34. Method of fabrication of electrically conductive fabric. Bulletin No. 16. 30.11.2016.

TESTING COMPOSITE MATERIAL BASED ON NANO-PARTICULATE MAGNETITE AND CARBONIZED RICE HUSK FOR CO₂ SORPTION

A. Zhumagaliyeva¹, V. Gargiulo², Ye. Doszhanov¹, M. Alfe²

¹al-Farabi Kazakh National University, al-Farabi 71, Almaty, Kazakhstan

²Institute for Research on Combustion, P.le V. Tecchio 80, Napoli, Italy
assem.zhumagaliyeva@mail.ru

Abstract. This paper presents the results of testing nanocomposite material based on nano-particulate magnetite and carbonized rice husk. Sorptive capacity of the produced nanocomposite materials was tested on fixed-bed microreactor.

Introduction

Carbon dioxide adsorption with solid sorbents is one of promising option for post-combustion CO₂ capture strategies. That way to reduction emissions into atmosphere helps to solve problem of low-cost and versatile sorbents in typical post-combustion conditions. Sorbents derived from agricultural wastes such as rice husk (RH) fully corresponds to these requirements. Rice husk is one of the most widely available agricultural wastes, also it poses disposal problem and waste treatment costs, need of fruitful utilization. In this work we modify of the carbonized rice husk (cRH) [1] with magnetite nano-particles forming to new nanocomposite material, also research the sorption capacity of the obtained sorbents [2].

Experimental part

Starting from the procedure reported in [3] for the preparation of magnetite nanoparticles in presence of a surfactant (TMAOH), a new approach was developed for the production of 5 different cRH/nFM composites by varying the amount of cRH from 0 to 100 wt.%. A detailed scheme of obtaining nanocomposites is shown in Figure 1.

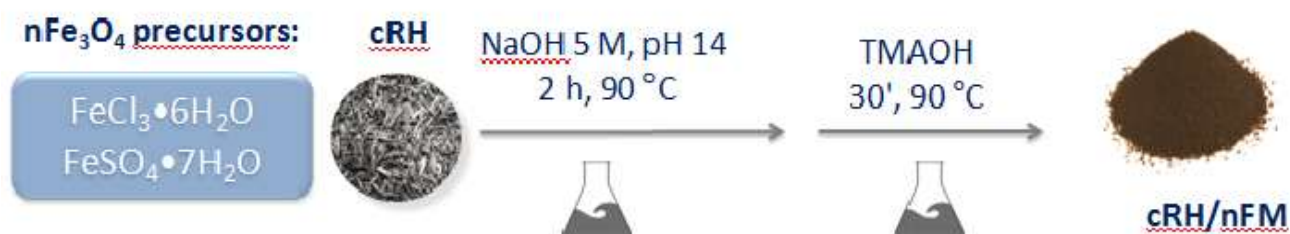


Figure 1. Schematic description of produce composite based on carbonized rice husk and magnetite with nano-particales

Checking of our samples was held in fixed-bed microreactor shown before [4].

Results

Elemental analysis correspond the effect of the synthesis conditions applied: the strong alkaline conditions generated by NaOH 5M allowed the SiO₂ dissolution, thus in the series cRH/nFM the content of inorganics is lower (Figure 2).

The SiO₂ removal under strong basic conditions adopted during the synthesis of cRH/nFM samples allowed the production of sorbents with higher surface areas (Figure 3a).

Testing for CO₂ sorption. Pure cRH in comparison with cRH-NaOH corresponded to an increment of 35% of CO₂ capture capacity (11,26 mgCO₂/g versus 15,31 mgCO₂/g) (Figure 3b). First of all it is connected with removal of ashes of cRH. cRH-NaOH and cRH/nFMd provided better results with 15,31 mgCO₂/g and 15,97 mgCO₂/g respectively.

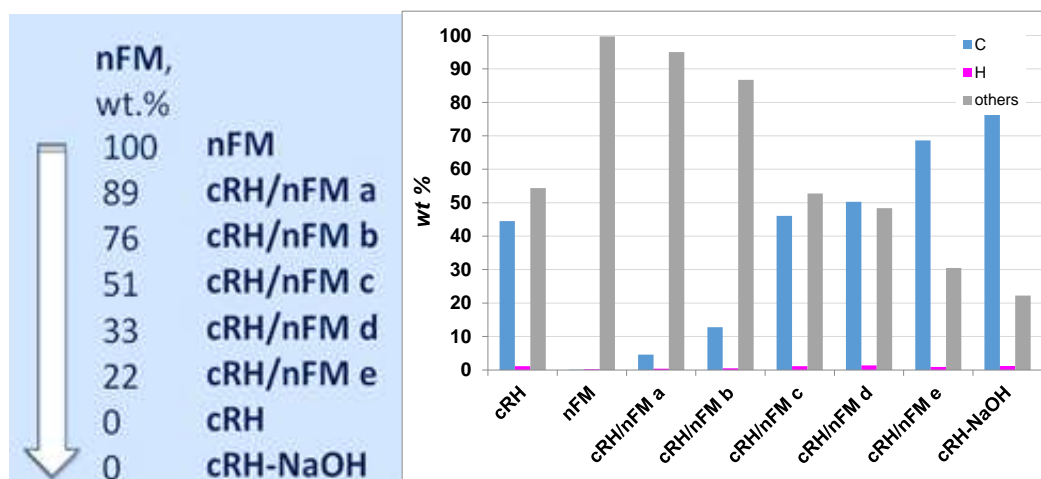


Figure 2. Results of elemental analysis

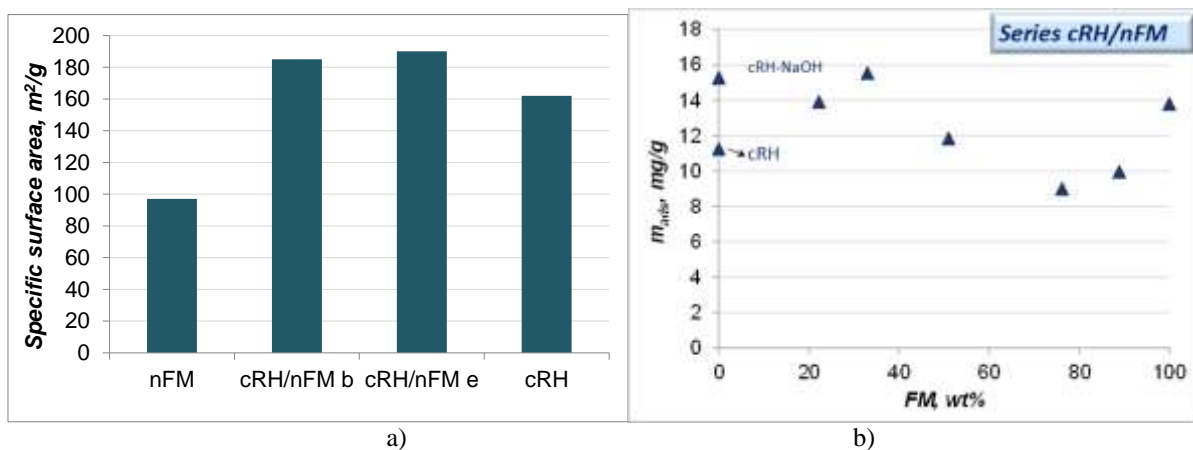


Figure 3. Surface area data and data of sorption capacity of the composites

Conclusion

These preliminary results indicated that:

- the decoration of cRH with nFM correspond to an increment of 35% of CO₂ capture capacity of cRH;
- cRH showed 11,26 mgCO₂/g sorption capacity, cRH-NaOH and cRH/nFMd showed better results with 15,31 mgCO₂/g and 15,97 mgCO₂/g respectively
- the preparation of CO₂ sorbents from biomass derived products must take into account the presence of ashes (and their not adsorbing properties).

References

- [1] A. Zhumagaliyeva, M. Jumabayev, V. Gargiulo, P. Ammendola, F. Raganati, Ye. Doszhanov, M. Alfeand Z. Mansurov. Modified Carbonized Rice Husk as Low-Cost CO₂ Adsorbent: Perspectives and Possible Improvements.//DOI 10.12783/dtmse/ammme2016/6956
- [2] M. Alfè, P. Ammendola, V. Gargiulo, F. Raganati, R. Chirone “Magnetite loaded carbon fine particles as low-cost CO₂ adsorbent in a sound assisted fluidized bed”// Proceeding of the Combustion Institute, 35 (2015) pp. 2801-2809.
- [3] Guldem (Güven) Utkan , Filiz Sayar, Pinar Batat , Semra Ide , Manfred Kriechbaum, Erhan Piskin "Synthesis and characterization of nanomagnetite particles and their polymercoated forms“//Journal of Colloid and Interface Science 353 (2011) 372–379.
- [4] V. Gargiulo, M. Alfè, P. Ammendola, F. Raganati, R. Chirone “CO₂ sorption on surface-modified carbonaceous support: Probing the influence of the carbon black microporosity and surface polarity” // App. Surf. Sci., 360 (2016) pp. 329–337.

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ ГАЗОГЕНЕРАТОРНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ НИТРАТА НАТРИЯ

**С. Турсынбек, Д.А. Байсейтов, М.И. Тулепов, Ю.В.Казаков, Ф.Ю. Абдракова,
З.А. Мансуров**

Казахский Национальный Университет им.ал-Фараби, г.Алматы, пр.ал-Фараби,

Аннотация. В данной работе представлены методы определения скорости горения, который легко и доступно, непрерывный измерения текущей массовой или линейной скорости горения. Результаты экспериментов представлено после обработки с помощью современных программ. А так же исследовано влияние размеры компонентов и их соотношение на скорости горения.

Введение

В настоящее время разработаны многочисленные методы и установки для измерения скорости горения гетерогенных конденсированных системы (ГКС). В ряде случаев возможно их применение для измерения скорости горения прессованных и литьевых металлизированных конденсированных систем(МГКС). Оданко вследствие особенностей горения МГКС возможность применения тех или иных методов и установок для измерения скорости горения требует специального анализа [1].

Существующие методы и установки для измерения скорости горения ГКС можно разделить на две группы. К первой группе следует отнести методы и установки, с помощью которых при заданных внешних условиях (давления, начальная температура) определяется средняя скорость горения образца. В этом случае измеряется время горения определенной длины (или определенной толщины свода), либо время горения выделенного участка образца на границах которого расположены датчики- индикаторы момента прохождения фронта пламени(поверхности горения) [2]. Ко второй группе относятся методы и установки для непрерывного измерения текущей массовой или линейной скорости горения.

Одним из наиболее распространенных методов является метод перегорающих проволочек или легкоплавких спаев. Он заключается в том, что в отверстия, просверленные в образце на границах мерного участка, вводится тонкие (0,1 ... 0,3 мм) проволочки, соединяемые с регистрирующим устройством[3]. При достижении поверхностью горения плоскости установки проволочки последняя перегорает, замыкая электрическую цепь. Этот метод применяется как в лабораторных условиях, так и при массовых испытаниях образцов твердых ракетных топлив. Он обладает высокой точностью, которая при применении современной регистрирующей аппаратуры достигает 0,4... 0,8%. Технологическая схема приведены в рисунке 1. 13 мм [4].

Экспериментальная часть

Оптимальное соотношение между окислителем (NaNO_3) и горючим ($\text{Mg}+\text{C}$) определяли на основании сравнительных расчетов равновесных термодинамических характеристик данного состава по программе ТЕРРА [5]. Для приготовления исходных смесей состава $\text{NaNO}_3+\text{Mg}+\text{C}$ использовались порошок нитрата натрия технического с размером частиц $200\div 250$ мкм, а также порошок магния (Mg) марки МПФ-3, углерод измельченный, рассеянный в 100-200 мкм из противогАЗа. Скорость горения составов измеряли методом перегорающих проволочек. Для измерения скорости горения составов были приготовлены образцы с диаметром 13 мм и высотой 25 мм. Компоненты тщательно

перемещивается и насыпается на бумажную гильзу, застукиваем несколько раз для уплотнения. Опыты проводились на атмосферном давлении и открытом воздухе.

Результаты и обсуждения

Из порошкообразных компонентов готовили образцы для сжигания на воздухе. Углерод измельчено в фарфоровой ступке рассеяно в ситах размером 200,100 мкм.

Анализ фракции проводилось с использованием проекционного микроскопа и полуавтоматического 24 канального счетного устройства, в котором размер частиц на экране микроскопа измеряется прозрачной линейки с набором кружок-шаблонов. В качестве препарата использовали либо всю фракцию, либо выборку, взятую квартованием.

Совокупную функцию распределение в диапазоне размеров от 1,2 мкм до максимального строили с помощью компьютерной программы «ССР», результаты обработки приведены на рисунке 1.

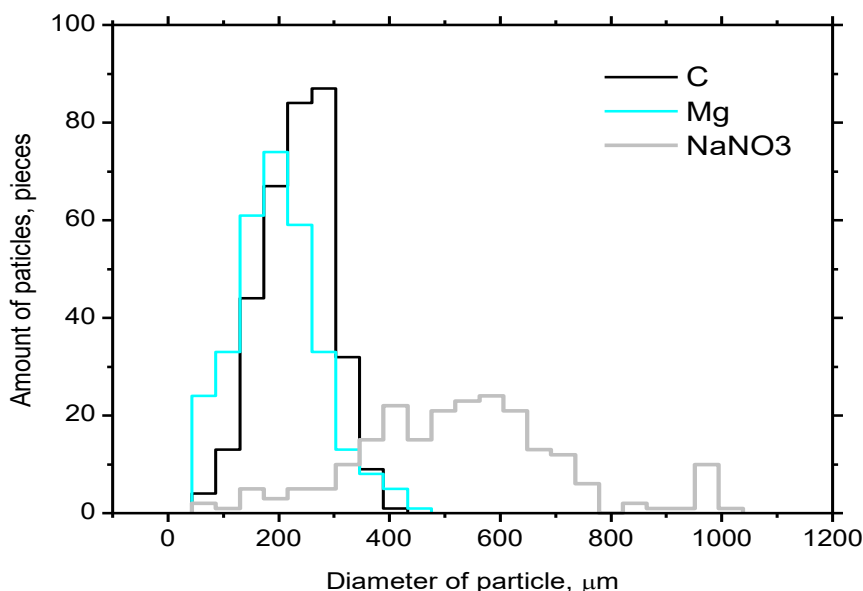


Рисунок 1 - Гистограмма распределения частиц по счету

Компоненты взвешивали на электронных весах «Сартогосм» МВ 210-А и перемешивали вручную в фарфоровой ступке. Соотношение окислителя и горючего во всех случаях было 80:20 по весу. 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 связки МПВТ-АСТ.

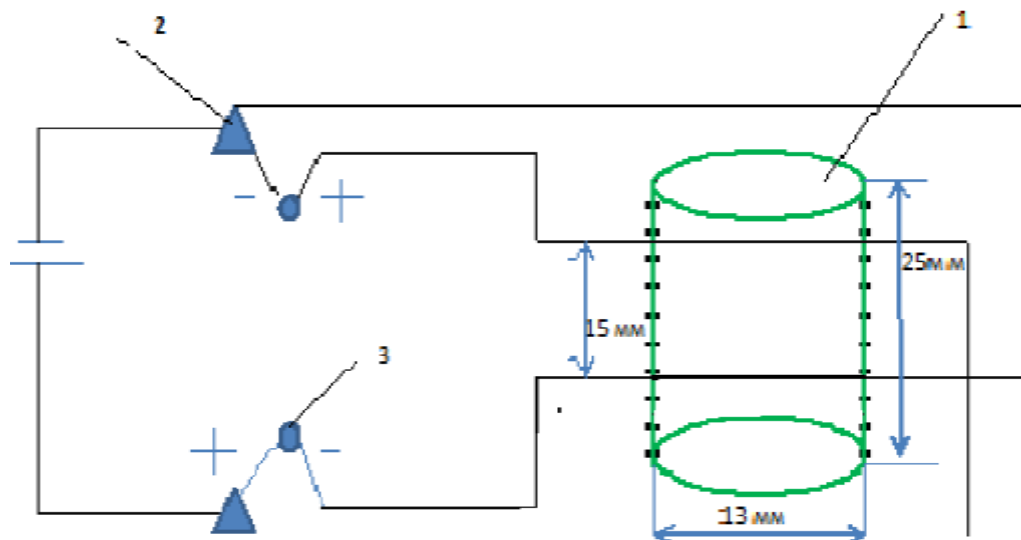
Пиротехническая смесь:

NaNO₃

60%

Mg (МПФ-3)	20%
C (углерод из противогаса)	20%

Для проведения эксперимента нарисована следующая схема:



1- Образец с бумажным оболочкам; 2 – Резистор; 3 - Светодиодные лампочки

Рисунок 2. Схема измерения скорости горения методом перегорающих проволочек

Для определения зависимости скорости горения от размера углерода были приготовлены разные дисперсные углероды, для этого применялись фарфоровая ступка и ситы размером 200, 100, 70. Результаты приведены в таблице 2.

Из порошкообразных компонентов готовили образцы для сжигания на воздухе. Компоненты взвешивали на электронных весах «Сартогосм» МВ 210-А и перемешивали вручную в фарфоровой ступке. Соотношение окислителя и горючего во всех случаях было 60:20:20 по весу. Первоначально были проведены эксперименты на воспламеняемость образцов на воздухе. Готовые смеси для сжигания помещали в бумажные гильзы с диаметром 13 мм и высотой 25 мм. Масса образца около 4,0 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 связки НТРВ (hydroxyl- terminated polybutadiene). Процесс горения регистрировался видеокамерой с частотой 300 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- Зависимость скорость горения от дисперсность углерода(60\20\20)

Размеры углерода, мкм	Скорость горения, мм/сек
Ниже 70	не горит
70-100	0,5-1
100-200	1-3
Выше 200	>10

Как видно из таблицы, с увеличением дисперсности возрастает скорость горение состава. Известно, что измельчение компонентов в значительной мере влияет на скорость горения. Чем меньше размер горючего компонента, тем больше скорость горения.

Выполненные исследования показали высокую эффективность применение перегорающих проволочек для измерение скорости горения газогенераторных составов на основе нитрата натрия. Выяснилось влияние дисперсность компонентов на скорости горения.

Заключение

1. Проведены термодинамические расчеты параметров горения для определения оптимального количества исходных компонентов. Установлено, что высокоэффективной работаспособность наблюдается в соотношениях исходных компонентов 60% - NaNO_3 , 20% - Mg, 20% - C.
2. Изучены методы определение скорости горения. Установлено, что сокорость горения составляет 3-5 мм/сек.
3. Определена дисперсность углерода, обеспечивающая послойное горение заряда, и это размеры в предалах 200-100 мкм.

Литературы

1. Н.А. Силин, Л. Я. Кашпоров, В. Д. Гладун, Л. Е. Шейнман, В. А. Ващенко, Е. С. Шахиджанов. Горение металлизированных гетерогенных конденсированных систем. –М.: Машиностроение, 1982г. – 56 С.
2. 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.
3. 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.
4. Корчагин М.А., Ляхов Н.З. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез механически активированных смесей // Химическая физика. – 2008. – Т.27, №1. – С.73-78.
5. Байсейтов Д.А., Корчагин М.А., Зарко В.Е., Сурадин Г.С, Тулепов М.И., Кискин А.Б. Влияние добавки диборида алюминия на характеристики горения и зажигания пиротехнического состава на основе нитрата аммония // IX международный симпозиум «Горения и плазмохимия», 15-17 сентября 2017, Алматы, Казахстан. – С. 15-18.

CREATION OF COATINGS BASED ON HYDROPHOBIC SOOT

Hamidreza Pourghazian Esfahani^{acd*}, Alireza Pourghazian Esfahani^{ab}, Gulim G. Kurmanbayeva^d, Assel N. Zhaksylykova^d, Aigerim R. Seitkazinova^d, Meruyert Nazhipkyzy^{cd}, Zulkhair A. Mansurov^{cd}

^a“TOO”POURGHAZIAN” (branch of Ranghe Tarake Tazene Asia), Number 14, Home 93V, Street Dostyk, 050051, Almaty, Republic of Kazakhstan

^b Sharif University of Technology, Tehran, Iran

^c The Institute of Combustion Problems, 172 Bogenbai Batyr Str., 050012, Almaty, Kazakhstan

^d Al-Farabi Kazakh National University, 71 al-Farabi Ave., 050040, Almaty, Kazakhstan

hamidreza.pourghazian@crackpaint.com

Abstract. This work presents the results of investigations of the influence of hydrophobic soot to the coating. Obtained soot particles was investigated by scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, Elemental analysis and etc.

1. Introduction

The development of hydrophobic and superhydrophobic materials has recently attracted a lot of attention due to the wide range of applications that these surfaces offer. Self-cleaning surfaces, anti-fouling materials, stain resistant textiles or antiicing coatings are just some examples that show the potential of these materials [1]. The results showed information's for production superhydrophobic coatings based on nano titanium dioxide, silica nano particles, nanotubes and polymers [2].

Soot is a material, which is made in a big quantity and mostly used to modify the properties of structural materials in the manufacture of elastomers, dyes, dry power sources, paint and coating, etc [3]. It was obtained soot particles during combustion of hydrocarbons. Thus, if fuel burns under specified conditions, it will be possible to get soot with special properties [3, 4]. In this work it was used ultrasonic wave mixer for dispersion of soot in the mixture of polyurethane and solvent 646.

2. Experimental

2.1 Materials

Polyurethane lacquer was applied for protection from mechanical and chemical impact of floors, walls, ceilings, products, etc. Solvent 646 is a mixture of toluene 50%, ethanol 15%, butanol 10%, butyl- or amyl acetate 10%, ethyl cellosolve 8%, acetone 7%. The hydrophobic soot was obtained by application electric field of 1 kV during combustion of the mixture of propane, butane, isobutene. The size of soot particles were 30-40 nanometers with the significant chain formation and tertiary structure, and the water contact angle (WCA) was larger than 146° [5]. Soot deposited on the surface of a stainless steel cylinder.

The produced soot was investigated by EDS. In Fig.1. shown EDS images of soot samples.

2.2 Preparation of coatings and dispersion of soot in the resin

Materials were mixed step-by-step. Initially polyurethane and solvent 646 were weighted and blended and then soot was mixed with slurry, then soot was rapidly dispersed to the liquid mixture by ultrasonic homogenizer under different conditions.

Table 1 presents 3 samples of coating composed of Polyurethane "Elakor-PU" lacquer (TU 2312-009-18891264-2009) resin, solvent 646, soot.

Table 1. Different samples under different conditions

Number of sample	Polyurethane, gr.	solvent 646, gr.	soot, gr.	Ultrasonic Power (25 Hz), Watt	Ultrasonic on time(second working)	Ultrasonic off time(second not working)	Min
Coating-1	5	30	1	600	2	1	5
Coating-2	5	30	2	600	3	1	15
Coating-3	4	40	3	600	5	0.5	30

Samples were prepared in different containers and then applied to the paper, tile, metal and wood.

It was used drop shape analyzer DSA25 KRÜSS GmbH for measurement of the water contact angle for surface. Three or four droplets of water were applied on the sample and then measured.

3. Results and discussion

3.1 Measurement of WCA by drop shape analyzer KRUSS

The water contact angle was measured on the tile and paper, wood, metal before and after hydrophobic coating. The obtained results are presented in the table below:

Table 2 presents the results on comparison of different coating formulations, WCA and soot concentrations.

Table 2. Comparison of different coating formulations, WCA and soot concentrations

Number	Polyurethane, gr	Solvent 646, gr	Soot, gr	Ultra sonic action, min	Soot concentration, %	Water contact angle on the tile, degree	Water contact angle on the paper, degree	Water contact angle on the wood, degree	Water contact angle on the metal, degree
Without any coating	0	0	0	0	0	47.8	98.6	40	29.9
Coating-1	5	30	1	5	2.7	93	115	105	100
Coating-2	5	30	2	15	5.4	137	136	130	128
Coating-3	4	40	3	30	6.3	141	142	136	135

3.2 Comparison of different coatings together with the CPVC

The critical pigment volume concentration (CPVC) Eq.(1) was used for formulating coatings [6]. CPVC is normal point for using a sufficient quantity of a binder for one volume of constant formulation of the paint and coating. Some properties of coating such as corrosion, glossy, abrasion changed in the CPVC (table 3) [6].

Pigment volume concentration (soot) * 100%

$$PVC = \frac{\text{Pigment volume concentration (soot)}}{\text{Pigment volume concentration (soot) + binder volume (polyurethane)}}$$

Table 3. Comparison of CPVC, WCA, soot concentration and thixotropic properties

Number	Soot, gr.	Binder polyurethane, gr.	PVC, %	Flocculation	Use of dispersing agent	Thixotropic properties	Settling	Liquid stability	Concentration of soot in the formulation, %	Water contact angle on the paper
Coating-1	1	5	16.6	No	No	No	yes	No	2.7	115°
Coating-2	2	5	28.5	No	No	yes	No	yes	5.4	136°
Coating-3	3	4	42.8	No	No	yes	No	yes	6.3	142°

Conclusions

If soot was added in big quantities to the coatings at the critical pigment volume concentration (CPVC) and if the amount of soot increases coating, then hydrophobicity in the dry film of the surface becomes higher. Initial polyurethane has good resistance to the acid and alkali material, good mechanical and physical property. Introducing the soot nanostructure into the mixture of polyurethane and 646 solvent, hydrophobic coating was obtained for different surfaces such as wood, metal, tile, and paper. Additionally, thixotropic properties in CPVC were determined by application of hydrophobic soot to the hydrophobic coating-2 and coating-3.

References

1. Corrosion science, corrosion protection by hydrophobic silica particle-polydimethylsiloxane composite coatings, Volume 99, October 2015, Lina, Ejenstam, Agne Swerin, Jinshan Pan, Per M.Claesson
2. Novel multifunctional coatings with photocatalytic and hydrophobic properties for the preservation of the stone building heritage Donato Colangiuli, Angela Calia, Nadia Bianco, Construction and Building Materials 93 (2015) 189–196
3. Nazhipkyzy M. Modern problems of processes burning, detonation, explosion: educational manual / M. Nazhipkyzy. – Almaty: Qazaq university, page 11(114), 2017, ISBN 978-601-04-2795-2
4. Mansurov Z.A. Soot formation / Z.A.Mansurov. – Almaty: Kazakh University, page 8(211), 2014, ISBN 978–601–247–502–9

X International Symposium
«THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF CARBON AND NANOENERGETIC MATERIALS»
X халықаралық симпозиумы
«ФИЗИКА ЖӘНЕ ХИМИЯ КӨМІРТЕКТІ ЖӘНЕ НАНОЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР»
X Международный Симпозиум
«ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ И НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ»

5. Zulkhair A. Mansurov, Ishwar K. Puri, Bakhytzhan T. Lesbayev, Gaukhar T. Smagulova, Nikolay G. Prihodko, Meruyert Nazhipkyzy, Talgat B. Seitov. Flame synthesis of superhydrophobic soot surfaces. Flame structure, 28 May, 2014.

6. W.K. Asbeck, M.V. Loo, Critical pigment volume relationships, Ind. Eng. Chem.41 (1949) 1470–1475.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕПЛАСТИКА

А. М. Ермаханова^{1,2*}, М. Б. Исмаилов^{1,2}, Нелюб В.А.³

¹«Национальный центр космических исследований и технологий», г. Алматы, Казахстан

²«Казахский национальный исследовательский технический Университет имени К. И. Сатпаева» г. Алматы, Казахстан

³«Московский государственный технический университет имени Н.Э.Баумана», г. Москва, Российская Федерация

a.yermakhanova@mail.ru*

Аннотация. Проведены исследования по влиянию углеродных нанотрубок на упруго-прочностные свойства углепластика. Введение первичных УНТ-1 в углепластик не дало упрочнения. При скорости деформации от 1 мм/мин до 20 мм/мин углепластика наблюдаются зоны упругой, упруго-пластической и псевдоупругой деформации. С увеличением скорости деформации 20 мм/мин однозонная псевдоупругая деформация характеризуется параметрами $\sigma_n = 425$ МПа, $\varepsilon_n = 2,3\%$, $E_{\text{эф}} = 19,3$ ГПа. Введение в углепластик УНТ-2-4 увеличило прочность на сжатие УНТ-2 – 6% УНТ-3 – 12%, УНТ-4 – 17%, модуля упругости на 13-20%.

Введение

В настоящее время углепластики (УГП) на основе эпоксидных смол (ЭС), находят широкое применение в различных отраслях промышленности, как авиация, ракетостроение, благодаря высоким физико-механическим характеристикам. На практике, прочность ЭС и УГП характеризуют пределом прочности σ_n , модулем упругости E , полной деформацией при разрушении ε_n [1,2]. Характерные диаграммы зависимости напряженно-деформированного состояния ЭС и УГП представлены на рисунке 1.

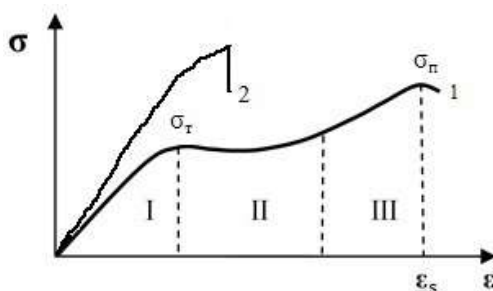


Рисунок 1 – Типичные зависимости напряженно-деформированного состояния эпоксидной смолы (1) и углепластика (2) при одноосном сжатии

Как видно из этого рисунка, кривая для ЭС имеет сложный характер на котором принято выделять зону упругой деформации (I) завершаемой пределом текучести σ_T , далее следует ниспадающий и горизонтальный участок (II) зоны пластической деформации, которая плавно переходит к восходящему участку зоны упрочнения (III) вплоть до предела прочности σ_n с разрушением образца [3,4]. Для случая УГП, кривая напряженно-деформированного состояния состоит из одной, близкой к упругой фазе, завершаемой разрушением образца.

Одним из методов упрочнения ЭС и УГП является их модификация путем введения углеродных нанотрубок (УНТ) [5]. УНТ могут вводиться как первичные, так и функционализированные, получаемые путем дополнительной их обработки с целью активации. Существует три основных метода функционализации УНТ, подразумевающий химическую прививку к поверхности нанотрубок функциональных групп [6]. Первый способ осуществляется путем обработки УНТ азотной кислотой, в результате которого их поверхности активируются привитыми карбоксильными группами COOH. Такие УНТ называют карбоксилированными. Вторым видом активации является обработка УНТ смесью кислот $H_2SO_4+HNO_3$. в результате поверхности углеродных нанотрубок покрываются привитыми карбоксильными COOH, карбонильными CO и гидроксильными группами OH [7, 8]. Такие УНТ условно можно назвать карбоксильно-гидроксилированными. Третьим видом функционализированных УНТ являются амидированные. Процесс их функционализации заключается во вторичной обработке карбоксилированных УНТ аммиаком, в ходе которого поверхности покрываются NH_2 группами [9]. Для удобства введем следующие обозначения для перечисленных видов УНТ: первичные – УНТ-1, карбоксилированные – УНТ-2, карбоксильно-гидроксилированные – УНТ-3, амидированные – УНТ-4.

Ранее в работе [10] исследовано влияние УНТ-1-4 на конечную прочность ЭС и УГП, а также их зависимость от скорости деформации. Очевидно, представляет интерес данные по влиянию УНТ на структуру напряженно-деформированного состояния, а также упругие характеристики ЭС и УГП. Однако, эти вопросы практически не исследованы.

Целью данного исследования является изучение влияния УНТ-1-4 на структуру напряженно-деформированного состояния и упругие свойства УГП.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В качестве ЭС использован эпоксидный компаунд «горячего отверждения» Этал Инжект-Т, состоящий из компонентов: А – эпоксидная смола, Б – отвердитель в массовом соотношении 100:49,9 [11]. Модифицирующими добавками являлись углеродные нанотрубки «Таунит-М» (ООО «Нанотехцентр», г.Тамбов) и их модификации: УНТ-1, УНТ-2, УНТ-3, УНТ-4. УНТ-1 синтезированы CVD-методом в реакторе с нагреваемой подложкой из пропан-бутановой смеси на катализаторе Co/Mo/Mg/Al. Нанотрубки состоят из 6-10 цилиндрических графеновых слоев, внешний диаметр от 8 до 15 нм, внутренний диаметр от 4 до 8 нм [12]. Армирующим компонентом служила углеткань KDK Sigratex [13]. Образцы изготавливали по методике [10]. Химический состав УГП представлен в таблице 1. Измерение механической прочности пластин УГП, а также с содержанием УНТ проводилась на сжатие на электромеханической испытательной машине Shimadzu AG-100 kNx и Zwick/Roell Z050 при скорости деформации 1 мм/мин согласно ASTM 6641/D6641 [14].

Результаты механических испытаний УГП приведены на рисунках 2-3 и в таблице 2.

На рисунке 2 приведены экспериментальные кривые напряженно-деформированного состояния образцов УГП № 1 и №13 при разных скоростях деформации. В таблице 2 приведенные экспериментальные данные и результаты расчета прочностных и упругих характеристик образцов №1-13 в зависимости от УНТ и скорости деформации.

На кривой УГП без добавок УНТ (а) четко видны три зоны, эти зоны не повторяют зоны деформации ЭС, однако, являются их отражением. Зона I УГП слабо выражена, наклон в зоне II меньше, чем в зоне III, что говорит о том, что в зоне II имеет место пластическая составляющая, но она не в такой мере выражена как в случае ЭС.

Таблица 1 – Химический состав экспериментальных образцов углепластика

Химический состав, %					
Образец №	УГП	УНТ-1	УНТ -2	УНТ -3	УНТ-4
1	100	-		-	-
2	99,95	0,05			
3	99,90	0,1			
4	99,85	0,15			
5	99,95		0,05		
6	99,90		0,1		
7	99,85		0,15		
8	99,95			0,05	
9	99,90			0,1	
10	99,85			0,15	
11	99,95				0,05
12	99,90				0,1
13	99,85				0,15

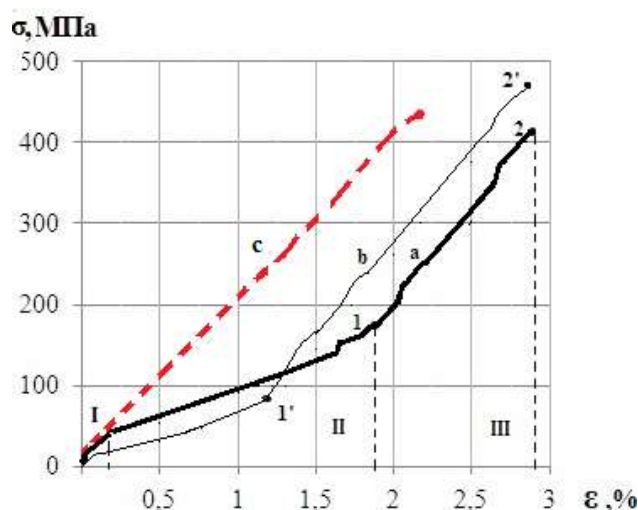


Рисунок 2 – Напряженно-деформированное состояние углепластика при скорости деформации 1 мм/мин: (а – образец №1; б – образец №13), при скорости деформации 20 мм/мин: (с – образец №1)

Зону I можно назвать упругой деформацией, зону II - упруго-пластической, зону III – псевдоупругой. Наибольшее отличие между кривыми напряженно-деформированного состояния образцов №1 и №13, для образцов №2-12 носят промежуточный характер. Кривая деформации УГП с УНТ-4 на рисунке 2б отличается от кривой УГП без добавок УНТ (рисунок 2а) тем, что сокращена упруго-пластическая зона II, путем перемещения зоны III влево. В отношении упругих свойств УГП, характеризуемых модулем упругости E, строго говоря, применимо только к зоне III. Одновременно с E целесообразно ввести так называемый эффективный модуль упругости E_{эф}, как среднее для всего процесса деформации УГП. Результаты упруго-прочностных свойств образцов №1-13 приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Упруго-прочностные свойства УГП (скорость деформации 1 мм/мин)

Образец №	Содержание, %	ε_1 , %	σ_1 , МПа	E_1 , ГПа	ε_p , %	σ_p , МПа	E_p , ГПа	$E_{эф}$, ГПа
14	-	1,8	183	10,3	2,9	410	14,1	20,6
15	0,05	-	180	-	-	410	-	-
16	0,1	-	181	-	-	409	-	-
17	0,15	-	181	-	-	409	-	-
18	0,05	1,2	144	12,0	2,6	417	16,0	19,5
19	0,1	1,2	144	12,0	2,6	421	16,1	19,7
20	0,15	1,2	145	12,1	2,6	426	16,3	20,4
21	0,05	1,2	144	12,0	2,6	420	16,2	19,7
22	0,1	1,2	144	12,0	2,6	429	16,5	20,3
23	0,15	1,2	144	12,0	2,7	455	16,8	19,4
24	0,05	1,2	144	12,0	2,6	425	16,3	20,0
25	0,1	1,2	145	12,1	2,8	466	16,6	20,1
26	0,15	1,2	145	12,0	2,8	476	17,0	19,4

Из представленных данных в таблице 2 видно, первичные УНТ-1 не оказывают влияния на прочность сжатия УГП. Эффективность влияния УНТ в качестве упрочняющего модификатора располагаются в возрастающем в ряд УНТ-2, УНТ-3, УНТ-4. Введение модифицированного УНТ дают упрочнение с 6% до 17%, модуля упругости E с 13% до 20%, модуль эффективности практически сохраняется в диапазоне 19,8 ГПа. Наибольший упрочняющий эффект применения УНТ получен на образце №13 УГП, содержащий 0,15% амидированных УНТ.

Рассмотрим влияние скорости деформации УГП на предел прочности, представленный на рисунке 3.

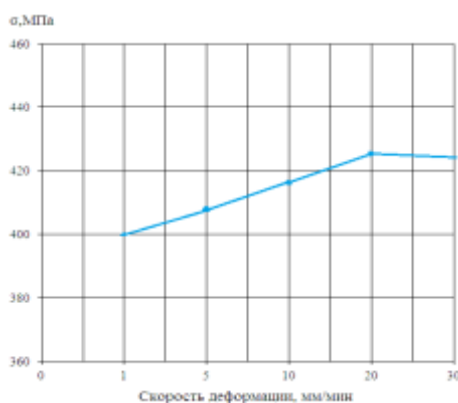


Рисунок 3 – Зависимость прочности углепластика от скорости деформации

Из вышеприведенного рисунка 2 видно, что кривая деформации УГП при 20 мм/мин (рисунок 2с) отличается от кривой деформации 1 мм/мин тем, что она состоит только из одной зоны псевдоупругой деформации и характеризуется величиной $E_{эф}$. Данный эффект согласуется с однозонной деформацией ЭС при скорости деформации 20 мм/мин. Модуль эффективности псевдоупругой деформации зоны III $E_{эф}$ составляет 20,6 ГПа при скорости 1 мм/мин, при скорости 20 мм/мин – $E_{эф}=E=19,3$ ГПа. Из рисунка 3 следует, что увеличение скорости деформации 20 мм/мин приводит к увеличению σ_p на 7 % с 401 МПа (1 мм/мин) до

425 МПа (20 мм/мин), с дальнейшим увеличением рост скорости деформации достигнутая величина $\sigma_{п}$ имеет тенденцию сохранения.

Выводы

При скоростях деформаций УГП до 20 мм/мин наблюдаются зоны упругой (слабовыражена), упруго-пластической и псевдоупругой деформации, которые являются отражением зон деформации ЭС. При скоростях деформации ≥ 20 мм/мин трехзонная структура переходит в однозонную псевдоупругой деформации с параметрами: $\sigma = 425$ МПа, $\varepsilon_T = 2,3\%$, $E = 19,3$ ГПа. Наибольший эффект упрочнения УГП дали амидированные УНТ-4, при их содержании 0,15% прочность возросла на 17%.

Литература

- 1 Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углерод содержащих наночастиц в связующих для композиционных материалов. Российские технологии – Москва – 2013 – №8 – С. 28-46
- 2 Donald R. Paul, Clive B. Bucknall. Polymer Blends: Formulation and performance. 2000 – V.2 – P.1224
- 3 Callister, D. William. Material science and engineering: an introduction – 7th edition, 2007 –с. 975
- 4 Jonathan N. Coleman, Umar Khan, Werner J. Blau, Yurii K. Gun'ko. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. Carbon – 2006 – Т.44№ 9 – С.1624- 1652.
- 5 Ismailov M.B., Yermakhanova A.M.. Carbon nanoparticles influence on mechanical properties of epoxide resin and carbon composite. Review.//Complex use of mineral resources – Almaty – 2016. – Т.4. –С.63-73
- 6 Дьячкова Т.П. Физико-химические основы функционализации и модифицирования углеродных наноматериалов: . Дис...канд.техн.наук: 02.00.04.// Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники» - Тамбов – 2016 –412 с.
- 7 Никулин С.М., Ташкинов А.А., Шавшуков В.Е., Рожков В.Е., Чесноков В.В., Паукштис Е.А. Разработка метода введения многослойных углеродных нанотрубок в эпоксидные полимеры для повышения прочности материала. //Композиты и наноструктуры – Москва – 2014 –Т.7.№1 – С.34-40
- 8 Темиргалиева Т.С., Нажипкызы М., Нургайын А., Рахметуллина А., Динистановна Б., Мансуров З.А. Синтез многостенных углеродных нанотрубок методом CVD и их функционализации.// Новости национальной академии науки Республики Казахстан – Алматы – 2017-Т.2.№422 – С.44-50
- 9 Дьячкова Т.П., Дружинина В.Н. Газофазное амидирование углеродных нанотрубок. Научный обзор. Технические науки – Тамбов – 2015 – №1 – С.172-182
- 10 Ismailov M.B., Yermakhanova A.M. About the mechanism of stress-strain state of epoxy resin by carbon nanotubes. 2017 International Conference on Energy Development and Environmental Protection (EDEP 2017). Shanghai – 2017 – с. 106-111
- 11 ТУ 2257-Инжект-18826195-12. [Электрон.ресурс] – URL(дата обращения 15.06.2018): <http://www.epital.ru/infu/t.html>
- 12 ТУ-2006, ООО2166-001-02069289. [Электрон.ресурс] – URL(дата обращения 15.06.2018): <http://nanotc.ru/productions/87-cnm-taunit>

X International Symposium
«THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF CARBON AND NANOENERGETIC MATERIALS»
X халықаралық симпозиумы
«ФИЗИКА ЖӘНЕ ХИМИЯ КӨМІРТЕКТІ ЖӘНЕ НАНОЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР»
X Международный Симпозиум
«ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ И НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ»

13 Sigratex KDK 8043/120. [Электрон.ресурс] – URL (дата обращения 15.06.2018):
<http://www.vitrofiber.com/data/archivo/SIGRATEx%20KDK%208043e.pdf>

14 ASTM International – Standard Test Method for Determining the Compressive Properties of Polymer Matrix Composites Laminates Using a Combined Loading Compression (CLC) Test Fixture, ASTM D 6641 / D 6641 M – 09. [Электрон.ресурс] – URL (дата обращения 15.06.2018):<https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D6641D6641M-09.htm>